

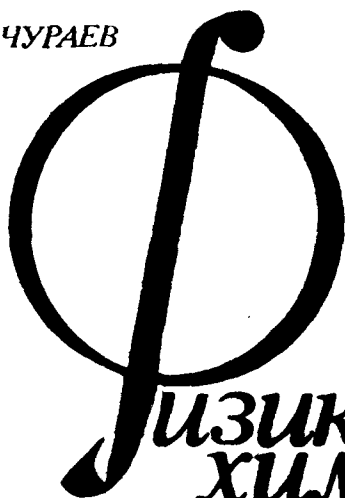
И.В. ЧУРАЕВ



# ИЗЫКО- ХИМИЯ

процессов  
массопереноса  
в пористых  
телах

Н.В. ЧУРАЕВ



# ФИЗИКО- ХИМИЯ

процессов  
массопереноса  
в пористых  
телах



МОСКВА  
«ХИМИЯ»  
1990

**Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах/Н. В. Чураев. — М.: Химия, 1990. — 272 с. ISBN 5-7245-0577-0**

Обсуждаются процессы массопереноса в пористых телах различной структуры и в модельных системах (пленках и капиллярах) на основе теории поверхностных сил. Особое внимание обращается на физико-химический механизм процессов массопереноса. Пористые тела рассматриваются как гетерогенные дисперсные системы, между частицами которых действуют молекулярные, электростатические, структурные и стерические силы.

В монографии систематизированы и обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований, проведенных как в нашей стране, так и за рубежом.

Для научных сотрудников, инженеров и техников, специализирующихся в области теоретических основ химической технологии, процессов и аппаратов, физической химии и технологии полимеров, строительных материалов, пищевых продуктов, почв и грунтов, горных пород и горючих ископаемых. Может служить пособием для преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов физико-химических и технологических специальностей.

Табл. 2. Ил. 146. Библиогр.: 324 назв.

**Научное издание**

**Чураев Николай Владимирович**

***Физикохимия***

***процессов массопереноса  
в пористых телах***

Редактор **Г. Н. Гостеева**

Художник **С. С. Водчиц**

Художественный редактор **Н. В. Носов**

Технический редактор **В. В. Лебедева**

Корректор **Н. А. Иванова**

ИБ № 2467

Сдано в набор 30.05.89. Подписано в печать 25.10.89. Т-16972. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. тип. № 2. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 17,0. Усл. кр.-отт. 17,0. Уч.-изд. л. 18,49. Тираж 2200 экз. Заказ 1150. Цена 3 р.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11 Госкомпечати СССР.  
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

Ч 1708000000-017  
050(01)-90 17-90

© Н. В. Чураев, 1990

ISBN 5-7245-0577-0

# Оглавление

	Предисловие	5
<b>1</b>	<b>Пористые тела как дисперсионные системы</b>	<b>7</b>
	1.1. Силы, действующие между частицами в пористом теле	7
	1.2. Модели пористых структур	19
	1.3. Методы определения структурных характеристик пористых тел	22
<b>2</b>	<b>Равновесие жидкостей в пористых телах</b>	<b>27</b>
	2.1. Адсорбционные слои	29
	2.2. Смачивающие пленки	31
	2.3. Равновесие менисков с пленками. Краевые углы	37
	2.4. Изотермы $W(\Delta\mu)$ для пористых тел	40
<b>3</b>	<b>Свойства жидкостей в тонких порах</b>	<b>49</b>
	3.1. Микроструктура тонких слоев жидкостей	49
	3.2. Вязкость	53
	3.3. Растворяющая способность	58
	3.4. Плотность	64
<b>4</b>	<b>Течение в заполненных жидкостью порах</b>	<b>66</b>
	4.1. Фильтрация	68
	4.2. Электроосмотическое течение	77
	4.3. Капиллярный осмос	88
	4.4. Обратный осмос	94
	4.5. Термоосмос	99
	4.6. Течение незамерзающей воды в пористых телах	105
<b>5</b>	<b>Пленочное течение</b>	<b>114</b>
	5.1. Гидродинамика смачивающих пленок	115
	5.2. Термокапиллярное течение пленок	122
	5.3. Термокристаллизационное течение пленок	128
	5.4. Течение пленок под действием градиента концентрации	131
	5.5. Пленочный электроосмос	132

<b>6</b>	<b>Течение пара в пористых телах</b>	<b>134</b>
	6.1. Свободномолекулярное, вязкое течение и переходный режим	135
	6.2. Диффузия пара через газ	143
	6.3. Диффузия пара в неоднородном электрическом поле	148
	6.4. Течение парогазовых смесей	151
<b>7</b>	<b>Совместный перенос жидкости и пара</b>	<b>157</b>
	7.1. Пленочное течение и диффузия пара	157
	7.2. Пленочное течение при испарении в атмосферу собственного пара	166
	7.3. Совместное течение пара, пленок и конденсата	171
	7.4. Испарение из сообщающихся капилляров	172
<b>8</b>	<b>Нестационарный массоперенос. Испарение, сушка</b>	<b>174</b>
	8.1. Испарение растворов электролита	174
	8.2. Испарение растворов полимера	178
	8.3. Влияние ПАВ на испарение воды из пористых тел	183
	8.4. Испарение в поле коронного разряда	187
	8.5. Исследование механизма внутреннего массообмена методом радиоактивного индикатора	189
	8.6. Удаление нелетучих жидкостей из пористых тел	192
	8.7. Скорость сушки	195
	8.8. Коэффициенты внутреннего массообмена	201
	8.9. Глубокая сушка	207
	8.10. Термовлагопроводность	211
<b>9</b>	<b>Структурно-механические свойства пористых тел</b>	<b>215</b>
	9.1. Усадка периодической коллоидной структуры	217
	9.2. Экспериментальные исследования механизма усадки при сушке	223
<b>10</b>	<b>Смачивание и капиллярная пропитка</b>	<b>226</b>
	10.1. Краевые углы	227
	10.2. Гистерезис краевого угла	234
	10.3. Динамические краевые углы	238
	10.4. Капиллярное поднятие и впитывание	245
	10.5. Ускорение капиллярной пропитки гидрофобных пористых тел добавками ПАВ	257
	<b>Заключение</b>	<b>262</b>
	<b>Библиографический список</b>	<b>263</b>

## *Предисловие*

Современная техника и химическая технология используют пористые тела разнообразной структуры и состава как естественного, так и искусственного происхождения. При этом возникают задачи адекватного описания свойств пористых тел и протекающих в них процессов массообмена, таких как испарение, сушка, смачивание и капиллярная пропитка, фильтрация и капиллярная конденсация.

В отличие от используемого обычно подхода, переносящего на процессы в пористых телах приемы и методы теории тепло- и массообмена, развитые для сплошных сред, явления переноса будут здесь рассмотрены с других позиций, а именно на основе представлений о гетерогенном, дисперсном состоянии пористых тел, которое и является ответственным за специфику и механизм массообменных процессов. Этот подход базируется на физико-химическом и микрогидродинамическом анализе процессов переноса газов, жидкостей и их паров в поровом пространстве. Действующее здесь поле поверхностных сил не только изменяет свойства флюида, но и влияет на кинетику массообменных процессов. В свою очередь, зависимость сил, действующих между частицами пористого тела, от состояния флюида приводит к тому, что в ходе процессов переноса может меняться пористая структура. Типичным примером этого могут служить известные явления набухания и усадки, а иногда и потери прочности пористых тел, их разрушение. Явления массообмена и структурообразования взаимосвязаны, поскольку обусловлены единой физической причиной — дисперсностью частиц и полем поверхностных сил, формирующих определенную структуру пористого тела в зависимости от внешних условий. Особенности этой структуры — размеры и форма пор, способ их сообщения друг с другом — регулируют распределение флюида в поровом пространстве и ход массообменных процессов.

В монографии последовательно рассматриваются особенности структуры пористых тел, равновесие и свойства жидкостей в пористых телах. Затем обсуждаются различные механизмы массообмена: течение жидкостей в порах и пленках, диффузия газов, совместный перенос жидкости и пара, конвективная диффузия в растворах, структурообразование, капиллярные явления и смачивание. Приводятся примеры применения полученных решений к анализу различных технологических процессов.

В работе систематизированы и обобщены результаты исследований, проведенных при участии автора совместно с рядом научных коллективов: Калининским политехническим институтом, Московским институтом химического машиностроения, Московским текстильным институтом, Агрофизическим институтом ВАСХНИЛ, Московским технологическим институтом пищевой промышленности. Основная часть модельных экспериментов и расчетов проведена в лаборатории тонких слоев жидкостей Института физической химии АН СССР.

Автор выражает глубокую благодарность за постоянное внимание и помощь члену-корреспонденту АН СССР Б. В. Дерягину, а также своим сотрудникам К. Айткулиеву, С. С. Бареру, В. В. Березкину, И. Г. Ершовой, Г. Ф. Ершовой, А. П. Ершову, П. П. Золотареву, З. М. Зорину, И. Н. Карповичу, О. А. Киселевой, И. Н. Корнильеву, А. В. Новиковой, Е. Н. Прозорову, Я. И. Рабиновичу, И. П. Сергеевой, В. Д. Соболеву и В. М. Старову, без активного и заинтересованного участия которых эти работы не могли бы быть выполнены.

# 1 | ПОРИСТЫЕ ТЕЛА КАК ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Пористые тела — один из видов дисперсных систем, изучаемых физической химией коллоидно-поверхностных явлений и физико-химической механикой. К пористым телам относятся такие дисперсные системы, где имеются достаточно плотные контакты между частицами твердой фазы, обеспечивающие сохранение формы тела. Существуют относительно легко деформируемые, несвязные пористые тела, например пасты или порошки. Здесь раздробленной (дисперсионной) фазой являются твердые частицы, а непрерывной фазой (дисперсной средой) — жидкость или газ. Более прочные структуры возникают при плотных контактах частиц, вплоть до их срастания и образования непрерывной твердой дисперсионной среды. Промежутки между частицами твердой фазы — поры — частично или полностью заполнены жидкостью. Прочность пористого тела, особенности его структуры, размеры пор во многом зависят от сил, действующих между частицами.

Современное состояние теории поверхностных сил и их экспериментальных исследований изложено в известной монографии [1]. Здесь будут затронуты лишь отдельные положения и выводы теории поверхностных сил, важные для понимания особенностей процессов массообмена в пористых телах.

## *1.1. Силы, действующие между частицами в пористом теле*

Взаимодействие частиц, приводящее к образованию структуры пористого тела, определяется поверхностными силами. Эти силы являются дальнедействующими, в отличие от сил химической связи, радиус действия которых сравним с атомными размерами. Дальнедействие поверхностных сил связано с полями электростатической и электромагнитной природы, создаваемыми поверхностными зарядами и осциллирующими атомными или молекулярными диполями. Действие этих физических полей ощутимо на расстоянии от поверхности до  $10^{-5}$  см, а иногда и более, превосходя на много порядков радиус действия сил химической связи.

Рассмотрим вначале взаимодействие двух частиц в форме пластин в жидкой дисперсионной среде (рис. 1.1), считая при этом площадь пластин настолько большой, что краевыми эффек-

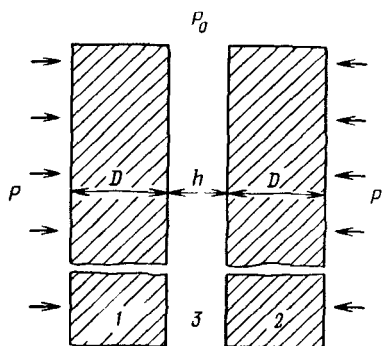


Рис. 1.1. Взаимодействие частиц 1 и 2 через плоскую прослойку 3

тами можно пренебречь. Если к тому же толщина пластин  $D$  много больше толщины жидкой прослойки  $h$ , то силы взаимодействия можно свести к взаимодействию двух полубесконечных тел 1 и 2 через прослойку среды 3.

Когда пластины сближаются на расстояние, меньшее радиуса действия поверхностных сил, для

удержания пластин в состоянии покоя необходимо приложить силу, создающую на внешней поверхности пластин давление  $P$ , большее (при отталкивании пластин) или меньшее (при их притяжении) давления  $P_0$  в окружающей объемной жидкости. Разность давлений  $P - P_0$  определяет расклинивающее давление прослойки  $\Pi$ , зависящее от ее толщины  $h$ . Функция  $\Pi(h)$  называется изотермой расклинивающего давления. Она содержит полную информацию о поле поверхностных сил, действующих в данной системе. Расклинивающее давление положительно ( $\Pi > 0$ ), если пластины отталкиваются, и отрицательно ( $\Pi < 0$ ), если пластины притягиваются. Представление о расклинивающем давлении тонких слоев как их основной термодинамической характеристике было введено Б. В. Дерягиным.

Рассмотрим различные виды поверхностных сил и, соответственно, различные компоненты расклинивающего давления тонких прослоек газа или жидкости. Как известно, между отдельными атомами и молекулами действуют силы, связанные с наличием дипольных моментов (индукционное и ориентационное взаимодействие), в том числе осциллирующих квантовых диполей (дисперсионное взаимодействие). При взаимодействии конденсированных сред проявляется лишь последний эффект, суммирующий взаимодействие большого числа молекул. Силы молекулярного притяжения макроскопических тел являются результатом проявления сил дисперсионного межатомного взаимодействия. Индукционное и ориентационное взаимодействие играет меньшую роль в силу обычно неупорядоченного распределения диполей в объемных фазах.

Молекулярное притяжение пластин проявляется при таком их сближении, когда происходит перекрытие флуктуационных электромагнитных полей, существующих вблизи каждой из поверхностей раздела и экспоненциально спадающих по мере удаления от них. Переменные электромагнитные поля создаются движением электронов в атомах, представляющих собою квантовые осцилляторы.

Макроскопическая теория дисперсионных сил, развитие которой связано с именем Е. М. Лифшица [2], приводит при

$h \leq 10$  нм к следующему выражению для молекулярной составляющей расклинивающего давления [3]:

$$P_m(h) = -\frac{\hbar}{8\pi^2 h^3} \int_0^\infty \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} d\xi = -\frac{A_{132}}{6\pi h^3}, \quad (1.1)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка, деленная на  $2\pi$ ;  $\epsilon(i\xi)$  — частотные зависимости диэлектрической проницаемости среды, берущиеся на мнимой оси частот  $i\xi$ . Индексы 1, 2 и 3 относятся к пластинкам 1 и 2 и прослойке 3, соответственно.

Силы молекулярного притяжения пластин убывают с ростом расстояния менее резко (как  $1/h^3$ ), чем силы дисперсионного притяжения отдельных молекул, пропорциональные  $1/r^7$ , что объясняется коллективностью эффекта взаимодействия одновременно многих молекул, составляющих конденсированные тела.

Уравнение (1.1) связывает молекулярные силы со спектральными свойствами взаимодействующих тел, выраженными функциями  $\epsilon(i\xi)$ . Такая связь обусловлена тем, что флуктуационное электромагнитное поле создается виртуальными фотонами с энергиями, близкими к разностям энергетических уровней атомов и молекул, ответственных также и за спектральные свойства взаимодействующих тел. Основной вклад в значение константы молекулярных сил  $A_{132}$  вносят частоты, относящиеся к оптическому и УФ-частям спектра, т. е. к электронным переходам в атоме. Результаты расчетов констант  $A_{132}$  для ряда практически важных случаев приводятся в табл. 1.1. Для разных металлов и разных полимеров значения констант (при взаимодействии одинаковых пластин) различаются не очень сильно. Приведенные в таблице данные относятся к золоту и полистиролу. Для железа и меди значения  $A_{132}$  примерно вдвое ниже. Для менее полярного, чем полистирол, тефлона значения константы на 35% ниже, а для более полярного нейлона — на 60% выше.

Как видно из табл. 1.1, в симметричном случае (для одинаковых тел 1 и 2) силы притяжения особенно велики в том случае, когда тела разделяет прослойка газа. Это объясняется тем, что в этом случае  $\epsilon_3$  принимает минимальное значение, равное 1.

Таблица 1.1. Значения констант  $A_{132}$ , рассчитанные по уравнению (1.1)

Взаимодействующие тела*	$A_{132} \cdot 10^{20}$ , Дж	Взаимодействующие тела*	$A_{132} \cdot 10^{20}$ , Дж
М — воздух — М	40	К — вода — К	1,4
М — вода — М	26	П — воздух — П	6,4
М — воздух — К	18	П — вода — П	0,9
М — П — М	17	М — вода — воздух	—11
М — вода — П	3,2	К — вода — воздух	—1,1
М — вода — К	2,7	П — вода — воздух	—0,97
К — воздух — К	7,9		

\* М — металлы, К — кварц, П — полимерные материалы и неполярные жидкости.

Наличие жидкой прослойки между одинаковыми телами заметно ослабляет молекулярное притяжение. В симметричном случае значения  $A_{131}$  всегда положительны, что отвечает силам притяжения. В несимметричном случае, когда тела 1 и 2 различны и при этом одно из них менее полярно, чем прослойка 3, константа  $A_{132}$  становится, как видно из уравнения (1-1), отрицательной. Необходимым условием этого служат неравенства  $\epsilon_1 < \epsilon_3$  или  $\epsilon_2 < \epsilon_3$  (в области частот, дающих наибольший вклад в величину интеграла). В качестве характеристики полярности среды можно в первом приближении использовать значения показателя преломления  $n \approx \sqrt{\epsilon}$ , характеризующие значения  $\epsilon(i\xi)$  в оптической области частот  $\xi$ .

Для прослоек толщиной  $h > 10$  нм следует дополнительно учитывать эффект электромагнитного запаздывания межмолекулярного взаимодействия, связанный с конечностью скорости распространения информации о состоянии осциллирующих квантовых диполей. В предельном случае больших толщин прослоек ( $h \geq 30 \div 40$  нм) молекулярные силы начинают убывать с ростом  $h$  более резко:

$$\Pi_m(h) = -B/h^4, \quad (1.2)$$

где  $B$  — константа полностью запаздывающих дисперсионных сил.

Для диэлектриков значения  $B$  определяются статическими (при  $\xi \rightarrow 0$ ) значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ :

$$B = \frac{3\hbar c}{16\pi^2 \sqrt{\epsilon_{03}}} \frac{(\epsilon_{01} - \epsilon_{03})(\epsilon_{02} - \epsilon_{03})}{(\epsilon_{01} + \epsilon_{03})(\epsilon_{02} + \epsilon_{03})}, \quad (1.3)$$

где  $c$  — скорость света.

Для переходной области толщин прослоек (от 10 до 30—40 нм) можно использовать приближенное решение [4]. В случае одинаковых тел 1 и 2

$$\Pi_m(h) = -\frac{A_{131}}{6\pi h^3} \left\{ 1 - \frac{(1 + bl)}{[1 + (bc/2h)]^3} \right\}, \quad (1.4)$$

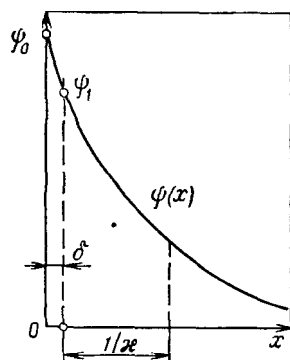
где  $c$  — скорость света;  $b = 6,5 \cdot 10^{-17}$  с/рад;  $l = 3,3 \cdot 10^{15}$  рад/с — для водных прослоек. Здесь  $A_{131}$  — значение константы по уравнению (1.1).

Для одинаковых пластин конечной толщины  $D$  (соизмеримой с  $h$ ), что может иметь место в пористых телах, сложенных из пластинчатых частиц (глины), силы молекулярного притяжения ослабевают в результате уменьшения числа участвующих во взаимодействии молекул. Соответствующие расчеты приводят к следующему выражению для молекулярной составляющей расклинивающего давления:

$$\Pi_m(h) = -\frac{A_{131}}{6\pi h^3} \left[ 1 - \frac{2}{(1+a)^3} + \frac{1}{(1+2a)^3} \right], \quad (1.5)$$

где  $a = D/h$ .

Рис. 1.2. Распределение потенциала  $\psi(x)$  вблизи плоской заряженной поверхности



Как видно из этого уравнения, например, при  $a=1$  удельная сила притяжения снижается на 20 %, а при  $a=0,5$  — примерно вдвое.

Силы молекулярного притяжения изменяются и при наличии на поверхности частиц заполненных адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ), оксидных пленок или пленочных покрытий толщиной  $\delta$ . Образование менее полярных, чем вещество частицы, поверхностных слоев уменьшает силы молекулярного притяжения. Напротив, например, металлизация поверхности частиц диэлектрика увеличивает их молекулярное притяжение. При  $h \leq \delta$  пластины взаимодействуют так, как если бы они целиком состояли из вещества покрытия или адсорбционного слоя. Например, адслои ПАВ ( $\delta=1 \div 3$  нм) резко уменьшают силы притяжения металлов на малых расстояниях. В случае диэлектриков экранирующий эффект ПАВ проявляется менее резко [5]. Наличие разрыхленных и пропитанных жидкостью поверхностных слоев также уменьшает силы молекулярного притяжения частиц.

Если поверхности тел 1 и 2, погруженных в жидкую среду, заряжены, то они взаимодействуют также и за счет электростатических сил [1, 6]. Силы электростатического взаимодействия зависят от величины и знака потенциалов поверхностей частиц  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Причиной заряжения поверхностей является адсорбция из раствора ионов преимущественно одного знака или диссоциация поверхностных ионогенных групп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_3$  и др.). Расчеты поверхностного заряда  $\sigma$  основываются на применении к ионным системам уравнения адсорбции Ленгмюра [7]. Теоретические методы не позволяют, однако, достаточно полно учесть сложный характер взаимодействия ионов с реальными поверхностями. Поэтому чаще для определения заряда и потенциала поверхностей используют экспериментальные методы: измерения электрофоретической подвижности частиц, потенциометрическое титрование суспензий и золей. В случае пористых тел измеряют скорость электроосмоса или потенциал течения.

Распределение потенциала  $\psi(x)$  в двойном электрическом слое (ДЭС) вблизи одиночной заряженной поверхности показано на рис. 1.2. Здесь  $\psi_0$  характеризует собственный заряд поверхности, а  $\psi_1$  — потенциал слоя Штерна, состоящего из адсорбированных ионов. Толщина слоя Штерна  $\delta$  близка к размеру гидратированных ионов. За пределами адсорбционного слоя

ионов потенциал убывает по экспоненциальному закону

$$\psi(x) = \psi_1 \exp(-\kappa x). \quad (1.6)$$

Потенциал  $\psi_1$  создается поверхностным зарядом на единицу площади

$$\sigma_1 = \epsilon_0 \kappa \psi_1 / 4\pi. \quad (1.7)$$

Здесь  $1/\kappa$  — дебаевский радиус экранирования, характеризующий расстояние от стенки, на котором потенциал снижается в  $e$  раз. Значения  $\kappa$  зависят от статической диэлектрической проницаемости жидкой среды  $\epsilon_0$  и концентрации ионов в растворе  $C$ . Для симметричного электролита

$$\frac{1}{\kappa} = \left( \frac{\epsilon_0 R T}{8 \pi z^2 F^2 C} \right)^{1/2}, \quad (1.8)$$

где  $F$  — число Фарадея;  $R$  — газовая постоянная;  $z$  — валентность ионов;  $T$  — температура;  $C$  — концентрация, моль/см<sup>3</sup>.

Из (1.8) и (1.6) следует, что дальное действие поля поверхностных зарядов растет при уменьшении концентрации электролита и повышении  $\epsilon_0$ . Так, в водных растворах 1-1-электролита (например, NaCl) значения  $1/\kappa$  при  $C = 10^{-8}$  моль/см<sup>3</sup> (или  $10^{-5}$  моль/л) достигают 0,1 мкм. В концентрированных растворах электролита электрическое поле поверхности проникает в дисперсионную среду на значительно меньшее расстояние. Так, при концентрации  $10^{-1}$  моль/л дебаевский радиус не превосходит нескольких диаметров молекул.

Перекрытие ДЭС при утончении прослойки между телами приводит в случае одинаковых потенциалов поверхностей ( $\psi = \psi_1 = \psi_2$ ) к появлению сил отталкивания — положительной электростатической составляющей расклинивающего давления  $\Pi_e > 0$ . Для бинарного симметричного электролита  $z_+ = z_- = z$ , и при слабом перекрытии ДЭС, т. е. при  $\kappa h > 1$ , может быть получено аналитическое выражение для  $\Pi_e$  [6]:

$$\Pi_e(h) = 64 C R T \gamma^2 \exp(-\kappa h), \quad (1.9)$$

где  $\gamma = t h (z F \psi / 4 R T)$ .

При высоких  $\psi$  (более 100 мВ)  $\gamma \rightarrow 1$  и значения  $\Pi_e$  становятся не зависящими от величины потенциала поверхности.

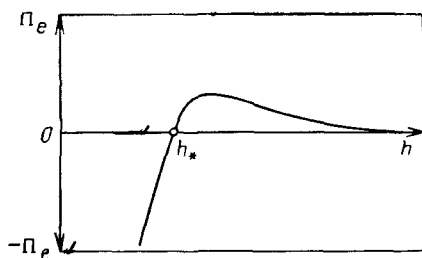
При малых потенциалах поверхности, когда значения тангенса можно считать равными его аргументу, выражение (1.9) преобразуется к следующему виду:

$$\Pi_e(h) = \frac{\epsilon_0 \kappa^2 \psi^2}{2\pi} \exp(-\kappa h). \quad (1.10)$$

В этом случае значения  $\Pi_e$  квадратично зависят от потенциала поверхностей.

С повышением концентрации электролита снижается электростатическое отталкивание вследствие более сильного влияния на  $\Pi_e$  изменений  $\kappa h$  в показателе экспоненты.

Рис. 1.3. Смена знака электростатической составляющей расклинивающего давления при неравных по величине, но одинаковых по знаку потенциалах поверхностей прослойки



При сильном перекрытии ДЭС, когда  $\kappa h < 1$ , и высоких потенциалах поверхности изменения электростатических сил следуют степенному закону

$$\Pi_e(h) = \frac{\pi \epsilon_0}{2h^2} \left( \frac{RT}{zF} \right)^2. \quad (1.11)$$

Более сложные случаи неодинаковых потенциалов изучены в теории гетерокоагуляции Б. В. Дерягина [8]. Когда потенциалы поверхности частиц различны по знаку (например,  $\psi_1 > 0$ , а  $\psi_2 < 0$ ), что возможно при формировании пористого тела из смеси различных по природе частиц, электростатические силы вызывают на всех расстояниях  $h$  только притяжение поверхностей (здесь  $\Pi_e < 0$ ). Так, в приближении малых одинаковых потенциалов ( $\psi_1 = -\psi_2$ ) для  $\kappa h > 1$

$$\Pi_e(h) = -4RTC \left( \frac{zF\psi}{RT} \right)^2 \exp(-\kappa h). \quad (1.12)$$

Случай, когда потенциалы поверхности частиц одинаковы по знаку, но различны по величине, приводит к более сложной зависимости  $\Pi_e$  от толщины прослойки (рис. 1.3). При большой толщине прослойки частицы отталкиваются, а при малой — начинают притягиваться. При этом смена знака расклинивающего давления происходит при толщине прослойки, равной

$$h_* = (1/\kappa) \ln(\psi_1/\psi_2). \quad (1.13)$$

Значения  $h_*$ , как видно из этого выражения, тем больше, чем сильнее отличаются потенциалы взаимодействующих поверхностей и чем ниже концентрация электролита, определяющая значения  $\kappa$ . Так, для 1-1-электролита ( $z=1$ ) при потенциалах поверхностей  $\psi_1=100$  мВ и  $\psi_2=50$  мВ значение  $h_*=0,7/\kappa$ , что составит около 70 нм при  $10^{-5}$  моль/л и всего 0,7 нм при  $C=0,1$  моль/л.

В силу того, что энергия адсорбции ионов  $U$  как правило велика ( $U \gg kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана), электростатические силы слабо зависят от температуры. Так же малочувствительны к изменениям температуры и молекулярные силы, зависящие от движения электронов в атомах, не прекращающегося в силу квантовых эффектов и при  $T=0$ . Температурночувствительной является третья разновидность поверхностных

сил — структурная составляющая расклинивающего давления [9, 10]. Возникновение этих сил связано с изменениями структуры жидкости в прослойке при ее утончении. Исследования микроструктуры жидкостей методами Монте-Карло и молекулярной динамики показали, что граничные слои жидкостей, т. е. слои, прилегающие к поверхности твердого тела, имеют структуру, отличающуюся плотностью, подвижностью и ориентацией молекул, энергией и числом межмолекулярных связей от состояния тех же жидкостей в объеме, вдали от поверхности. Для простых жидкостей эти изменения ограничены несколькими слоями молекул. Для полярных жидкостей, где дополнительно проявляется диполь-дипольное взаимодействие, этот эффект может быть выражен сильнее. Наибольшей протяженности достигают структурно-измененные граничные слои в случае жидкостей с еще более сильными межмолекулярными водородными связями, примером которых является вода. Сеть направленных водородных связей увеличивает длину корреляции ориентационной упорядоченности, приобретаемой при контакте воды с гидрофильными твердыми поверхностями.

Структурные силы в сильной степени зависят от лиофильности подложки, ее сродства с жидкой фазой. Так, в случае воды эффективная толщина структурно-измененных граничных слоев растет по мере повышения гидрофильности подложки, достигая нескольких десятков ангстремов.

Перекрытие одиночных граничных слоев, принадлежащих сближающимся поверхностям, приводит — для лиофильных поверхностей — к силам структурного отталкивания, а в случае лиофобных — к их притяжению. Это связано с различной структурой жидкостей вблизи лиофильных и лиофобных подложек. В первом случае плотность жидкостей в тонкой прослойке повышена, а во втором — понижена по сравнению с объемом. Отличиями в структуре граничных слоев воды вблизи поверхностей различной степени гидрофильности объясняется различие знаков структурных сил. При промежуточной гидрофильности возможна ситуация, когда граничные слои мало отличаются по своим свойствам от объемной воды. В этом случае нет и эффекта структурных сил: взаимодействие между частицами ограничивается здесь молекулярными и электростатическими силами.

Зависимость структурной составляющей расклинивающего давления от толщины прослойки может быть представлена уравнением [10]

$$P_s(h) = K_s \exp(-h/l), \quad (1.14)$$

где  $K_s$  и  $l$  — некоторые константы, значения которых для ряда систем приводятся в табл. 1.2.

Значения  $K_s$  характеризуют величину силы при  $h \rightarrow 0$ , а значения  $l$  — длину корреляции структурной упорядоченности.

Как видно из табл. 1.2, для водных растворов значения  $K_s$  положительны ( $P_s > 0$ ) в случае гидрофильных поверхностей и

Таблица 1.2. Экспериментальные значения параметров  $K_s$  и  $l$ 

Система*	$K_s$ , Н/м <sup>2</sup>	$l$ , нм
Кварц — водный раствор KCl ( $10^{-4}$ )	$10^6$	1,0
Кварц — водный раствор KCl ( $10^{-3}$ )	$8 \cdot 10^5$	1,0
Слюда — водный раствор $KNO_3$ ( $10^{-2}$ — $10^{-4}$ )	$10^7$	1,0
Слюда — водный раствор NaCl ( $5 \cdot 10^{-4}$ )	$1,4 \cdot 10^7$	0,9
Слюда — водный раствор NaCl ( $5 \cdot 10^{-3}$ )	$3 \cdot 10^6$	0,9
Монтмориллонит — водный раствор NaCl ( $10^{-4}$ )	$2 \cdot 10^6$	2,2
Гидрофобизованная слюда — вода	$-2 \cdot 10^7$	1,0

\* В скобках — концентрация раствора в моль/л.

отрицательны — в случае гидрофобных. Значения  $K_s$  зависят также от концентрации электролита, уменьшаясь при ее повышении. Это объясняется действием на структуру воды электрического поля ионов, приближающего структуру граничного слоя к структуре объемного раствора. К аналогичному эффекту приводит и повышение температуры, ослабляющее сетку водородных связей и уменьшающее дальное действие гидрофильной поверхности. При температуре выше 65—70 °C структурные силы в воде обычно не проявляются.

В том случае, когда поверхность частиц покрыта адсорбционным слоем ПАВ или полимера, перекрытие таких слоев при сближении ведет к появлению еще одной составляющей расклинивающего давления — стерической. Для заполненных монослоев ПАВ при этом часто используется простая модель их взаимной непроницаемости, т. е. стерического ограничения возможности сближения частиц. Для более рыхлых и менее однородных адсорбционных слоев полимеров зависимость сил отталкивания от толщины прослойки близка к экспоненциальной. Силы сопротивления, возникающие при перекрытии и деформировании таких слоев, могут превосходить другие составляющие поверхностных сил. При контакте периферийных частей адсорбционных слоев полимера они взаимодействуют упруго. Значения модуля упругости при  $h=50$ —100 нм составляют  $10^6$ — $10^7$  Н/м<sup>2</sup>.

Результирующий эффект действия всех составляющих поверхностных сил называют суммарной изотермой расклинивающего давления прослойки  $\Pi(h)$ . В первом приближении их действие можно считать аддитивным:  $\Pi(h) = \sum \Pi_i(h)$ . Типичный пример суммарной изотермы показан кривой 1 на рис. 1.4. Штриховые кривые  $\Pi_m$  и  $\Pi_e$  изображают качественный ход двух составляющих расклинивающего давления — молекулярной и электростатической. В области больших расстояний между частицами преобладает обычно действие сил молекулярного притяжения: здесь  $\Pi < 0$ , и частицы стремятся сблизиться. При дальнейшем уменьшении толщины прослойки экспоненциально

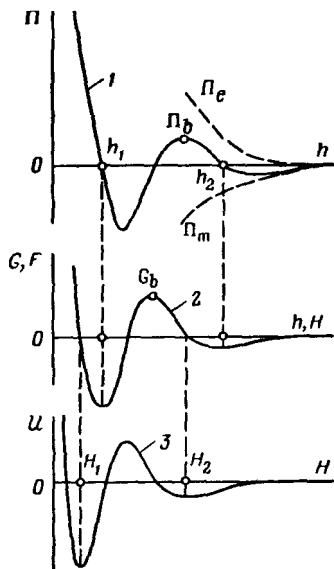


Рис. 1.4. Качественный вид изотерм расклинивающего давления  $\Pi(h)$  и свободной энергии  $G(h)$  плоских прослоек (1 и 2), а также изотерм сил взаимодействия сферических частиц  $F(H)$  и энергии их взаимодействия  $U(H)$  (2 и 3)

нарастающие силы электростатического отталкивания начинают превосходить силы молекулярного притяжения. Это приводит при  $h = h_2$  к смене знака  $\Pi$  и возникновению силового барьера  $\Pi_b$ . При еще меньшей толщине прослоек снова начинают преобладать молекулярные силы, более резко нарастающие в этой области толщины. В результате силы отталкивания сменяются силами притяжения. Однако при  $h < h_1$  возникают короткодействующие силы отталкивания. В случае

гидрофильных поверхностей они связаны с действием структурных сил. При меньшей гидрофильности поверхности или в случае неполярных жидкостей отталкивание связано с преодолением барьера, обусловленного удалением более прочно связанных с поверхностью нескольких слоев молекул. Наконец, в случае лиофобных поверхностей их контакт может быть «сухим». Здесь отталкивание частиц при непосредственном контакте вызвано борновскими силами — обратимым упругим отталкиванием электронных оболочек поверхностных атомов. Если перекрытие электронных оболочек ведет к образованию химической связи, то возможно необратимое срастание частиц с образованием кристаллизационных контактов. В ряде случаев, в связи с высоким вязким сопротивлением тонких прослоек их утончению, для установления равновесных расстояний  $h_1$ , отвечающих силовым кривым на рис. 1.4, может потребоваться значительное время.

Равновесные расстояния между частицами в пористом теле отвечают минимуму свободной энергии системы. Изменение удельной (на единицу площади поверхности) свободной энергии двух плоских частиц равно работе их сближения (в изобарно-изотермическом процессе) из бесконечности до данной толщины прослойки  $h$ :

$$G(h) = \int_h^{\infty} \Pi(h) dh \quad (1.15)$$

Потенциальная кривая  $G(h)$ , отвечающая приведенной на рис. 1.4 изотерме  $\Pi(h)$ , показана ниже на том же рисунке кривой 2. Обычно она имеет два минимума: дальний (при  $h = h_2$ ), отвечающий фиксации частиц на относительно больших расстоя-

ниях, порядка нескольких нанометров, и ближний, более глубокий, — когда значения  $h=h_1$  могут составлять всего несколько слоев молекул. Первое состояние, в силу более высоких значений  $G$ , является метастабильным: частицы могут самопроизвольно переходить в более устойчивое состояние, отвечающее более глубокой потенциальной яме. Скорость этого перехода зависит от высоты потенциального барьера  $G_b$ , разделяющего области минимумов, и тепловой энергии частиц  $kT$ . Переход может быть ускорен при действии внешней силы.

Флуктуация энергии частиц делает возможным и обратный процесс их переброски в дальнюю яму, однако это требует преодоления еще более высокого барьера. В результате каждой определенной температуры и потенциальной кривой отвечает некоторое кинетическое равновесие между степенью заселенности ближней и дальней потенциальных ям. Такие процессы протекают в коллоидных растворах, где частицы имеют возможность свободного передвижения — броунируют. В пористых телах, где термическая подвижность частиц ограничена, сильно замедлена и кинетика обмена между двумя возможными состояниями. Пористые тела, формируемые, например, при высушивании дисперсий, наследуют обычно структуру, приобретаемую в ходе удаления жидкости. Образующаяся структура зависит от сил взаимодействия частиц друг с другом, заданных изотермой  $\Pi(h)$ , и скорости удаления дисперсионной среды, скорости взаимного перемещения частиц. При седиментационном формировании осадка в жидкой среде рыхлые пористые структуры образуются при сильном взаимодействии (притяжении) частиц. Осадок в этом случае образован оседающими агрегатами. Более плотные осадки формируются при слабом взаимодействии, не мешающем силам гравитации или другим инерционным силам плотно упаковывать частицы. Таким образом, потенциальные кривые  $G(h)$  определяют будущую структуру пористого тела, степень ее дефектности и отклонение от идеальной плотной упаковки, отвечающей минимуму свободной энергии всей системы, т. е. реализации максимально возможного числа контактов в ближней потенциальной яме.

В том случае, когда пористые тела получают растворением включений или дефектных участков в сплошном твердом теле (например, пористые стекла, ядерные фильтры) или спеканием отдельных частиц, роль поверхностных сил сводится к развитию внутренних напряжений в жестком каркасе пористого тела. Действующее в тонких порах расклинивающее давление уравновешивается упругой реакцией скелета. В порах, заполненных воздухом, действуют в основном силы молекулярного притяжения, что создает напряжение растяжения в стенках, разделяющих соседние поры. При заполнении пор жидкостью и образовании поверхностного заряда возникают силы электростатического отталкивания. Происходящая при этом смена знака напряжений может вести к локальным разрушениям наименее прочных уча-

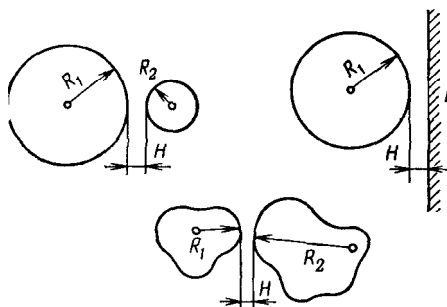


Рис. 1.5. К расчету сил взаимодействия неплоских частиц

заполнении пор жидкостью напряжения в скелете создаются также капиллярными силами. Прочностные свойства пористых тел определяются одновременным проявлением поверхностных и капиллярных сил (см. гл. 9).

Рассмотренная выше модель плоских частиц и прослоек (см. рис. 1.1) является упрощением, которое не всегда выполняется на практике. Более реалистичным является неплоский контакт, например контакт двух сферических частиц. Для перехода к этому случаю применимо приближение Дерягина [11], справедливое, когда радиус кривизны поверхности частиц много больше радиуса действия поверхностных сил. Для сферических частиц разных радиусов  $R_1$  и  $R_2$  сила их взаимодействия  $F$  выражается через удельную свободную энергию взаимодействия плоских поверхностей:

$$F(H) = \frac{2\pi R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} G(h), \quad (1.16)$$

где  $H$  — кратчайшее расстояние между поверхностями частиц (рис. 1.5). Для одинаковых частиц  $F(H) = \pi R_0 G(h)$ .

Расчеты показывают, что, например, в случае молекулярных сил уравнение (1.16) применимо при  $H \leq R_0/100$ , а для электростатических сил — при  $\kappa R_0 \geq 10$ . Так, при  $\kappa = 10^6 \text{ см}^{-1}$ , что отвечает концентрации 1-1-электролита  $10^{-5}$  моль/л, уравнение (1.16) применимо для частиц с  $R_0 \geq 0,1$  мкм.

Так как значения  $F(H)$  отличаются от  $G(h)$  только постоянным множителем, вид функции  $F(H)$  совпадает с  $G(h)$  (кривая 2 на рис. 1.4). Сила взаимодействия частиц  $F$  при этом тем больше, чем больше радиус частиц. Для характеристики равновесных расстояний между сферическими частицами используется потенциальная кривая  $U(H)$  (кривая 3 на рис. 1.4), определяемая аналогичным образом как

$$U(H) = \int_H^\infty F(H) dH. \quad (1.17)$$

Ее отличие от потенциальной кривой для плоских прослоек (кривая 2 на рис. 1.4) состоит в том, что минимумы свободной

энергии при  $H_1$  и  $H_2$  сдвинуты в область меньших расстояний между частицами и их глубина зависит от радиусов частиц.

Равновесие частиц в дальней потенциальной яме отвечает несвязному, относительно легко деформируемому пористому телу. Прочность структуры резко возрастает при фиксации частиц в ближней потенциальной яме. Полная энергия связи частицы в пористом теле определяется числом ее контактов с соседними частицами. По Ребиндеру, прочность структуры равна [12]

$$P_c = \chi p_1, \quad (1.18)$$

где  $\chi$  — число контактов на единицу площади сдвига;  $p_1$  — прочность единичного контакта.

Значение  $p_1$  для сферических частиц определяется разностью значений  $F$  в точках максимума и ближнего минимума силовой кривой  $F(H)$ .

В случае частиц неправильной формы сила  $F$  может быть рассчитана по уравнению (1.17), где  $R_1$  и  $R_2$  — локальные значения радиусов кривизны в точке контакта (см. рис. 1.5). Когда один из радиусов равен бесконечности (контакт сфера — плоскость), коэффициент при  $G(h)$  в уравнении (1.17) равен  $2\pi R_1$ . Отсюда следует, что в пористых телах более выгодно образование контактов острие — плоскость или плоскость — плоскость, а не контактов острие — острие.

Конкретный вид потенциальных кривых  $G(h)$  и  $U(H)$  зависит от вклада в суммарную изотерму различных составляющих расклинивающего давления. Так, для незаряженных частиц (когда  $P_e = 0$ ) вся потенциальная кривая при  $h > h_1$  лежит в области  $G < 0$  и имеет один ближний минимум. Когда частицы сильно заряжены, может исчезать дальний минимум и расти высота потенциального барьера, препятствующего плотному контакту частиц.

Для изменения силы связей между частицами и управления структурой пористого тела используются различные добавки к дисперсионной среде, изменяющие заряд или гидрофильность поверхности частиц. Такими добавками могут служить соли, кислоты и щелочи, ПАВ и полиэлектролиты, растворимые полимеры.

## 1.2. Модели пористых структур

Детальное описание структурных особенностей пористого тела очень сложно и трудоемко. Впрочем, такая полная информация, даже если бы она могла быть получена, является излишней. Для описания кинетики массообменных процессов достаточно некоторых осредненных параметров структуры. Дело в том, что линейные размеры пористого тела, за редким исключением, много больше средних размеров пор. Поэтому на пути своего движения в пористом теле жидкости или газы многократно проходят через повторяющиеся участки микроструктуры — отдель-

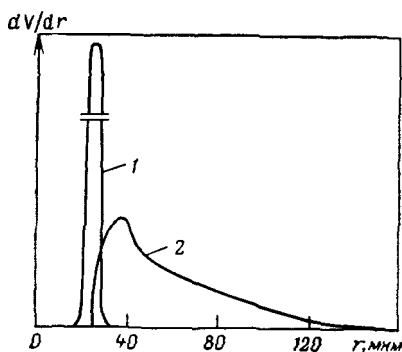
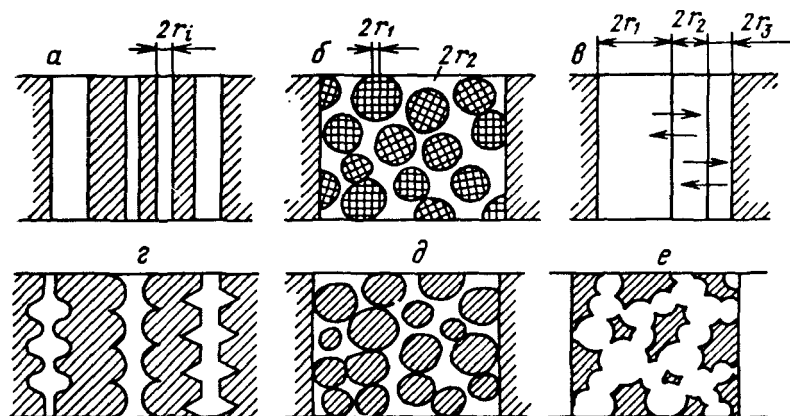


Рис. 1.6. Распределение пор по размерам в кварцевом песке, полученное из фильтрационных опытов (1) и из данных о капиллярном удерживании (2)

Рис. 1.7. Различные модели (а—е) структуры пористых тел



ные расширения или сужения поровых каналов. В результате для характеристики интегрального эффекта, который и является предметом изучения, можно ограничиться использованием эффективных, осредненных размеров пор.

Описывая массообменные процессы в реальных системах, последние заменяют обычно некоторой более простой моделью, составленной, например, из сетки капилляров эквивалентного размера или из упаковок сферических частиц. При этом для описания разных свойств пористого тела оказываются важными разные характерные особенности геометрии порового пространства. Так, если фильтрационные свойства образцов характеризуются осредненными по путям фильтрации размерами пор, то за капиллярное удерживание жидкости ответственной конфигурация участков порового пространства в местах контакта частиц, а также способ сообщения расширений и сужений сети пор.

На рис. 1.6 в качестве примера показаны распределения объема  $V$  по размерам пор для одного и того же образца песка (фракция 0,1—0,25 мм), полученные из фильтрационных опытов

(кривая 1) и из кривых капиллярного удерживания (кривая 2). Расчеты сделаны в рамках одной и той же модели порового пространства — набора цилиндрических капилляров различного радиуса  $r$ . Как видно из рис. 1.6, распределение фильтрационных пор является узким, отражая эффект осреднения пор по пути фильтрации (длина образца 25 см). Распределение радиусов кривизны капиллярных менисков значительно более широкое. Оно отражает специфику контактов между частицами. При этом максимальный размер пор приближается к размеру зерен песка (такого порядка могут быть дефекты структуры), а минимальный отвечает фильтрационным порам.

В случае достаточно однородных систем фильтрационные явления в пористых телах удобно рассматривать на основе капиллярных моделей (рис. 1.7). Одной из наиболее часто применяемых является структура, составленная из прямых непересекающихся капилляров (щелевых или цилиндрических), поперечные размеры которых характеризуются либо функцией распределения  $F(r)$ , либо некоторым средним значением  $r_e$  (рис. 1.7, а). В тех случаях, когда пористое тело резко неоднородно, используют несколько характерных размеров капилляров. Примером бипористых структур являются упаковки, составленные из пористых частиц (рис. 1.7, б). Здесь вводятся два характерных средних диаметра пор: внутри частиц и в промежутках между ними. Другим вариантом неоднородных пористых структур является модель, составленная из двух капилляров разного размера, сообщающихся друг с другом по всей длине. Это позволяет учесть массообмен между двумя системами пор внутри образца. (рис. 1.7, в).

Для характеристики удерживания жидкости в пористом теле и ее равновесия при неполном насыщении удобнее использовать модели, в которых подчеркивается наличие расширений и сужений. Простейшими из них являются модели четочных пор (рис. 1.7, г) и модель, составленная из твердых сферических частиц, расположенных хаотически или в определенном порядке в объеме пористого тела (рис. 1.7, д). В ряде случаев используются и «обратные» модели, в которых полые сферы, расположенные случайным образом и могущие пересекаться, образуют систему пор, а промежутки между ними заняты твердой фазой (рис. 1.7, е).

Применение машинной техники позволяет в настоящее время работать со значительно более сложными моделями случайных упаковок шаров, стержней и частиц другой формы [13]. Другим направлением компьютерного моделирования является применение решеточных моделей и моделей ветвящихся пор с использованием теории случайных процессов и теории перколяции [14]. В ряде случаев применение таких, значительно более сложных моделей оправданно: например, при решении задач, связанных с вытеснением одного флюида другим из пористой среды (ртутная порометрия, пористые электроды, извлечение

остаточной нефти). При обсуждении физико-химических механизмов процесса массопереноса, чему посвящена эта книга, можно ограничиться более простыми моделями пористых тел.

### *1.3. Методы определения структурных характеристик пористых тел*

Методы определения параметров пористой структуры основываются на тех или иных модельных представлениях. При этом обычно используют простые модели капиллярного типа.

Наиболее распространены методы, основанные на получении изотерм адсорбции и капиллярной конденсации [15, 16]. Поскольку в качестве адсорбата применяются инертные газы (азот, аргон), взаимодействующие со всеми твердыми телами только за счет дисперсионных сил, изотермы зависят в основном от особенностей пористой структуры образцов, что создает хорошую основу для сравнительных экспериментов. Абсолютные же, количественные оценки менее надежны, так как получаемые размеры пор предполагают некоторую заданную их форму.

Чаще используется модель цилиндрических пор, хорошо смачиваемых адсорбатом. Тогда радиус поры  $r$  связан с относительным давлением пара адсорбата  $p/p_s$  уравнением Кельвина:

$$r = \frac{2\sigma v_m \cos \theta}{RT} \ln \frac{p_s}{p}, \quad (1.19)$$

где  $\sigma$  и  $v_m$  — поверхностное натяжение конденсата и его молярный объем;  $\theta$  — краевой угол.

Распределение пор по размерам получают из изотерм десорбции капиллярного конденсата  $V(p/p_s)$ , находя по уравнению (1.19) интервалы значений радиусов  $\Delta r$ , отвечающих изменению объема конденсата на  $\Delta V$  при понижении давления пара на  $\Delta(p/p_s)$ . Возникающие при применении уравнения (1.19) трудности связаны с неизвестностью и неопределенностью значений краевого угла в тонких порах, где перекрываются поля поверхностных сил, и с необходимостью учета конечной толщины адсорбционных пленок. Использование стандартной адсорбционной аппаратуры способствовало широкому распространению этого метода структурного анализа.

Другим вариантом того же метода является отсасывание капиллярно-удерживаемой жидкости из пор путем приведения пористого тела в контакт с эталонным, для которого зависимость массосодержания  $W$  от капиллярного давления  $p_k$  известна. В состоянии равновесия исследуемого тела с эталонным давлением  $P_k$  в них одинаковы. Каждому интервалу изменения  $\Delta P_k$ , происходящего в результате подсушивания эталонного тела, отвечает определенное изменение объема капиллярной жидкости в исследуемом пористом теле  $\Delta V$ , приходящееся на интервал

радиусов пор  $\Delta r$ . Значения  $r$  определяются из уравнения Лапласа

$$r = 2\sigma \cos \theta / P_k. \quad (1.20)$$

Отличие метода от десорбционного состоит лишь в том, что здесь задаются изменения давления и, следовательно, химического потенциала молекул не в фазе пара, а в фазе жидкости. Для проведения массовых измерений этим методом также разработана удобная серия приборов [17].

Для исследования пористой структуры тонких (например, пленочных) материалов применяется метод вытеснения жидкости из полностью пропитанного ею образца газом или другой несмешивающейся жидкостью. Постепенно повышая давление  $P$  вытесняющего флюида, регистрируют при некотором давлении  $P_1$  его первый прорыв по сети наиболее широких пор, где капиллярное давление  $P_k = P_1$ . Принимая ту или иную модель пор, по уравнению Лапласа находят  $r_{\max} = 2\sigma / P_1$ , где  $\sigma$  — поверхностное или межфазное натяжение. При дальнейшем росте  $P$  происходит вытеснение из все более тонких пор, пока при некотором давлении  $P_2$  вытеснение не завершится полностью. Это давление отвечает минимальным размерам сквозных пор в образце  $r_{\min} = 2\sigma / P_2$ . Анализируя зависимость объема  $V$  проходящего через образец флюида от приложенного давления  $V(P)$ , можно получить функцию распределения пор по размерам [18]. Для легкодеформируемых образцов используют вытесняющие жидкости с низким межфазным натяжением (например, изобутанол — вода;  $\sigma_{12} = 1,7$  мН/м). Одним из вариантов этого метода, применимого для прочных пористых тел, является хорошо известный метод ртутной порометрии.

Для определения сквозных, фильтрационных пор в тонкопористых образцах хорошие результаты дает сочетание адсорбционного метода с фильтрационным [19], когда предварительно заполняющая все поры жидкость постепенно десорбируется в окружающую среду, где поддерживается постепенно уменьшающееся давление пара  $p/p_s$ . Наличие освободившихся сквозных пор определяется по изменению скорости фильтрации через образец инертного газа. На рис. 1.8 показана схема установки. Исследуемое пористое тело 1 разделяет объемы А и Б стеклянной разъемной камеры, термостатируемой при температуре  $T_1$ . Предварительно камера откачивается вакуумным насосом при перекрытых кранах 2, 3 и 4 и открытых кранах 5 и 6. После этого краны 5 и 6 закрывают и происходит напуск паров адсорбата через краны 3 и 4. Определенное одинаковое относительное давление пара в объемах А и Б создается поддержанием жидкости в ампулах 7 при температуре  $T_2 < T_1$ . Степень заполнения пор адсорбатом определяется путем нестационарной фильтрации азота, который подается через кран 2 в камеру А. Убывающая во времени разность давления газа регистрируется манометром 8. Измерения ведут при значениях от  $p/p_s = 0$ , когда поры сво-

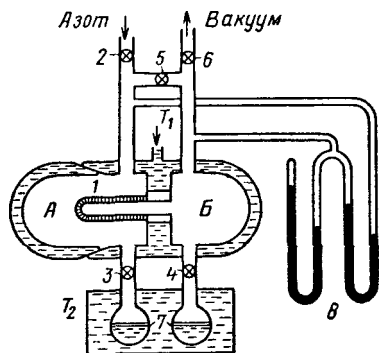


Рис. 1.8. Схема установки для нахождения распределения пор по размерам адсорбционно-фильтрационным методом. Пояснения см. в тексте

бодны от адсорбата, до такого значения  $p_0/p_s$ , когда прекращается фильтрация азота, что отвечает полному перекрытию адсорбатом всех фильтрационных пор. Так, для паров воды значению  $p_0/p_s = 0,98$  отвечает кельвиновский радиус пор  $r = 50$  нм. Этим методом, в частности, было пока-

зано, что в мембранах из пористого стекла основная доля сквозных пор приходится на значения  $r < 3$  нм.

Широко применяются методы, основанные на адсорбционных измерениях удельной поверхности  $S$  (см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>) сухих пористых тел [15, 16, 20], а также методы фильтрации разреженного газа [21, 22]. По значениям  $S$  и пористости образцов  $n$  можно затем определить средний радиус фильтрационных пор  $r_c = n/S$ .

Одной из удачных разработок является серийно выпускаемый прибор для измерения удельной поверхности порошков методом квазистационарной фильтрации газа [22]. Порошки стандартно упаковываются в стеклянной кювете с помощью вибрации. Разреженный газ фильтруется из объема  $V_1$  в объем  $V_2$  под действием меняющегося во времени  $t$  перепада давления  $\Delta p(t)$ , являющегося измеряемой величиной. В кнудсеновском режиме отношение

$$b = \ln [\Delta p(t)/\Delta p_0],$$

где  $\Delta p_0$  — перепад давления при  $t=0$  является постоянной величиной. Величина удельной поверхности (в см<sup>2</sup>/г) определяется из уравнения

$$S = K_0 n^2 F_0^2 t / (bM), \quad (1.21)$$

где  $K_0 = -4,3 \cdot 10^4 [(1/V_1) + (1/V_2)]$ , см/с;  $n$  — пористость;  $F_0$  — площадь сечения образца;  $M$  — навеска порошка, г.

Измеряемая этим методом удельная поверхность отвечает внешней поверхности частиц порошка, что позволяет путем сравнения с адсорбционными данными определять отдельно внешнюю и внутреннюю поверхность частиц, если последние содержат внутренние поры.

Нижний предел размеров пор определяется очевидно дискретной молекулярной структурой вещества. Пустоты молекулярных размеров нельзя считать порами — они являются частью структуры реальных сплошных сред — твердых тел и жидкостей. Однако переход от дефектов молекулярной структуры твердого тела к порам не является резким, в ряде случаев они трудно различимы. Известно, что несколько слоев молекул уже облада-

ют свойствами конденсированной фазы [23]. По этому признаку можно отнести к порам пустоты с характерным линейным размером более 0,5—0,7 нм. Примерно такую же нижнюю границу устанавливают и адсорбционные измерения. Для пор с радиусами менее 1,5 нм, в которых происходит сильное перекрытие полей поверхностных сил, становится неприменимым представление об удельной поверхности и ее послойном заполнении адсорбтом. Сорбционные процессы рассматриваются в этом случае как объемное заполнение микропор [16], что характерно, например, для цеолитов.

Для пористых тел, необратимо меняющих свою структуру при удалении жидкости, данные о пористой структуре можно получить из измерений скоростей фильтрации жидкости. Используя модель цилиндрических капилляров одинакового радиуса  $r$ , можно связать значения  $r$  с коэффициентом фильтрации  $K$  (моль/см) в уравнении Дарси (см. уравнение 4.3):

$$r = (8Kv_m/n)^{1/2}, \quad (1.22)$$

где  $v_m$  — молярный объем жидкости;  $n$  — пористость образца.

Уравнение (1.22) определяет эквивалентный радиус пор модели, дающий ту же среднюю скорость течения жидкости в капилляре, что и в порах образца. Однако при этом трудно бывает точно определить ту часть порового пространства, которая участвует в фильтрационном процессе. Активная пористость  $m$  может заметно отличаться от полной пористости  $n$ , учитывающей также и застойные области. Для приближения измеряемых значений  $r$  к реальным в уравнении (1.22) вместо  $n$  следует использовать значения  $m$ . Расчеты по полной пористости ведут к заниженным значениям средних размеров пор.

Средняя скорость течения жидкости в порах  $v_p = v/m$  может быть измерена в другом эксперименте, когда кроме измерения скорости фильтрации  $v$  наблюдают одновременно за прохождением через систему пор меченых частиц (молекул). Вводимая в поток метка должна перемещаться с той же скоростью, что и жидкость, и не адсорбироваться поверхностью пор. Для тел с достаточно широкими порами ( $\kappa h \gg 1$ ), когда ДЭС не перекрываются, хорошие результаты дает применение меченых ионов, знак заряда которых совпадает со знаком заряда поверхности пор, что исключает адсорбцию. Чаще всего используется радиоактивная метка [24], вводимая в очень малой концентрации, что не меняет свойства системы пористое тело — жидкость.

Метка вводится в фильтрационный поток, где ее концентрация поддерживается постоянной и равной  $C_0$ . Вытекающий фильтрат анализируется на содержание метки. В результате получают зависимости концентрации метки в фильтрате  $C$  от времени  $t$  после начала фильтрации меченого раствора. Выходные кривые для двух различных пористых тел  $C(t)$  представлены на рис. 1.9. Эксперименты проведены с двумя типами меток:

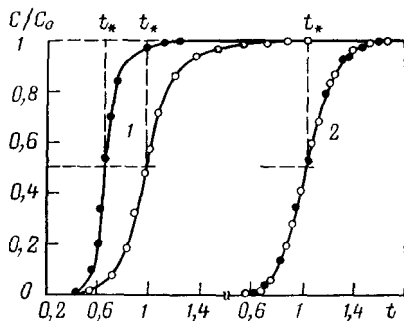


Рис. 1.9. Изменение концентрации ( $C$ ) вытекающего радиоактивного индикатора во времени ( $t = V/V_0$ ):

1 — образцы, сложенные из частиц силикагеля АСМ-20 (0,2—0,4 мм); 2 — обрезки (5 мм) стеклянных нитей диаметром 0,25 мм. Черные кружки —  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ; светлые кружки — НТО

ионной ( $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ ) и молекулярной (НТО), где  $T$  — радиоактивный изотоп водорода тритий. Отличия в прохождении меток наблюдаются только в случае бидористой

структуры — упаковки из измельченных гранул силикагеля (кривая 1). В силу зарядовых эффектов анионы  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  не проникают в тонкие поры, пронизывающие частицы силикагеля, и движутся только по системе крупных каналов между частицами. В отличие от этого меченые молекулы воды НТО способны проникать и в тонкие поры. Поэтому время, необходимое для полной замены жидкости в порах на меченую, здесь намного выше. Окончанию вытеснения отвечает, очевидно, время достижения в фильтрате концентрации  $C_0$  или относительной концентрации  $C/C_0 = 1$ . На рис. 1.9 по оси абсцисс отложено безразмерное время  $t = V/V_0$ , где  $V$  — объем фильтрата и  $V_0$  — объем жидкости в образце.

Среднее время прохождения метки через пористое тело определяется временем  $t_*$  достижения в фильтрате концентрации  $C = 0,5 C_0$ . Для упаковки стеклянных нитей (кривая 2) время  $t_*$  отвечает скорости течения  $v_p = L/t_*$ , равной  $v_p = v/n$ , где  $L$  — длина образца,  $v$  — измеренная скорость фильтрации и  $n = 0,912$  — полная пористость образца. Это означает, что в этом случае активная пористость была равна полной  $n = m$  и, следовательно, застойные зоны отсутствовали. Соответствующие средние значения фильтрационных радиусов пор могут быть найдены по уравнению (1.22).

Для пористых тел с тупиковыми порами по величине  $t_*$  можно определить величину активной пористости из уравнения  $m = vt_*/L$ . Так как для измельченного силикагеля (кривая 1) значения  $t_*$  для ионной метки, не входящей в тонкие поры, меньше, чем для молекулярной метки, активная пористость  $m$ , отвечающая в данном случае межзеренным промежуткам, меньше полной пористости  $n$ , включающей также и объем тонких пор. Расчеты приводят к значениям  $m = 0,482$  и  $n = 0,715$ . Доля занятого тонкими порами объема  $f = 1 - (m/n) = 0,326$ , найденная индикаторным методом, совпадает с независимо измеренной пористостью частиц силикагеля.

Для модели одинаковых цилиндрических пор фронт вытеснения должен был бы быть ступенчатым, так как размытие фронта за счет молекулярной диффузии при обычно имеющих место

скоростях фильтрации мало. Поэтому экспериментально наблюдаемое размытие фронта вытеснения (см. рис. 1.9) отражает распределение скоростей движения метки, связанное с неоднородностью порового пространства. Неоднородность структуры может быть охарактеризована линейными размерами (в направлении течения) элементарного микрообъема  $\lambda$ , еще сохраняющего все структурные особенности пористого тела. Параметр  $\lambda$  определяется значением производной  $(dC/dt)_*$  при  $t=t_*$ :

$$\lambda = L/4\pi(dC/dt)_*^2. \quad (1.23)$$

Для зернистых материалов значения  $\lambda$  одного порядка со средними размерами частиц. Так, для однородного песка  $\lambda \approx (1,5 \div 2)d$ , где  $d$  — средний диаметр частиц песка. При более широком распределении частиц по размерам или для частиц анизометрической формы величина отношения  $\lambda/d$  растет, отражая бóльшую неоднородность порового пространства. Так, для упаковки стеклянных нитей диаметром  $d=0,25$  мм и длиной 5 мм отношение  $\lambda/d$  составляет уже около 7. При толщине образца  $L \gg \lambda$  фильтрационные пути осредняются и средний фильтрационный радиус пор является статистически достоверной характеристикой структуры пористого тела. Напротив, при  $L \sim \lambda$  модель одинаковых фильтрационных каналов становится неприменимой.

Напомним в заключение этого раздела, что выбранный метод характеристики структуры пористого тела должен быть согласован с задачами исследований и должен выяснять те особенности структуры, которые играют определяющую роль в данных условиях.

## 2 | РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЕЙ В ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

Распределение жидкости в поровом пространстве в состоянии равновесия с окружающей средой зависит как от особенностей структуры пористого тела, так и от внешних условий. Общим условием равновесия является равенство изменений химических потенциалов  $\Delta\mu$  (Дж/моль) молекул в фазе жидкости и пара по сравнению со стандартным состоянием объемной жидкости при той же температуре  $T$ :

$$\Delta\mu = -v_m\Delta P = RT \ln \left( \frac{p_s - \Delta p}{p_s} \right) = RT \ln \frac{p}{p_s}. \quad (2.1)$$

Здесь  $\Delta P$  — понижение давления в жидкости, находящейся в пористом теле;  $\Delta p = p_s - p$  — соответствующее понижение давления пара, где  $p_s$  — давление насыщенного пара над плоской

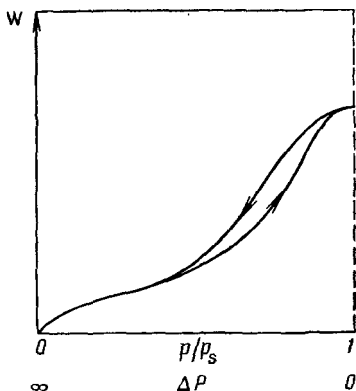


Рис. 2.1. Качественный вид изотермы  $W(\Delta\mu)$  для пористых тел

поверхностью объемной жидкости. Понижение давления может быть вызвано различными причинами: 1) искривлением поверхности раздела жидкость — газ, т. е. капиллярным давлением ( $\Delta P = P_k$ ); 2) действием поля поверхностных сил в тонких слоях жидкости, которое в случае смачивающих пленок можно свести к их расклинивающему давлению ( $\Delta P = \Pi$ ). Для растворов  $\Delta P$  от-

вечает осмотическому давлению  $\Delta P = RT\gamma C$ , где  $C$  — концентрация растворенного вещества и  $\gamma$  — коэффициент активности. Во всех этих случаях над поверхностью жидкости с пониженным на  $\Delta P$  давлением устанавливается, согласно (2.1), и пониженное давление пара  $p < p_s$ . Здесь не рассматриваются случаи пере-сыщения, так как эти состояния неустойчивы и редко реализуются в пористых телах. Для растворов летучих компонентов к уравнению (2.1) следует добавить условие равенства химических потенциалов для всех компонентов жидкой смеси.

Будем различать следующие состояния флюида в пористом теле: а) адсорбционные слои молекул на поверхности пор, толщиной от долей монослоя до нескольких монослоев; б) смачивающие пленки толщиной  $h \geq 0,8 \div 1$  нм, к которым применимо понятие жидкого состояния и расклинивающего давления; в) жидкость, заполняющая поры, и г) фаза пара. Каждое из этих состояний потребует своего подхода для формулировки условий равновесия в связи с отличиями полей поверхностных сил. В первом случае это, главным образом, короткодействующие силы межмолекулярной связи; во втором случае становится применимой теория далекодействующих поверхностных сил: смачивающие пленки можно рассматривать как часть утончившейся жидкой фазы, граничащей с одной стороны с твердой подложкой, а с другой — с газом. Состояние жидкости, заполняющей поры, зависит от капиллярного давления ограничивающих ее менисков и поля поверхностных сил, генерируемого стенками пор. К фазе пара, за исключением случая очень тонких пор, поперечник которых соизмерим с размерами молекул, применимы обычные газовые законы.

Количественной характеристикой состояния флюида в пористом теле являются изотермы  $W(\Delta\mu)$ , где  $W$  — массовое содержание флюида на единицу массы твердой фазы пористого тела. Типичный пример такой изотермы приведен на рис. 2.1, где по оси абсцисс отложены значения  $p/p_s$  и соответствующие им по уравнению (2.1) значения  $\Delta P$ .

Для пористых тел со средним размером пор  $r \leq 0,1$  мкм (чему отвечает равновесное давление пара  $p/p_s \leq 0,99$ ) всю изотерму можно получить, задавая последовательно различные значения  $p/p_s$  и измеряя соответствующий прирост массы пористого тела. В случае более крупных пор для получения участка изотермы, отвечающего их заполнению, необходимы измерения капиллярного давления жидкости  $\Delta P$ , так как задавать и поддерживать относительное давление пара с точностью до тысячных и менее долей  $p/p_s$  вблизи насыщения затруднительно. Сочетание адсорбционного и капиллярного методов позволяет получить полные изотермы  $W(\Delta p)$ .

## 2.1. Адсорбционные слои

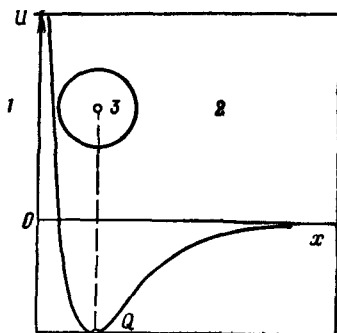
В области низких относительных давлений пара происходит адсорбция отдельных молекул пара на поверхности пор. Для ее количественного описания на реальных поверхностях пока не существует строгой универсальной теории. Рассмотрим простейший случай адсорбции неполярных молекул на гомогенной молекулярногладкой подложке. Состоянию адсорбции (рис. 2.2) отвечает положение молекулы 3 в области потенциального минимума, глубина которого  $Q$  определяется совместным проявлением сил дисперсионного притяжения и сил отталкивания, вызванных деформированием перекрывающихся электронных оболочек адсорбированной молекулы и молекул стенки. Теория дисперсионных сил дает для энергии притяжения молекулы к бесструктурной стенке 1 в среде 2 следующее выражение:

$$U_m(x) = \frac{\hbar}{4\pi x^3} \int_0^\infty \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)\alpha}{(\epsilon_2 + \epsilon_1)\epsilon_2} d\xi, \quad (2.2)$$

где  $x$  — расстояние от стенки;  $\epsilon_1(i\xi)$  и  $\epsilon_2(i\xi)$  — частотные зависимости диэлектрической проницаемости стенки и среды;  $\alpha(i\xi)$  — частотная зависимость поляризуемости молекулы 3 в среде 2.

Для вакуума и воздуха, где  $\epsilon_2 = 1$ , уравнение упрощается. Однако теория дисперсионных сил строго применима лишь для расстояний  $x$ , намного превышающих размеры самих молекул. Трудно поддаются количественному описанию и силы борновского отталкивания, нарастающие приблизительно по закону  $1/x^9$ . В этой связи нахождение потенциальной кривой  $U(x)$  для молекул можно осуществить только приближенно, для чего используются различные приемы [20, 24].

Рис. 2.2. Потенциальная кривая  $U(x)$  взаимодействия молекулы с плоской стенкой  
Пояснения см. в тексте



Когда адсорбцию отдельных молекул можно считать независимым от присутствия других молекул процессом, для расчетов концентрации молекул в поле адсорбента применимо уравнение Больцмана:

$$c(x) = c_0 \exp[-U(x)/kT], \quad (2.3)$$

где  $c(x)$  — концентрация молекул (моль/см<sup>3</sup>) на расстоянии  $x$  от стенки;  $c_0$  — их концентрация в объеме пара, при  $x \rightarrow \infty$ , где  $U(\infty) = 0$ .

Тогда адсорбция  $\Gamma$  (моль/см<sup>2</sup>) может быть определена следующим образом:

$$\Gamma = \int_0^{\infty} (c - c_0) dx = c_0 \int_0^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\frac{U(x)}{kT} \right] - 1 \right\} dx. \quad (2.4)$$

Выражая  $c_0$  через давление пара ( $c_0 = p/RT$ ), получим линейную зависимость между адсорбцией и давлением пара:  $\Gamma = Kp$ . Эта изотерма носит название изотермы Генри. Количественная теоретическая оценка константы Генри  $K$  требует, как видно из (2.4), знания полной потенциальной кривой  $U(x)$ .

Учет того обстоятельства, что покрытая адсорбированными молекулами часть поверхности становится недоступной для адсорбции, приводит к уравнению Ленгмюра, описывающему локализованную адсорбцию на энергетически равноценных центрах:

$$\Gamma(p) = \Gamma_{\infty} K_0 p / (1 + K_0 p) \quad (2.5)$$

Здесь  $\Gamma_{\infty}$  — полное число мест, на которых может происходить адсорбция. При  $p \rightarrow 0$  это уравнение переходит в уравнение (2.4) с константой Генри, равной  $K = K_0 \Gamma_{\infty}$ .

Уравнение Ленгмюра позволяет построить участок изотермы вплоть до адсорбционного насыщения поверхности и заполнения всех посадочных мест при  $pK_0 \gg 1$ . Значения  $K_0$  в уравнении Ленгмюра связаны с энергией адсорбции  $Q$  (рис. 2.2):  $K_0 = b_0 \exp(-Q/kT)$ , где  $b_0$  — константа, зависящая от посадочной площади молекулы и температуры.

Брунауер, Эммет и Теллер распространили подход Ленгмюра на полимолекулярную адсорбцию, дополнив его предположением, что энергия адсорбции равна  $Q$  только для первого монослоя, а для последующих слоев она равна теплоте конденсации объемной жидкости  $Q_0$ . Уравнение БЭТ имеет следующий вид:

$$\Gamma(p) = \frac{B \Gamma_{\infty} (p/p_s)}{(1 - p/p_s)[1 + (B - 1)p/p_s]}, \quad (2.6)$$

где  $B = \exp[(Q_0 - Q)/RT]$ .

Используя уравнение БЭТ, удастся продвинуться в описании изотерм адсорбции в область еще более высоких значений  $p/p_s$ .

Расчеты адсорбции многоатомных молекул требуют описания их конформации в адсорбированном состоянии с учетом парных

атом-атомных потенциалов [20, 25]. Значительные осложнения вносит при этом микрогетерогенность твердой подложки. Все это приводит к тому, что в общем случае для нахождения изотерм  $\Gamma(p/p_s)$  чаще используют экспериментальные методы. Сравнивая изотермы адсорбции различных молекул на одинаковой хорошо охарактеризованной гладкой поверхности, пытаются решить и обратную задачу: определить параметры атом-атомных потенциалов, характеризующих энергию адсорбции.

## 2.2. Смачивающие пленки

При приближении давления пара к насыщению толщина пленок растет. При  $h \geq 0,8 \div 1$  нм их следует рассматривать как смачивающие, поскольку слои такой толщины можно считать частью утончившейся жидкой фазы. Для расчетов изотерм  $h(p)$  или  $h(\Delta P)$  смачивающих пленок используются уравнения теории дальнедействующих сил (см. разд. 1.1). Для смачивающих пленок неполярных жидкостей, взаимодействующих с подложкой только за счет дисперсионных сил, изотерма  $h(\Pi)$  имеет следующий вид

$$\Pi(h) = -A/6\pi h^3 = -(RT/v_m) \ln p/p_s. \quad (2.7)$$

Значения константы  $A$  составляют для пленок углеводородов на кварце около  $-2 \cdot 10^{-20}$  Дж. На поверхности металлов они примерно на порядок выше. Для воды на кварце константа  $A$  равна  $-7 \cdot 10^{-21}$  Дж, но в смачивающих пленках воды кроме молекулярных сил действуют также электростатические и структурные силы.

Для пленок углеводородов с молярным объемом  $v_m = 150$  см<sup>3</sup>/моль их толщина на поверхности кварца (около 1 нм) отвечает по уравнениям (2.7) и (2.1) относительному давлению пара  $p/p_s = 0,948$ , а толщина  $h = 0,8$  нм — значению  $p/p_s = 0,88$ . Таким образом, область смачивающих пленок отвечает относительному давлению пара в окружающей среде  $p/p_s \geq 0,9$ . При меньшем давлении пара пленки следует рассматривать как адсорбционные. Анализ изотерм адсорбции паров воды на поверхности кварца [26] показывает, что и для воды толщина пленок при  $p/p_s \leq 0,9$  не превышает нескольких слоев молекул.

Из уравнения (2.1) следует, что условием равновесия смачивающей пленки с мениском является равенство давлений: капиллярного — под мениском и расклинивающего — в пленке;  $P_k = \Pi(h)$ . В широкой плоской щели (рис. 2.3) применительно к неполярным жидкостям последнее условие (при полном смачивании и  $H \gg h$ ) может быть записано в виде

$$2\sigma/H \approx -A/(6\pi h^3). \quad (2.8)$$

Это позволяет определить толщину пленки  $h$  в щелевой поре данной ширины  $H$ . Так, при  $H = 10$  мкм значения  $h$  для неполярных жидкостей составят около 2 нм, возрастая до 10 нм в ча-

стично заполненных конденсатом щелях шириной 100 мкм. Таким образом, даже в широкопористых телах толщина пленок неполярных жидкостей не превышает десятка нм.

Экспериментально показано, что нижняя граница применимости изотермы (2.7) в ряде случаев опускается до 0,5—0,6 нм. Это имеет, например, место для пленок аргона на графите, гелия на кварце, полимерах и кристаллах флюорита, декана на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [26]. Чаше, однако, экспериментальные изотермы для пленок неполярных жидкостей следуют степенному закону  $\Pi \sim 1/h^n$  с меньшим, чем 3 (в уравнении 2.7) показателем степени:  $n = 2,4 \div 2,6$ . Эти отклонения вызваны несколькими причинами. Анализ микроструктуры полимолекулярных адсорбционных пленок показывает, что пленка неоднородна по плотности. Вблизи твердой подложки плотности шена, а вблизи поверхности раздела с газовой фазой — монотонно снижается. Представление о такой пленке как о двухслойной структуре, состоящей из более плотного моно слоя и менее плотной периферийной части, приводит к снижению показателя степени изотермы до 2,2—2,6. Теория же молекулярных сил, на основании которой получено уравнение (2.7), предполагает, что плотность постоянна по толщине пленки и что жидкость несжимаема.

Вторая причина возможных отклонений состоит в том, что уравнение (2.7) справедливо для молекулярно гладких подложек. Поверхностные неровности могут приводить к отклонениям от этого уравнения в сторону больших толщин пленок, что снижает значения  $n$ . Влияние шероховатости проявляется заметным образом при толщине пленок, соизмеримой с высотой неровностей  $\Delta$ . При  $h \gg \Delta$  и  $h \ll \Delta$  оно незначительно, поскольку в первом случае поверхность пленки на границе с газом остается практи-

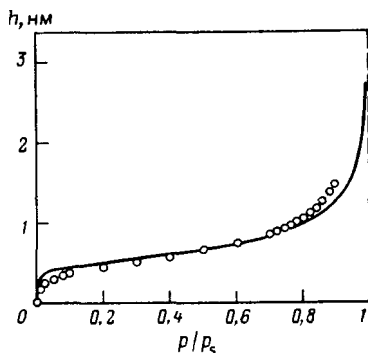
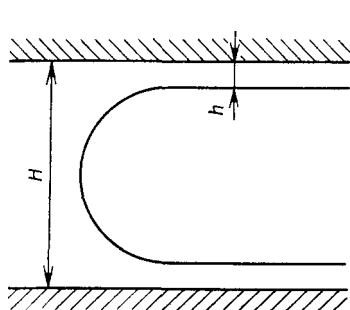
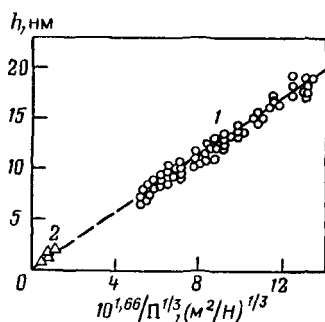


Рис. 2.3. Равновесие капиллярного мениска со смачивающими пленками в плоской щели

Рис. 2.4. Изотерма низкотемпературной адсорбции азота на непористом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (точки).

Сплошная кривая построена по уравнению (2.8)

Рис. 2.5. Изотерма расклинивающего давления смачивающей пленки тетрадекана на молекулярно-гладкой поверхности слюды, полученная методом утоичения слоя жидко-сти (1) и методом адсорбции пара (2)



чески плоской, а во втором — пленка копирует поверхность подложки и ее толщина меняется мало.

На рис. 2.4 проведено сравнение экспериментальной изотермы низкотемпературной (78 К) полимолекулярной адсорбции азота на непористых сорбентах [16] с теоретической, построенной по уравнению (2.7). Константа  $A$ , полученная из условия близости к экспериментальным точкам, составляет —  $2,8 \cdot 10^{-19}$  Дж, что близко к ее теоретическому значению для жидкого азота на кварце. Уравнение (2.7) хорошо описывает изотерму до толщин пленок 0,5—0,6 нм. Расхождения при  $p/p_s > 0,7$  связаны с начинающимся влиянием капиллярной конденсации в сорбенте.

На рис. 2.5 показана экспериментально полученная изотерма  $h(\Pi)$  для пленок неполярного тетрадекана на молекулярно-гладкой поверхности слюды. Экспериментальные точки хорошо следуют в этом случае изотерме (2.7) с константой  $A = -5 \times 10^{-21}$  Дж, совпадающей с теоретически рассчитанной по спектральным данным слюды и тетрадекана [26]. Как видно из графика, изотерма спрямляется в координатах  $h(\Pi^{-1/3})$  и ее наклон пропорционален  $(-A/6\pi)^{1/3}$ .

Для пленок на поверхности сферических частиц и пленок в цилиндрических капиллярах следует учитывать влияние искривления поверхности пленки — действие в ней не только поверхностных, но и капиллярных сил. Давление  $P_f$  в смачивающей пленке на поверхности сферы радиуса  $r$  равно

$$P_f = \Pi(h) - (2\sigma/r). \quad (2.9)$$

Из этого уравнения видно, в частности, что на выпуклой поверхности толщина пленок остается конечной даже в состоянии насыщения, при  $p/p_s = 1$ , когда  $P_f = \Delta P = 0$ . Из последнего условия и уравнения (2.9) можно найти толщину пленки неполярной жидкости в состоянии насыщения:

$$h_s = (Ar/12\pi\sigma)^{1/2}. \quad (2.10)$$

При радиусе частиц порядка 0,1 мкм толщина пленок не превосходит 5 нм. Для пленок на внутренней поверхности цилиндрических капилляров радиуса  $r$ , когда поверхность пленки вогнута, ее толщина повышается по сравнению с плоской пленкой при тех же внешних условиях и

$$P_f = \Pi(h) + (\sigma/r). \quad (2.11)$$

В общем случае локальные значения толщины пленки  $h(x)$  на неровной поверхности в состоянии ее равновесия с паром могут быть найдены из уравнения, определяющего постоянство давления в пленке:

$$P_f = \Pi(h) + \sigma K(x) = \text{const}, \quad (2.12)$$

где  $K(x)$  — локальное значение кривизны свободной поверхности пленки.

Над выпуклыми участками поверхности толщина пленок понижена, а над вогнутыми повышена по сравнению с плоским участком поверхности. Такая неровная поверхность пленки тем не менее отвечает ее равновесию с паром, постоянное давление которого  $p/p_s = \text{const}$  отвечает в соответствии с уравнением (2.1) постоянному давлению в жидкой фазе  $\Delta P = P_f = \text{const}$ .

Для смачивающих пленок полярных жидкостей, где кроме молекулярных сил проявляется действие электростатической и структурной составляющих, изотермы расклинивающего давления имеют более сложный вид. Различием знаков этих составляющих объясняется то, что пленки в определенном интервале толщин становятся неустойчивыми и могут прорываться. Критерием устойчивости пленок по Дерягину является условие  $d\Pi/dh < 0$ .

На рис. 2.6 точками на кривых показаны экспериментальные данные для пленок воды на силикатной поверхности (кварц, стекло). Область толщин  $h > h_1$  изучена методом всплывающего пузырька (рис. 2.7, а) или методом отсасывания воды через

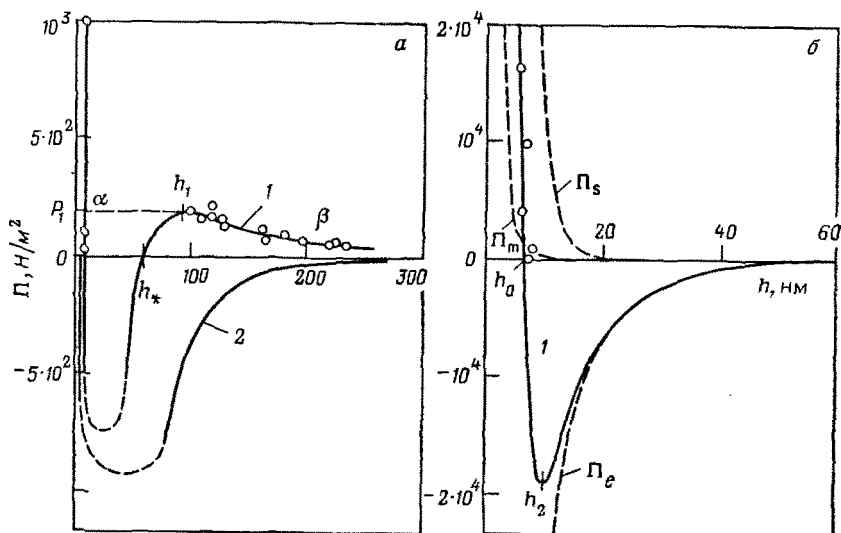


Рис. 2.6. Изотерма расклинивающего давления пленок воды на поверхности кварца:

а — область больших толщин (β-пленки); б — область малых толщин (α-пленки); см. также пояснения в тексте

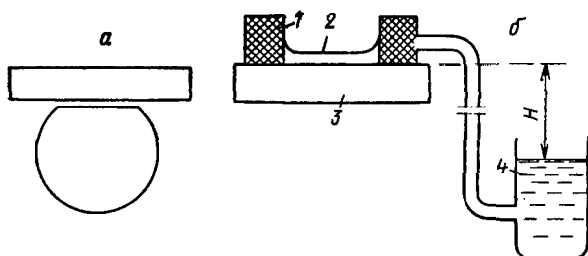


Рис. 2.7. Схема установки для получения изотерм расклинивающего давления смачивающих пленок.

Пояснения см. в тексте

кольцевой фильтр 1 из пленки 2, окруженной мениском (рис. 2.7, б). Плоская пленка формируется на полированной подложке 3. Значения расклинивающего давления определяются по капиллярному давлению равновесного мениска:

$$\Pi = P_k = \rho g H_0, \quad (2.13)$$

Здесь  $g$  — ускорение силы тяжести,  $\rho$  — плотность жидкости и  $H_0$  — расстояние до уровня объемной жидкости в сосуде 4, который можно перемещать по вертикали. Толщина пленок  $h$  измерялась интерференционными методами.

При капиллярном давлении мениска  $P_k$  более  $P_1$  (рис. 2.6, а) пленки теряли устойчивость (при  $h < h_1$ ,  $\partial \Pi / \partial h > 0$ ) и самопроизвольно переходили в более устойчивое состояние тонких пленок ( $h < h_2$ , рис. 2.6, б). Так как состояние толстых пленок метастабильно, они получили название  $\beta$ -пленок, а термодинамически устойчивые тонкие пленки называют  $\alpha$ -пленками. На рис. 2.6, б область изотермы, отвечающая тонким  $\alpha$ -пленкам, показана в более крупном масштабе. Экспериментальные точки для  $\alpha$ -пленок получены путем эллипсометрического измерения их толщины при различном относительном давлении пара.

В области неустойчивых толщин пленок  $h_2 < h < h_1$  (где  $\partial \Pi / \partial h > 0$ ) экспериментальные точки отсутствуют. Также не исследована количественно и область пересыщения при  $p/p_s > 1$  — от  $h_0$  до  $h = h_2$ . Из качественных наблюдений следует, что толщина  $\alpha$ -пленок мало меняется в равновесии с сидящими на них капельками конденсата и что, следовательно, изотерма  $\Pi(h)$  действительно пересекает ось толщин.

Достроить изотерму  $\Pi(h)$  в этих экспериментально не изученных областях удалось теоретически [9, 10], используя для молекулярных сил уравнение (2.7) с константой  $A = -7,2 \times 10^{-20}$  Дж, рассчитанной по спектральным данным для воды, а для электростатических сил — результаты численных расчетов, принимая для потенциалов  $\psi_1$  и  $\psi_2$  значения, равные соответственно —150 и —55 мВ. Кроме того, была учтена и структурная составляющая, для которой в уравнении (1.14) принято  $K_s =$

$\approx 2 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> и  $l=2$  нм. Учет трех составляющих поверхностных сил привел к теоретической изотерме, показанной сплошной кривой 1 на рис. 2.6, а, б. Как видно из графиков, она хорошо совпадает с экспериментальными точками, полученными для  $\beta$ - и  $\alpha$ -участков изотермы. Вклад отдельных составляющих поверхностных сил показан на рис. 2.6, б штриховыми кривыми.

Появление области неустойчивых толщин связано со сменой знака электростатических сил при  $h=h_*=60$  нм (см. уравнение 1.13). Возврат изотермы в область положительных значений  $\Pi$  объясняется преобладанием над силами электростатического притяжения  $\Pi_e$  поверхностей пленки сил молекулярного  $\Pi_m$  и, главным образом, структурного отталкивания  $\Pi_s$ . Так как в области  $h>20$  нм действуют практически только электростатические силы, управлять устойчивостью  $\beta$ -пленок можно за счет зарядовых эффектов: изменения потенциалов поверхностей пленки. Поскольку потенциалопределяющими ионами являются в случае воды и кварца ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , снижение рН, приводящее к уменьшению  $\psi_1$ - и  $\psi_2$ -потенциалов, делает  $\beta$ -пленки неустойчивыми. Экспериментально подтверждено, что при  $\text{pH}<4$   $\beta$ -пленки не образуются. Аналогичным образом действует и повышение концентраций электролита, уменьшающее дальное действие электростатических сил вследствие роста  $\kappa$ . При  $C>10^{-2}$  моль/л KCl образуются сразу же  $\alpha$ -пленки и  $\beta$ -ветвь изотермы также не реализуется. Изотерма  $\Pi(h)$  имеет в этих случаях вид, схематически показанный кривой 2 на рис. 2.6, а.

Существование  $\alpha$ -пленок связано, в основном, с действием структурных сил. Поэтому для управления толщиной  $\alpha$ -пленок можно использовать изменение гидрофильности подложки (за счет хемосорбции), введение добавок, влияющих на структуру воды, изменение температуры. Так, при повышении температуры до 65—70 °С толщина  $\alpha$ -пленок уменьшается до монослоя. Гидрофилизация поверхности кварца, напротив, ведет к значительному повышению толщины  $\alpha$ -пленок.

Так как критическое давление прорыва  $P_1$  не превышает  $10^4$ — $10^5$  Н/м<sup>2</sup>, метастабильные  $\beta$ -пленки могут существовать только в относительно широкопористых телах ( $r \geq 0,1$ —1 мкм) и при условии, что первоначально насыщенное водой пористое тело постепенно обезвоживается. При адсорбции влаги из пара могут возникать только термодинамически устойчивые  $\alpha$ -пленки. Таким образом, в реальных условиях влага в пористых телах в большинстве случаев находится в состоянии тонких  $\alpha$ -пленок.

Более подробно методы получения изотерм расклинивающего давления  $\Pi(h)$  смачивающих пленок и результаты их изучения изложены в монографии [26].

### 2.3. Равновесие менисков с пленками. Краевые углы

Массосодержание пористого тела  $W$  при достаточно высоких значениях  $p/p_s$  определяется условиями равновесия адсорбционных и смачивающих пленок с капиллярным конденсатом. В реальных случаях эти условия много сложнее, чем это было представлено в упрощенном виде на рис. 2.3. Дело в том, что, во-первых, между пленкой и мениском существует переходная зона, где действуют одновременно поверхностные и капиллярные силы, что меняет форму мениска и делает его радиус кривизны меньшим, чем разность  $(H/2) - h$ . Во-вторых, в тонких порах ( $H < 0,1$  мкм), где перекрываются поля поверхностных сил, мениск не является более поверхностью с постоянной кривизной. Это не позволяет применять уравнения Лапласа в виде (1.20) и (2.9).

Общие условия равновесия менисков с пленками получены путем рассмотрения вариации свободной энергии Гиббса в системе мениск — пленка в плоскопараллельной щели шириною  $H$  с учетом перекрытия полей поверхностных сил, действующих в пленках и на заполненном жидкостью участке щели [27]. В тонких щелях при этом возникает эффект взаимного притяжения пленок, находящихся на противоположных поверхностях щели, за счет молекулярных сил. Это делает толщину пленки зависящей не только от относительного давления пара в окружающей среде, как это имеет место в случае широких пор, но и от ширины щели  $H$ :

$$\Pi(h, H) = \Pi(h) + \frac{2B_1}{(H - 2h)^3} + \frac{B_2}{(H - h)^3} = P_k = - \frac{RT}{v_m} \ln \frac{p}{p_s}. \quad (2.14)$$

Здесь  $\Pi(h)$  — изотерма расклинивающего давления пленки на одиночной поверхности (при  $H \rightarrow \infty$ );  $B_1$  и  $B_2$  — параметры, зависящие от спектральных характеристик материала щели и жидкости  $\varepsilon_1(i\xi)$  и  $\varepsilon_2(i\xi)$ . Для хорошо смачивающих поверхности жидкостей оба этих параметра положительны. Уравнение (2.14) представляет собою уравнение изотермы смачивающих пленок  $h(p/p_s, H)$  и одновременно определяет равновесное капиллярное давление мениска, не используя при этом никаких предположений относительно его формы.

Аналогом уравнения Лапласа, устанавливающего связь между шириной щели и капиллярным давлением мениска, является в этом случае выражение

$$P_k = [2\sigma + g(h, H) - G(H)] / (H - 2h), \quad (2.15)$$

где  $g(h, H)$  и  $G(H)$  — избыточные удельные свободные энергии взаимодействия участков щели, покрытых пленками и заполненными конденсатом, соответственно. Значения  $g(h, H)$  определяются из (2.14).

По определению (см. уравнение 1.15):

$$g(h, H) = 2 \int_h^\infty \Pi(h, H) dh,$$

где множитель 2 отражает наличие двух пленок на противоположных поверхностях щели. Соответственно

$$G(H) = \int_H^{\infty} \Pi(H) dH,$$

где  $\Pi(H)$  — изотерма расклинивающего давления жидкой прослойки между поверхностями щели.

На рис. 2.8 приведены результаты расчетов капиллярного давления мениска  $P_k$  как функции ширины щели  $H$  по точному уравнению равновесия (2.15) (кривая 1), а также по обычно используемым уравнениям, не учитывающим перекрытие полей поверхностных сил:  $P_k = 2\sigma/H$  (кривая 2) и  $P_k = 2\sigma/(H-2h)$  (кривая 3). Как видно из сравнения кривых, влияние перекрытия становится уже заметным при  $H \leq 20$  нм. Введение поправки на конечную толщину пленки  $(H-2h)$  приближает значения  $P_k$  к действительным, но все же расхождение с точной теорией еще остается значительным. В порах шириною  $H = 3 \div 5$  нм действительное капиллярное давление на порядок выше рассчитанного по отношению  $2\sigma/H$  и в 2—3 раза выше рассчитанного по отношению  $2\sigma/(H-2h)$ .

В широких порах ( $H > 20$  нм) можно пренебречь взаимодействием пленок через зазор и взаимодействием поверхностей щели через жидкость, т. е. принять  $G(H) = 0$ . В этом случае  $g(h, H)$  перестает быть функцией  $H$  и становится равной

$$g(h, H) = g(h) = 2 \int_h^{\infty} \Pi(h) dh.$$

В результате вместо (2.15) получим:

$$P_k = [2\sigma + 2 \int_h^{\infty} \Pi(h) dh] / (H - 2h). \quad (2.16)$$

Для пленок неполярной жидкости, когда изотерма  $\Pi(h)$  может быть представлена уравнением (2.7) теории молекулярных сил, приближенно получим:

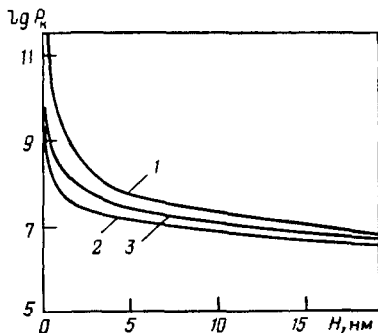
$$P_k = 2\sigma / (H - 3h). \quad (2.17)$$

Отличие радиуса кривизны мениска  $r$  от  $(H-2h)/2$  связано с наличием переходной зоны между мениском и пленкой (рис. 2.9, а). Этот случай отвечает полному смачиванию: радиус образующегося мениска здесь меньше полуширины щели и краевой угол не образуется. Как видно из уравнения (2.16), это связано с тем, что интеграл в уравнении (2.16) положителен, так как вся изотерма  $\Pi(h)$  лежит в области  $\Pi > 0$ .

Неполное смачивание (рис. 2.9, б), когда продолжение мениска образует краевой угол  $\theta_0$  с поверхностями щели, возникает в том случае, когда интеграл в (2.16) отрицателен. Это возможно при заходе изотермы  $\Pi(h)$  (как, например, на рис. 2.6) в

Рис. 2.8. Зависимости капиллярного давления мениска  $P_k$  от ширины  $H$  плоской щели, рассчитанные по различным уравнениям.

Пояснения см. в тексте



область отрицательных значений раскливающего давления. Радиус кривизны мениска  $r$  становится здесь больше, чем полуширина щели  $H$ , и его капиллярное давление равно  $P_k = \sigma/r$ .

Для нахождения краевого угла  $\theta_0$  перепишем уравнение (2.16) в следующем виде:

$$(P_k H/2) - P_k h = \sigma + \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh.$$

Из геометрических соображений следует, что  $P_k H/2 = \sigma H/2r = \sigma \cdot \cos \theta_0$ . Заменяя этим выражением первый член левой части и имея в виду, что  $P_k = \Pi$ , получим:

$$\sigma \cos \theta_0 = \sigma + \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh + \Pi_0 h_0. \quad (2.18)$$

Это уравнение связывает значение равновесного краевого угла  $\theta_0$  с равновесной толщиной пленки  $h_0$ , капиллярным давлением мениска  $P_k = \Pi_0$  и с изотермой раскливающего давления смачивающих пленок  $\Pi(h)$ . Оно известно в теории смачивания как уравнение Фрумкина — Дерягина, впервые давших его термодинамическое обоснование. Это уравнение распространяется также и на адсорбционные пленки. В этом случае оно принимает следующий вид:

$$\sigma \cos \theta_0 = \sigma + RT \int_{p_0}^{p_s} \Gamma(p) d \ln p, \quad (2.19)$$

где  $\Gamma(p)$  — изотерма адсорбции;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура.

Уравнение (2.19) получено путем применения к свободной поверхностной энергии твердого тела, покрытого адсорбционной пленкой, уравнения адсорбции Гиббса [26]. Уравнение (2.19) переходит в (2.18) при замене адсорбции на толщину пленок  $\Gamma = h \cdot v_m$  и подстановке выражения для давления пара  $p$  из уравнения (2.1).

Для определения значений краевого угла следует использовать теоретически рассчитанные изотермы  $\Pi(h)$ , так как в области  $\Pi < 0$  экспериментальные точки получить не удастся (см. рис. 2.6). Так, для воды на силикатных поверхностях расчеты по уравнению (2.18) с применением изотермы  $\Pi(h)$ , приведенной на рис. 2.6, а и б, дают значения краевого угла  $\theta_0 = 5^\circ$ , что соот-

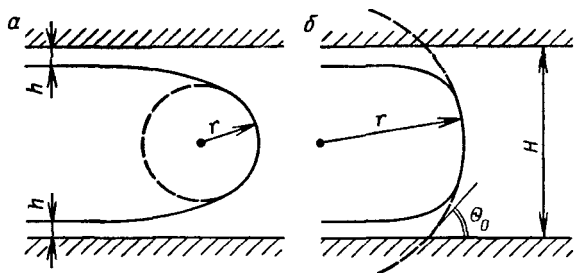


Рис. 2.9. Полное (а) и неполное (б) смачивание жидкостью поверхностей щели

ветствует экспериментальным данным. Более подробно результаты расчетов краевых углов на основании уравнения (2.18) будут обсуждаться в гл. 10.

#### 2.4. Изотермы $W(\Delta\mu)$ для пористых тел

После того как определены условия равновесия капиллярной жидкости с адсорбционными и смачивающими пленками, можно перейти к обсуждению изотерм  $W(\Delta\mu)$  для модельных и реальных пористых тел, отражающих зависимость массосодержания пористого тела  $W$  от изменений химического потенциала  $\Delta\mu$ . Эти изотермы характеризуют состояния равновесия жидкости в пористом теле. Они необходимы также для расчета коэффициентов, определяющих кинетику массообменных процессов.

На рис. 2.1 был показан типичный график зависимости  $W$  от  $\Delta\mu$ . В области низких  $p/p_s$  ход графика определяется адсорбцией пара на поверхности частиц пористого тела. При повышении значений  $p/p_s$  становится возможной капиллярная конденсация в отдельных тонких порах и местах контактов частиц. Полагая, что свойствами жидкой фазы могут обладать прослойки толщиной  $H \geq 0,8-1$  нм, о явлении капиллярной конденсации можно говорить, например, в случае воды при  $p/p_s \geq 0,3$ . Для неполярных жидкостей ( $\sigma = 35$  мН/м,  $v_m = 100$  см<sup>3</sup>/моль) эти значения снижаются до  $p/p_s \geq 0,1$ . Заполнение микропор ( $H < 0,8-1$  нм) можно рассматривать методами статистической механики молекулярных систем и численного эксперимента или в рамках теории объемного заполнения микропор [16]. Термодинамически заполнение микропор, когда трудно выделить поверхности раздела фаз, аналогично процессу растворения адсорбата в сплошной конденсированной среде.

Фишер и Израелашвили экспериментально показали, что уравнения капиллярной конденсации правильно описывают процесс заполнения контакта между скрещенными цилиндрами радиусом около 1 см, покрытых, для придания им молекулярной гладкости, листочками слюды, в случае неполярных жидко-

стей — для радиусов кривизны мениска  $r \geq 0,6$  нм и  $p/p_s \geq 0,1$  [28]. Это близко к приведенным выше оценкам.

Методами молекулярной динамики показано, что в каплях радиусами 1—2 нм начинает проявляться влияние дискретной молекулярной структуры жидкости. Это приводит к несогласованности уравнения Кельвина и уравнения Толмена для зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности жидкости. По Толмену

$$\sigma = \sigma_{\infty} (1 \pm 2\delta/r), \quad (2.20)$$

где  $\delta$  — размер молекул;  $\sigma_{\infty}$  — поверхностное натяжение плоской поверхности раздела.

Для вогнутых капиллярных менисков поверхностное натяжение повышается при уменьшении  $r$ , а для капель — понижается. Однако эти эффекты могут компенсироваться соответствующими изменениями плотности жидкости (ее снижением — в случае капиллярного конденсата) вследствие изменения давления под действием капиллярных сил. В результате трудно рассчитывать на возможность количественного применения уравнения Толмена для введения поправок к поверхностному натяжению капиллярного конденсата.

Если в тонких порах ( $H \approx 1$  нм) адсорбционный монослой не заполнен и эффектом переходной зоны можно пренебречь, то перекрытие полей поверхностных сил вызовет в случае неполярных жидкостей только некоторое увеличение равновесного краевого угла [27]:

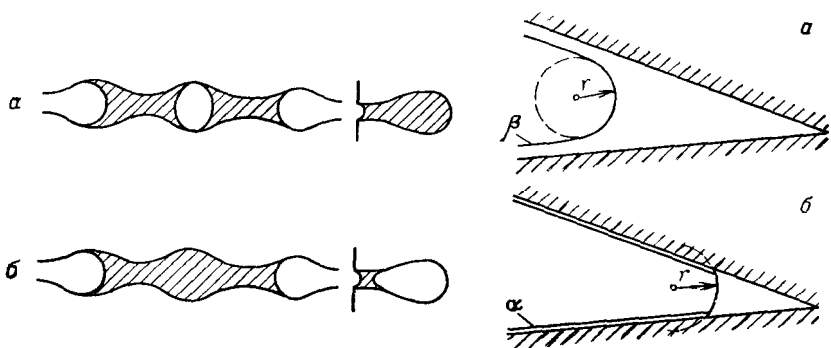
$$\cos \theta = \cos \theta_0 - \frac{(A_{101} - A_{131})}{4\sigma H^2}, \quad (2.21)$$

где  $\theta_0$  — значение краевого угла при  $H \rightarrow \infty$ , определяемое уравнениями (2.18) и (2.19);  $A_{101}$  и  $A_{131}$  — константы молекулярных сил для взаимодействия поверхностей щели через газ и жидкую прослойку, соответственно.

Второй член уравнения (2.21) всегда положителен, так как  $A_{101} > A_{131}$ , что следует из (1.1). Например, для декана в тонкой прослойке между поверхностями из кварца (при  $H = 1$  нм) величина второго члена составляет около 5% от величины первого члена. Хотя объемный декан хорошо смачивает кварц ( $\cos \theta_0 \approx 1$ ), в узкой щели мениск декана образует краевой угол  $\theta \approx 18^\circ$  и давление пара над ним соответственно повышается.

В том случае, когда влиянием адсорбционного слоя на равновесие с конденсатом пренебречь нельзя, для расчетов равновесия следует пользоваться общим уравнением теории (2.15). Для достаточно широких пор ( $H$  или  $r$  более 20—30 нм) применимо обычное уравнение Кельвина с объемными значениями молярного объема и поверхностного натяжения жидкостей.

Причиной гистерезиса капиллярной конденсации, проявляющегося в наличии двух ветвей изотермы  $W(\Delta\mu)$  (см. рис. 2.1), является возможность существования метастабильных состояний



**Рис. 2.10.** Особенности пористой структуры, обуславливающие гистерезис капиллярной конденсации.

Пояснения см. в тексте

**Рис. 2.11.** Гистерезис капиллярной конденсации, связанный с метастабильностью смачивающих  $\beta$ -пленок.

Пояснения см. в тексте

конденсата и пленок. Метастабильные состояния конденсата вызываются особенностями геометрии порового пространства — наличием чередующихся расширений и сужений или особой формой тупиковых пор (рис. 2.10). Состояния *a* и *б* отвечают одному и тому же значению  $\Delta\mu$  и одному и тому же значению капиллярного давления  $P_k = -\Delta\mu/v_m$ , так как объем жидкости в обоих случаях ограничен менисками одинаковой кривизны. Однако состояния *б*, отвечающие большему количеству вещества в системе, термодинамически менее выгодны и поэтому метастабильны. Состоянию *a* с меньшим количеством адсорбированного вещества отвечает более низкий уровень свободной энергии системы. Переход *б*  $\rightarrow$  *a* может происходить самопроизвольно, но требует преодоления некоторого потенциального барьера. Время перехода зависит от высоты и ширины барьера. При большой высоте барьера метастабильные состояния (верхняя кривая на рис. 2.1) могут длительно существовать, являясь физической реальностью. Экспериментально показано, что создавая, например, рентгеновским облучением пузырьки газа в объеме метастабильной фазы, можно ускорить переход с десорбционной ветви на адсорбционную.

Причиной гистерезиса капиллярной конденсации может быть также и метастабильное состояние смачивающих пленок. Как было видно из рис. 2.6, при одном и том же значении  $\Pi < P_1$  могут возникать метастабильные  $\beta$ -пленки и термодинамически устойчивые  $\alpha$ -пленки. Влияние метастабильности  $\beta$ -пленок, как было показано выше, проявляется в относительно широкопористых телах. При удалении жидкости из пор за отступающим мениском могут образовываться метастабильные  $\beta$ -пленки (рис. 2.11, *a*), обеспечивающие полное смачивание поверхности пор

конденсатом. При том же давлении пара и том же капиллярном давлении состояние равновесия с  $\alpha$ -пленками (рис. 2.11, б) отвечает меньшему массосодержанию  $W$  и, следовательно, нижней ветви изотермы  $W(\Delta\mu)$ . Пленочный  $\beta \rightarrow \alpha$ -переход, сопровождающийся ростом краевого угла, наблюдается экспериментально [26]. Он оказывает также заметное влияние на скорости испарения воды из капилляров (см. гл. 5).

Барьер, отделяющий метастабильное  $\beta$ -состояние пленок от  $\alpha$ -состояния, снижается при приближении значений  $P_k$  к  $P_1$  и при росте площади  $\beta$ -пленок, когда повышается вероятность образования в них зародыша более устойчивой фазы ( $\alpha$ -пленок). Критическая площадь  $\beta$ -пленок воды зависит от  $P_k$  и составляет, например, в капиллярах  $r=10$  мкм около  $3 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>, возрастая до  $1,5 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup> при  $r=30$  мкм, когда капиллярное давление ниже. Пленки большей площади неустойчивы и быстро переходят путем прорыва и утончения в более устойчивые  $\alpha$ -пленки.

В цилиндрических порах гистерезис может быть связан с метастабильностью конденсата по отношению к состоянию смачивающих пленок. Зависимость толщины пленок от давления пара выражается уравнением (2.11), которое можно записать в виде:

$$\Pi(h) + \frac{\sigma}{(r-h)} = \Phi(h) = -\frac{RT}{v_m} \ln \frac{p}{p_s}, \quad (2.22)$$

где  $\Pi(h)$  — изотерма расклинивающего давления плоских пленок.

Пленки теряют устойчивость при  $\partial\Phi/\partial h \leq 0$ . Использование этого условия показывает, что потеря устойчивости пленок, приводящая к их смыканию и заполнению поры конденсатом, происходит задолго до приближения толщины  $h$  к значению радиуса капилляра. На рис. 2.12 показаны результаты расчетов по уравнению (2.22) зависимости толщины пленок  $h$  на поверхности пор радиусом  $r=10$  нм (кривая 3) и 100 нм (кривая 2). Для сравнения на том же графике приведена изотерма плоских пленок (кривая 1). Расчеты сделаны для пленок неполярного декана ( $v_m=195$  см<sup>3</sup>/моль,  $\sigma=23$  мН/м) в кварцевых капиллярах при 293 К. В этом случае изотерма  $\Pi(h)$  определяется только молекулярными силами. Константа  $A$  в уравнении (2.7) принята равной  $-3 \cdot 10^{-19}$  Дж. Точка обрыва изотерм  $h(p/p_s)$  на рис. 2.12 отвечает потере устойчивости пленок. В капилляре радиусом 10 нм заполнение конденсатом, происходящее в результате резкого роста флуктуаций толщины теряющих устойчивость пленок, происходит при  $h=1,8$  нм и  $p/p_s=0,79$ . Опорожнение же капилляра от конденсата начнется при более низком давлении пара  $p/p_s=0,66$ , отвечающем  $P_k \approx 2\sigma/(r-h)$ . При  $p/p_s < 0,66$  конденсат становится неустойчивым по отношению к состоянию смачивающих пленок, отвечающему меньшему массосодержанию пористого тела. Таким образом, в области  $p/p_s$  между 0,79 и 0,66 (в данном примере) поры остаются на ветви десорбции

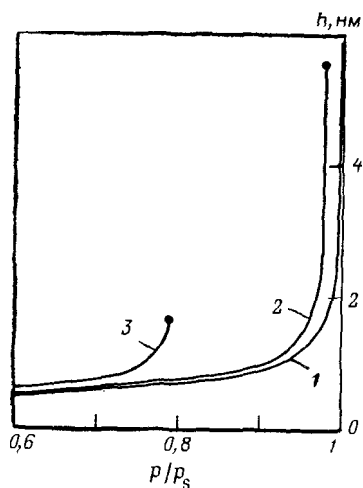


Рис. 2.12. Изменение толщины пленок неполярной жидкости на плоской поверхности (1) и в капиллярах радиусом 100 нм (2) и 10 нм (3) при повышении относительного давления пара

заполненными конденсатом. Меняется, естественно, только кривизна ограничивающих конденсат менисков, что приводит к небольшому изменению массосодержания.

При наличии в пористом теле большого числа цилиндрических пор разного радиуса возникает широкая петля гистерезиса капиллярной конденсации. В связи с тем, что заполнение капилляра конденсатом после локального смыкания теряю-

щих устойчивость пленок, а также его опорожнение при распаде столбика конденсата происходит путем диффузии пара, эти переходы могут затягиваться во времени. В результате, особенно при быстром испарении или конденсации, равновесные состояния конденсата и пленок не всегда успевают установиться. По этой причине равновесные изотермы  $W(p/p_s)$  часто оказываются непригодными для описания быстро протекающих процессов массообмена.

Продолжим обсуждение результатов, показанных на рис. 2.12. В поре большего радиуса (кривая 2) опорожнение капилляра произойдет при  $p/p_s = 0,96$ , а заполнение — при  $p/p_s = 0,98$ . Таким образом, рассмотренный эффект сильнее выражен в цилиндрических капиллярах и порах малого радиуса.

Причиной гистерезиса может быть также и метастабильность состояний адсорбционных пленок в очень тонких порах по отношению к состоянию конденсата [27]. Ситуация, в общем, аналогична показанной на рис. 2.11, но с тем отличием, что причиной потери устойчивости адсорбционных пленок является их сильное притяжение друг к другу через пространство тонкой поры. Точные расчеты удалось провести для пор щелевой формы; показано, что этот эффект проявляется лишь при ширине щелей менее 2,5 нм. При этом существует как нижняя, так и верхняя граница гистерезиса капиллярной конденсации. Известен также ряд приближенных решений для цилиндрических пор.

Таким образом, петля гистерезиса на изотермах  $W(\Delta\mu)$  может быть связана как с геометрическими эффектами, так и с метастабильностью состояний смачивающих и адсорбционных пленок.

Теперь можно выделить на изотерме  $W(\Delta\mu)$  некоторые характерные области. При  $p/p_s \leq 0,1 - 0,2$  ход изотермы определяется преимущественно процессами адсорбции пара на поверхно-

сти пор. Этот участок изотермы может быть описан соответствующими изотермами адсорбции  $\Gamma(p/p_s)$  (см. разд. 2.1). Связь между значениями адсорбции и массосодержанием дается уравнением:

$$W(p/p_s) = S\mu_a\Gamma(p/p_s),$$

где  $S$  — удельная поверхность пористого тела, отнесенная к массе твердой фазы,  $\text{см}^2/\text{г}$ ;  $\mu_a$  — молекулярная масса адсорбата.

Область более высокого относительного давления пара  $0,1 < p/p_s < 0,9$  отвечает равновесию капиллярного конденсата с адсорбционными пленками (см. разд. 2.2). Ход этого участка изотермы  $W(\Delta\mu)$  зависит от особенностей пористой структуры; два характерных примера пористых структур будут рассмотрены ниже. При  $p/p_s > 0,9$  резкий рост толщины пленок (см. рис. 2.4) приводит к изменению условия их равновесия с капиллярными менисками. В этой области давления пара возникают смачивающие пленки, поведение и свойства которых характеризуются изотермами расклинивающего давления.

Рассмотрим изотерму десорбции пористого тела, все поры которого заполнены жидкостью, ограниченной при  $p/p_s = 1$  плоскими менисками. При понижении значений  $p/p_s$  вначале произойдет только искривление менисков на наружной поверхности образца. Заметное изменение значений  $W$  начнется при таком понижении  $p/p_s$ , когда станет возможным опорожнение устьев наиболее широких пор. Используем для дальнейшего рассмотрения две модели пористых сред, подчеркивающих различные особенности геометрии порового пространства. Первая из них, а именно модель прямых цилиндрических капилляров (см. рис. 1.7, а), может иллюстрировать эффект гистерезиса, связанного с метастабильными состояниями смачивающих пленок. Зададимся

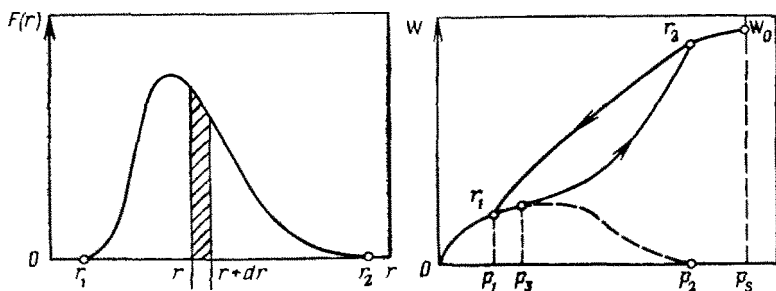


Рис. 2.13. Кривая распределения цилиндрических пор по радиусам

Рис. 2.14. Качественный ход изотермы  $W(p/p_s)$  для пористого тела, составленного из цилиндрических капилляров разного радиуса

некоторой кривой распределения пор по радиусам (рис. 2.13)  $F(r)$ , нормированной так, что

$$\int_0^{\infty} F(r) dr = 1. \quad (2.23)$$

Произведение  $F(r)dr$ , равное заштрихованной на рис. 2.13 площади, характеризует долю объема пор, приходящуюся на интервал радиусов от  $r$  до  $r+dr$ . При понижении  $p/p_s$  от 1, когда все капилляры заполнены жидкостью и  $W=W_0$ , изменение массосодержания произойдет при значении  $p/p_s$ , определяемом из уравнения Кельвина:

$$p_2/p_s = \exp [-2\sigma v_m / (r_2 - h) RT], \quad (2.24)$$

где  $r_2$  — наибольший радиус капилляров;  $h$  — толщина равновесной пленки, определяемая по уравнению (2.11) на основании изотермы расклинивающего давления  $\Pi(h)$  при  $\Pi_0 = \sigma/r_2$ .

Такие расчеты верны, однако, лишь для полностью смачивающих жидкостей и не очень тонких пор.

При  $p/p_s < p_2/p_s$  будет происходить последовательное удаление жидкости из капилляров все уменьшающегося радиуса, которое закончится при значении  $p_1/p_s$ , отвечающему по тому же уравнению (2.24) наименьшему значению радиуса цилиндрических капилляров  $r_1$  (рис. 2.14). При  $p/p_s < p_1/p_s$  на поверхности капилляров останутся смачивающие (если значения  $r_1 > 30$  нм, что отвечает  $p_1/p_s > 0,9$ ) или адсорбционные пленки. Участок изотермы при  $p < p_1$  определяется обратимой физической адсорбцией и значения  $W(p)$  зависят здесь только от величины удельной поверхности и вида изотермы  $\Gamma(p)$ .

При адсорбции заполнении капилляров конденсатом произойдет с некоторой задержкой, вследствие чего ветвь адсорбции не совпадает с ветвью десорбции. Часть участка изотермы между  $p_1$  и  $p_3$  определяет изменения массосодержания  $W$  только вследствие роста толщины пленок (см. рис. 2.14). Штриховой кривой, продолжающей этот участок, схематически показано, как изменялось бы содержание пленочной жидкости  $W_f$ . По мере заполнения пор конденсатом оно снижается, несмотря на продолжающийся рост толщины пленок. Борьба двух этих тенденций — роста толщины пленок и уменьшения их площади — приводит к максимуму на штриховой кривой  $W_f(p/p_s)$ . Разность  $W - W_f$  определяет количество капиллярного конденсата в пористом теле. Заполнение самого широкого капилляра произойдет, соответственно, при давлении пара  $p_4 > p_2$ .

Таким образом, в связи с возможностью метастабильного состояния пленок для определения значений радиусов пор из изотерм  $W(p/p_s)$  следует использовать ветвь десорбции. Вся информация о распределении пор по радиусам содержится на участке изотермы десорбции между значениями  $p_2$  и  $p_1$ . Разумеется, это относится только к рассмотренной модели прямых капилляров. Наличие сужений или конических пор сделает такого

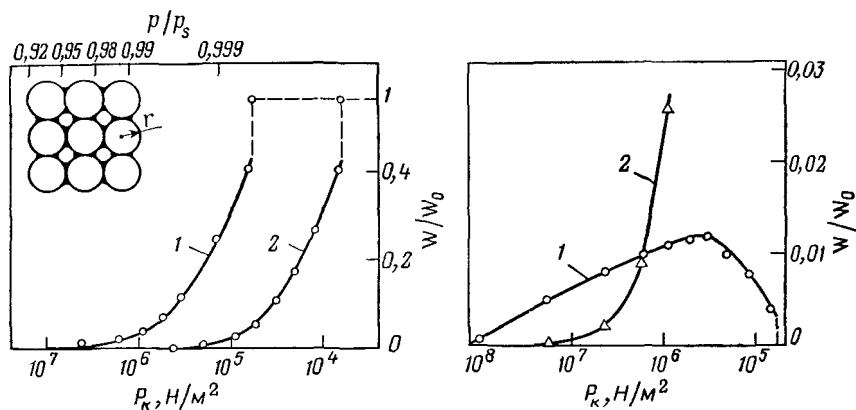


Рис. 2.15. Изотермы относительного массосодержания для модели твердых сфер радиусом 1 мкм (1) и 10 мкм (2)

Рис. 2.16. Зависимость количества пленочной жидкости (1) и капиллярного конденсата (2) от капиллярного давления  $P_k$  для модели твердых сфер (радиус частиц  $r=1$  мкм)

рода гистерезис либо невозможным, либо приведет к значительному сужению петли гистерезиса. Так, для пористой структуры в виде набора конических капилляров, моделирующих, в частности, участки контакта частиц, капиллярный гистерезис (для полностью смачивающих жидкостей) вообще не имеет места.

К последней модели близка модель правильной упаковки сферических частиц одинакового радиуса (рис. 2.15). Количество капиллярного конденсата здесь может быть определено путем суммирования объемов жидкости  $v_i$  на участке единичного контакта. Тогда массосодержание конденсата можно выразить уравнением:

$$W_k = v_i \rho N / 2M, \quad (2.25)$$

где  $N$  — число контактов;  $\rho$  — плотность жидкости;  $M$  — масса частицы.

Для сфер одинакового радиуса  $r$  с плотностью твердой фазы  $\rho_s$ , считая среднее число контактов  $N=6$ , получим:

$$W_k = 9v_i \rho / 4\pi r^3 \rho_s. \quad (2.26)$$

Расчеты  $v_i$  в функции капиллярного давления  $P_k$  можно провести на основе известных численных решений Радушкевича и Мелроуза [29, 30].

Результаты расчетов функции  $W/W_0(P_k)$  для случая полного смачивания представлены на рис. 2.15, где  $W_0$  — массосодержание при полном заполнении пор жидкостью. Значения  $W$  представляют собой сумму массосодержаний капиллярной ( $W_k$ ) и пленочной ( $W_f$ ) жидкости. Согласно [31] количество последней

определяется как

$$W_f = 3hp(1-s)/r\rho_s, \quad (2.27)$$

где  $h$  — толщина пленки,  $(1-s)$  — доля поверхности частицы, покрытая пленками.

Значения  $s$  находили, зная площадь поверхности сферы, закрытую конденсатом. Толщина пленки рассчитана по уравнению (2.7) при  $P=P_k$ , принимая  $A=-10^{-19}$  Дж. Расчеты сделаны для жидкости с  $\rho=1$  г/см<sup>3</sup>,  $\sigma=72$  мН/м и двух радиусов частиц  $r=1$  и  $10$  мкм;  $\rho_s=2,5$  г/см<sup>3</sup>.

Понижение капиллярного давления  $P_k$  и, соответственно, приближение к нулю значений  $\Delta\mu=-v_m p_k$  приводит к росту значений  $W$ . При  $W/W_0=0,4$  происходит слияние капиллярных менисков, принадлежащих различным точкам контакта, что приводит к спонтанному заполнению пустот между частицами жидкостью. Этот процесс изображен на рис. 2.15 штриховой линией. Увеличение диаметра частиц ведет к снижению значений  $W$  при том же значении  $P_k$  или  $p/p_s$ .

Часть изотермы в области низких значений массосодержания показана в более крупном масштабе на рис. 2.16 для случая  $r=1$  мкм. Кривая 1 соответствует изменению массы пленочной жидкости, а кривая 2 — капиллярного конденсата. Количество пленочной жидкости вначале растет, что связано с увеличением толщины пленок при росте  $p/p_s$ , а затем начинает снижаться в связи с сокращением площади, занимаемой пленками на поверхности частиц. Когда жидкость заполняет все поры,  $W_f=0$ . При высоком капиллярном давлении ( $p/p_s < 0,985$ ) количество пленочной жидкости превышает количество капиллярного конденсата. Хотя при  $p/p_s > 0,985$  масса пленок относительно невелика, они создают (вплоть до  $W/W_0 \leq 0,4$ ) основное гидродинамическое сопротивление массопереносу, поскольку капиллярные манжеты разобщены пленочными участками. Более подробно особенности конденсации в модели твердых сфер, с учетом переходной зоны между пленками и менисками, рассмотрены в работе [32].

Как видно из проведенного рассмотрения, вид изотерм  $W(\Delta\mu)$  качественно различен для разных моделей пористых структур. Это позволяет, основываясь на экспериментально полученных изотермах, делать выбор в пользу той или иной модели пористой структуры.

Заметим в заключение, что явление капиллярной конденсации может наблюдаться не только в системах жидкость — пар, но и системах жидкость — жидкость, например, в бинарных жидких смесях вблизи линии фазового расслоения.

На кинетику массообменных процессов влияет не только характер распределения жидкости в пористом теле, но и ее свойства, меняющиеся в граничных слоях и тонких порах под влиянием поля поверхностных сил. Это касается прежде всего изменений вязкости, диэлектрических свойств, плотности, поверхностного натяжения жидкостей и их растворяющей способности.

### 3.1. Микроструктура тонких слоев жидкостей

Применение быстродействующих ЭВМ позволило получить новую информацию о молекулярной структуре жидкостей методами численного эксперимента — молекулярной динамики и Монте-Карло. Эти методы оказались особенно удобными для изучения структурных особенностей тонких прослоек жидкостей, так как ограниченность машинной памяти и быстродействия не позволяет пока работать с очень большим числом молекул.

Суть применяемых численных методов состоит в следующем. Задавая определенные потенциалы межмолекулярного взаимодействия и потенциалы взаимодействия молекул жидкости с поверхностями, ограничивающими прослойку, находят осредненное во времени распределение молекул в прослойке, которое отвечает минимуму свободной энергии системы и, следовательно, ее равновесному состоянию при данных условиях. Предварительно потенциалы молекулярных сил были опробованы на моделях объемных жидкостей, в отсутствие поля поверхностных сил, и выбраны такими, чтобы они возможно ближе передавали основные физические свойства. Для простых жидкостей, молекулы которых можно аппроксимировать сферами радиуса  $\delta$ , хорошим приближением является потенциал  $u(r)$  межмолекулярного взаимодействия Леннарда — Джонса:

$$u_1 = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\delta}{r} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

где  $r$  — расстояние между центрами молекул;  $\epsilon$  — характеризует глубину потенциальной ямы.

Энергия взаимодействия молекул со стенкой  $U$  выражается уравнением (2.2) или различными модификациями уравнения (3.1). В последнем случае проводится интегрирование парных взаимодействий данной молекулы со всеми молекулами плоской стенки, что приводит к следующему выражению:

$$U = - \frac{4\pi n \delta^3}{15} \left[ \left( \frac{\delta}{x} \right)^9 - \frac{1}{3} \left( \frac{\delta}{x} \right)^3 \right], \quad (3.2)$$

где  $n$  — число атомов в единице объема стенки;  $x$  — расстояние по нормали от поверхности.

Первый член этого уравнения отражает, как и в уравнении (2.2), действие сил молекулярного притяжения. Второй член характеризует отталкивание, вызванное перекрытием электронных оболочек атомов.

Сложнее обстоит дело с полярными ассоциированными жидкостями, образующими межмолекулярные водородные связи. Для воды найден ряд потенциалов  $U(x, y, z)$ , более или менее удачно воспроизводящих физические свойства и аномалии объемной воды. Водородная связь может моделироваться, например, жесткой системой из четырех зарядов с добавлением потенциала Леннарда — Джонса для атом-атомных взаимодействий [33]. Направленность водородной связи создается заданным расположением зарядов.

Результаты численных экспериментов [33—38] показывают, что микроструктура граничных слоев воды вблизи гидрофильных и гидрофобных поверхностей различна.

Так, в частности, вблизи гидрофильных поверхностей плотность воды повышена, а тангенциальная подвижность молекул снижена. Вблизи гидрофобных поверхностей, напротив, плотность ниже, чем у воды в объеме, и выше тангенциальная подвижность молекул. Давление  $P$  на стенки тонкой прослойки шириной  $h$  можно в первом приближении считать пропорциональным числу молекул в единице объема пристенного слоя  $n_s: P = n_s kT$ . Для гидрофильных поверхностей  $P > P_0 = n_0 \cdot kT$ , где  $n_0$  — число молекул в пристенном слое объемной жидкости при  $h \rightarrow \infty$ . Для водных прослоек между гидрофобными поверхностями  $P < P_0$ , так как в этом случае  $n_s < n_0$ . Это дает молекулярно-кинетическое объяснение различного знака структурной составляющей расклинивающего давления  $\Pi_s(h) = P - P_0$  и различного знака параметра  $K_s$  в уравнении (1.14) для водных прослоек между гидрофильными и гидрофобными поверхностями.

Структурные изменения граничных слоев воды состоят не только (и не столько) в изменениях плотности, сколько в изменении взаимного расположения, ориентации дипольных молекул. Вблизи плоской твердой гидрофобной стенки молекулы располагаются слоями. При этом плоскость молекулы и направление диполя преимущественно параллельны плоскости стенки. На рис. 3.1 показано распределение вероятности  $P^*$  ориентации диполей, характеризующейся  $\cos \varphi$ , где  $\varphi$  — угол между направлением диполя  $\mu$  и нормалью к стенке. Кривая 1 характеризует распределение  $P^*(\cos \varphi)$  для слоя молекул вблизи стенки, а кривая 2 — в центре водной прослойки толщиной  $h = 2,5$  нм при 287 К [37]. В объемной изотопной фазе воды все направления ориентации диполей равновероятны, чему отвечает  $P^* = 0,5$  (штриховая линия). Как видно из графика, в слоях воды вблизи гидрофобной поверхности больше вероятность значений  $\cos \varphi = 0$ , что соответствует  $\varphi = 90^\circ$ , т. е. ориентации диполей параллельно

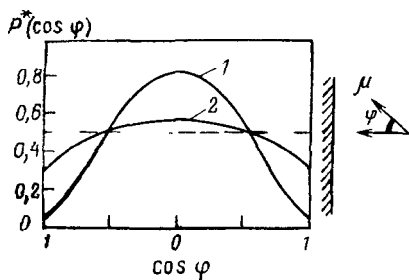


Рис. 3.1. Распределение вероятностей ( $P^*$ ) реализации различных углов  $\varphi$  между направлением диполя и нормалью к стенке для слоя молекул вблизи гидрофобной стенки (1) и в центре прослойки (2)

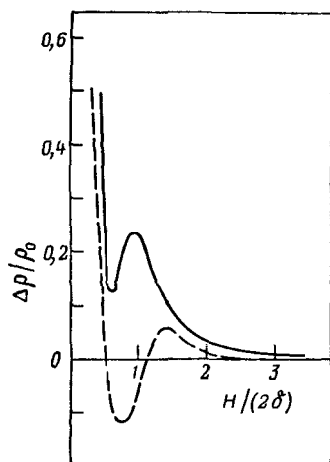


Рис. 3.2. Зависимость отношения  $\Delta\rho/\rho_0$  от характерного линейного размера  $H$  системы.

Пояснения см. в тексте

поверхности. При этом диполи располагаются навстречу друг другу, с тем чтобы суммарный дипольный момент слоя был бы равен нулю. Ориентационно-упорядоченное, неизотропное состояние воды сохраняется и в центре прослойки (кривая 2), хотя степень ориентационного порядка здесь ниже.

Иная ориентационная структура имеет место вблизи гидрофильных поверхностей. Здесь диполи ориентируются преимущественно перпендикулярно поверхности. Наиболее вероятные значения  $\cos \varphi = -1$ , что отвечает ориентации молекул воды кислородными атомами к подложке. Причиной такой ориентации является образование водородных связей с активными центрами на поверхности (ОН-группы, заряженные центры). Ориентация диполей приводит к образованию скачка дипольного потенциала.

Общим для всех жидкостей, включая и неполярные, является возникновение осцилляций плотности, связанных с образованием слоистой молекулярной структуры. Осцилляции отражают дискретную структуру жидкостей, т. е. конечность размера ее молекул. Вблизи деформируемых поверхностей (жидкость — газ) или при шероховатости твердых стенок осцилляции несколько сглаживаются. Такое же сглаживание осцилляций имеет место и для молекул несферической, например эллипсоидальной, формы.

Наличие твердой плоской границы является, даже в отсутствие поля поверхностных сил, сильным структурирующим фактором — своего рода макродефектом, нарушающим строение прилегающих к поверхности слоев жидкости.

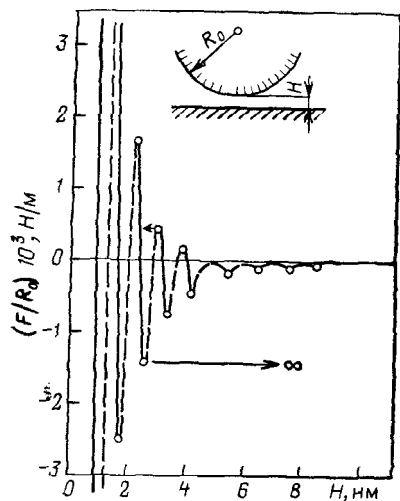


Рис. 3.3. Результаты измерения сил взаимодействия  $F(H)$  при сближении скрещенных цилиндров радиуса  $R_0$  в неполярной жидкости с почти сферическими молекулами ( $2\delta = 1$  нм) [40]

На распределение молекул вблизи твердой поверхности влияет также ее кривизна. Так, если для плоской прослойки (штриховая кривая на рис. 3.2) значения  $\Delta\rho = \rho - \rho_0$  (где  $\rho$  — средняя плотность жидкости в прослойке и  $\rho_0$  в объемной фазе) осциллируют с периодом, близким к диаметру молекул  $2\delta$ , обнаруживая как повышение, так и понижение средней плотности, то для той же жидкости в цилиндрической поре (сплошная кривая)

плотность (по сравнению с объемной  $\rho_0$ ) оказывается только повышенной, а период осцилляций меньше, чем  $2\delta$ . Эти данные относятся к модельной жидкости, состоящей из твердых сферических молекул [39]. Взаимодействие молекул между собой и со стенками задано здесь только условием взаимного непроникновения. Значения  $H$  на рис. 3.2 отвечают характерному линейному размеру ширины канала: полуширине плоской прослойки или радиусу цилиндрической поры.

Наличие осцилляций плотности и связанных с этим осцилляций расклинивающего давления тонких прослоек подтверждается прямыми экспериментами. На рис. 3.3 приведены результаты измерений силы взаимодействия  $F$  скрещенных под углом  $90^\circ$  цилиндров радиусом  $R_0 = 1$  см, покрытых молекулярно-гладкими листочками слюды [40]. Период осцилляций силы  $F$  близок к диаметру молекул жидкости. На графике по оси ординат отложены значения  $F/R_0$ , пропорциональные, в соответствии с уравнением (1.16), удельной энергии взаимодействия плоских поверхностей. Сплошными линиями показаны участки графика  $F/R_0(H)$ , отвечающие непосредственно измеренным значениям силы. Штриховыми линиями соединены точки максимумов и минимумов силы. Устойчивому состоянию системы скрещенных цилиндров отвечают точки пересечения сплошных линий с осью  $F=0$ . При сближении цилиндров растут, до пиковых значений, силы отталкивания ( $F > 0$ ). После преодоления локальных максимумов силы происходит переход на следующую сплошную кривую, сопровождающийся вытеснением из зазора  $H$  между поверхностями цилиндров одного слоя молекул (переход показан стрелкой).

Для оттягивания цилиндров друг от друга необходимо преодолеть действующие между ними силы притяжения ( $F < 0$ ). При достижении минимума силы цилиндры самопроизвольно

расходятся (что указано стрелкой) на очередное равновесное расстояние или бесконечность, где  $F=0$ . Таким образом, сближение и приведение поверхностей цилиндров в плотный контакт требует преодоления ряда силовых барьеров. При этом для выдавливания жидкости из утончающейся прослойки приходится прикладывать все большие усилия.

Число экспериментально наблюдаемых осцилляций в жидкостях с достаточно жесткими сферическими молекулами составляет от 6 до 10. В зависимости от диаметра молекул толщина прослоек, начиная с которой ощущаются осциллирующие микроструктурные силы, составляет от 5 до 10 нм. Для более гибких, легче деформируемых молекул *n*-октана осцилляции проявляются только в двух ближайших к поверхности слоях. При этом молекулы гексана своей длинной осью ориентируются слоями параллельно поверхности.

Действие микроструктурных сил приводит в прослойках между гидрофильными поверхностями к появлению потенциальных барьеров, которые должны быть преодолены для установления плотного контакта частиц. Эти барьеры могут быть, по крайней мере отчасти, кинетическими, связанными с сопротивлением выдавливанию нескольких остаточных слоев молекул.

Микроструктурные эффекты менее выражены в случае деформируемых, а также химически гетерогенных или шероховатых поверхностей; при этом структурные параметры меняются монотонно, приводя к экспоненциальному изменению макроструктурных сил с изменением толщины прослойки в соответствии с уравнением (1.14).

### 3.2. Вязкость

Экспериментальными методами трудно изучить распределение вязкости, плотности и других свойств жидкости в граничном слое. Измеряемыми величинами в опытах с отдельными капиллярами или модельными пористыми телами являются осредненные по сечению величины. Некоторое представление о характере распределения можно получить, проводя опыты с капиллярами различного радиуса или с набором пористых тел, различающихся только средним размером пор. Возможность послойного измерения граничной вязкости существует только для нелетучих жидкостей (метод сдувания) [41].

Наиболее надежная информация о вязкости таких летучих жидкостей, как вода, бензол,  $\text{CCl}_4$  в тонких слоях, получена методом, основанным на измерении скоростей течения в тонких кварцевых капиллярах строго цилиндрического сечения и постоянного радиуса [42]. По сути дела этот метод является одним из вариантов капиллярной вискозиметрии. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 3.4. Тонкий капилляр помещается в термостатируемой ванне. Один его конец находится в тефлоновой ампуле 2 с исследуемой жидкостью, а другой —

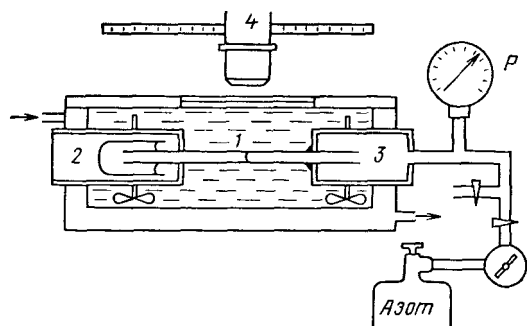


Рис. 3.4. Схема установки для измерения вязкости жидкостей в микрокапиллярах.

Пояснения см. в тексте

в камере 3, где можно создавать и поддерживать разное давление газа. Обычно для этой цели использовался азот, подаваемый через редуктор из баллона со сжатым

газом. Термостатирование осуществлялось с помощью полупроводниковых термоэлементов с точностью  $0,05^\circ$ .

Скорость течения жидкости через капилляр  $v$  определялась по времени смещения на расстояние  $\Delta x$  мениска, положение которого регистрировалось горизонтальным компаратором 4. Установка монтировалась под отсчетным микроскопом на подвижном столике компаратора. Результаты одного из измерений скоростей течения  $v$  воды в функции приложенной разности давления газа  $P$  в левой и правой камерах показаны на рис. 3.5. Измерения сделаны при заполнении канала капилляра на различную длину  $l$ . Так как смещение мениска  $\Delta x$  при измерении  $v$  не превышало  $0,01$ — $0,02$  см, то происходящими при малом смещении мениска изменениями  $l$  можно было пренебречь. Полученные зависимости  $v(P)$ , оставаясь линейными, пересекали ось давлений при  $P = P_k$ , где  $P_k = 2\sigma/r$  — капиллярное давление мениска. Полное смачивание при наступлении мениска достигалось его предварительным смещением на  $\Delta x$  назад с образованием за ним смачивающей пленки. Мениск двигался вперед ( $v > 0$ ) при  $P < P_k$  и отступал ( $v < 0$ ) при  $P > P_k$ . Линейность полученных зависимостей  $v(P)$ , свидетельствовавшая об отсутствии гистерезиса, позволяла использовать для расчетов средней вязкости жидкости в капилляре уравнение Пуазейля

$$\eta = r^2 \Delta P / 8 v l, \quad (3.3)$$

где  $\Delta P = P - P_k$ .

Радиус капилляра определялся одновременно по величине  $P_k = 2\sigma/r$ . Контрольные измерения  $r$  по капиллярному давлению полностью смачивающих кварц неполярных жидкостей ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), а также измерения под микроскопом, дали практически совпадающие с измерениями по  $P_k$  на графиках  $v(P)$  значения. Пересечение в одной точке графиков  $v(P)$  для разных  $l$  служит подтверждением строгой цилиндричности канала капилляра.

На рис. 3.6 приведены полученные этим методом результаты для воды (1) и двух неполярных жидкостей — четыреххлористого углерода (2) и бензола (3). Как видно на графике, вязкость воды в тонких капиллярах повышена. Вязкость неполярных жидкостей в тех же капиллярах сохраняет объемные значения.

Эти измерения относятся к радиусам капилляров  $r \geq 30$  нм. Так как в случае неполярных жидкостей толщина граничных слоев не превосходит нескольких диаметров молекул, заметить изменения вязкости можно было бы только в капиллярах много меньшего радиуса.

Такие измерения были выполнены недавно методом пикосекундной техники в однороднопористых кварцевых стеклах со средним радиусом пор  $r = 2,2$  и  $5,4$  нм [43]. Измерялось время релаксации  $t$  вращательной реориентации молекул, вызванной коротким импульсом света ( $\lambda = 590$  нм). Значение  $t$  пропорционально вязкости жидкости:  $\eta = tkT/v_0$ , где  $v_0$  — объем молекулы и  $k$  — постоянная Больцмана. Для хорошо смачивающего поверхность пор полярного нитробензола вязкость, отнесенная к поверхностным слоям толщиной около  $1,2$  нм, оказывается повышенной втрое. При лиофобизации пористого стекла эффект повышенной вязкости исчезал. Не обнаруживалось изменений вязкости также и для неполярного сероуглерода, плохо смачивающего поверхность пор.

Получить кварцевые капилляры меньшего, чем  $30$  нм, радиуса не удается. Стекланные же капилляры нельзя использовать для измерения вязкости воды из-за сильного влияния выщелачивания и растворения стенок. Продвинуться в область меньших радиусов  $r$  удается, используя пористые тела с нерастворимым скелетом, такие, например, как силикагели и стеклянные мембраны. Однако в этом случае значения  $r$  следует рассматривать лишь как оценочные. Результаты измерений показывают, что при уменьшении  $r$  до  $3$ – $4$  нм вязкость воды (точка  $a$  на рис. 3.6) продолжает расти, причем в наиболее тонких порах повышение вязкости достигает примерно  $60$ – $65\%$ . Повышенная

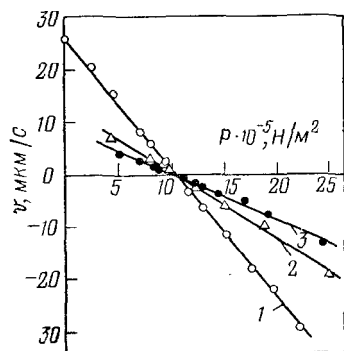


Рис. 3.5. Зависимости скорости смещения мениска в капилляре  $v(P)$  ( $r = 0,051$  мкм) при различном заполнении канала капилляра:  $l$  (см) =  $1,16$  (1);  $2,51$  (2);  $3,75$  (3)

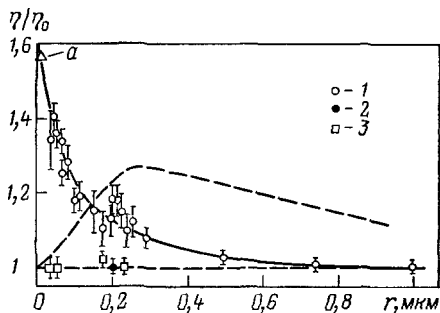


Рис. 3.6. Зависимость средней вязкости воды (1),  $\text{CCl}_4$  (2) и бензола (3) от радиуса микрокапилляров:

$\eta_0$  — вязкость объемных жидкостей; см. также пояснения в тексте

вязкость воды обнаружена и в порах силикагеля радиусом 2—5 нм [44], а также при фильтрации через ядерные фильтры с радиусом цилиндрических пор менее 15 нм [45].

Обнаруженный экспериментально рост вязкости хорошо согласуется с результатами численных экспериментов (см. разд. 3.1), предсказывающих снижение подвижности молекул воды вблизи гидрофильной поверхности, какой и является поверхность кварца. Ее хорошее смачивание обеспечивается взаимодействием молекул воды за счет водородных связей с поверхностными гидроксилами.

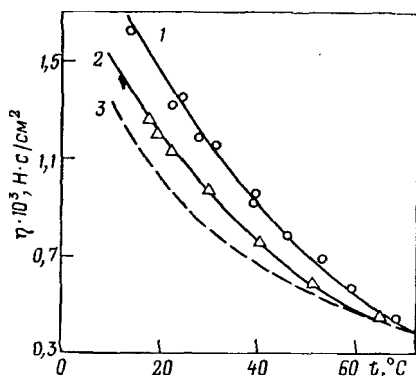
В гидрофобизованных капиллярах экспериментально обнаруживается проскальзывание воды, которое можно интерпретировать как снижение вязкости пристенных слоев воды [46]. Этот эффект будет подробнее обсуждаться в гл. 4. Рост подвижности граничных слоев воды вблизи гидрофобных поверхностей вытекает также из результатов микроструктурных исследований методами численного моделирования [37].

Обнаруженный эффект роста вязкости воды в тонких капиллярах может быть частично объяснен встречным электроосмотическим течением воды в капилляре под действием возникающего потенциала течения, т. е. влиянием электровязкостного эффекта. Из теории этого эффекта следует, что его наибольшее проявление имеет место при  $\kappa r = 1 \div 3$ , где  $1/\kappa$  — дебаевский радиус [47]. На рис. 3.6 штриховой кривой показано возможное влияние электровязкостного эффекта на течение воды ( $\kappa = 10^5$  1/см) в кварцевых капиллярах. В расчетах использовано полученное для воды в тех же кварцевых капиллярах значение потенциала поверхности  $\psi_1 = -150$  мВ [48]. Влияние электровязкости, как следует из теории [47], наиболее заметно должно было бы проявляться в капиллярах радиусами 0,2—0,4 мкм и становиться исчезающе малым при  $r \geq 50$  нм. Отличие штриховой кривой от результатов измерений вязкости в капиллярах показывает, что в условиях проведенных опытов электровязкость практически не проявлялась. При измерениях в микрокапиллярах это связано с тем, что при смещении мениска на  $\Delta x = 100 \div 200$  мкм объем перетекающей жидкости составляет всего  $5 \cdot 10^{-12}$  см<sup>3</sup> (при  $r = 10^{-5}$  см), что недостаточно для формирования заметного потенциала течения. В капиллярах  $r < 10^{-5}$  см объем перетока был еще меньше. Таким образом, приведенные на рис. 3.6 данные о вязкости воды в тонких капиллярах отражают структурные изменения граничных слоев воды и не связаны с влиянием электровязкости. Еще меньшую роль играет электровязкость в случае тонкопористых тел, для которых  $\kappa r \leq 0,035$ . При таких значениях  $\kappa r$  влияние электровязкости не превосходит, даже с поправкой на нелинейность уравнения Пуассона — Больцмана, всего нескольких процентов [47].

Структурный механизм изменения вязкости воды в тонких порах подтверждается также ее температурной зависимостью.

Рис. 3.7. Зависимости вязкости воды в кварцевых капиллярах (1, 2) и объемной воды (3) от температуры:

$r$  (мкм) = 0,05 (1); 0,17 (2)



На рис. 3.7 приведена зависимость измеренных значений средней вязкости от температуры при ее повышении от 20 до 70 °C. Кривая 1 относится к кварцевому капилляру радиусом  $r=0,05$  мкм, кривая 2 — к  $r=0,17$  мкм. Штриховой кривой 3 показано изменение вязкости объемной воды при повышении температуры. Как видно

из рисунка, вязкость воды в тонких капиллярах убывает более резко с ростом температуры, что связано с разрушением особой структуры граничных слоев под влиянием усиливающегося теплового движения молекул. При температуре выше 65–70 °C это разрушение завершается, и вязкость воды в тонких капиллярах практически не отличается от вязкости объемной воды. Такой же эффект теплового разрушения особой структуры воды обнаружен в тонких порах силикагеля [49], тонкопористых стеклах [50] и в порах ядерных фильтров [45].

Особо протяженные упорядоченные граничные слои образуют вблизи поверхностей молекулы жидких кристаллов (ЖК). Течение ЖК в тонких капиллярах было исследовано тем же методом (см. рис. 3.4). В широких капиллярах молекулы нематического жидкого кристалла МБА ориентируются гомеотропно (перпендикулярно поверхности), что создавало структуру с наибольшей сдвиговой вязкостью. При течении эта структура, начиная от центра канала, разрушалась. Толщина неразрушенных приповерхностных граничных слоев уменьшалась при росте скорости течения. При  $v=10^{-2}$  см/с толщина гомеотропно ориентированных граничных слоев составляла  $h_0=3,4$  мкм в капилляре с  $r=20$  мкм, снижаясь в капиллярах меньшего радиуса:  $h_0=1,7$  мкм при  $r=11,8$  мкм и  $h_0=1,2$  мкм при  $r=8,3$  мкм [51].

В еще более тонких капиллярах  $r < 8$  мкм нематический ЖК образовывал планарную структуру, оси молекул ориентировались параллельно поверхности капилляра. Вязкость при такой ориентации была наименьшей и не зависела от скорости сдвига, как это имеет место у обычных ньютоновских жидкостей.

Подобные граничные структуры вблизи лиофильных поверхностей могут возникать не только в случае ЖК, но и других полярных, в том числе полимерных, жидкостей. Так, толщина гомеотропно ориентированных граничных слоев нитробензола и его производных составляет при комнатной температуре до 40–60 нм [52].

### 3.3. Растворяющая способность

Сложнее обстоит дело с влиянием радиуса капилляров или средних размеров пор на вязкость растворов. Дело в том, что при уменьшении размеров пор происходит одновременно и изменение концентрации растворенных веществ по сравнению с концентрацией объемного раствора вне тонких пор. Это связано с изменением растворяющей способности структурно-измененной воды граничных слоев и тонких пор. По этой причине равновесный состав и концентрация растворов в сообщающихся узких и более широких порах могут заметно отличаться.

Изменение растворяющей способности граничных слоев воды вблизи гидрофильных поверхностей использовалось, в частности, для определения содержания «связанной воды» [53]. При проведении соответствующих количественных оценок принималось, что связанная вода полностью утрачивает растворяющую способность. Исходя из современных представлений о микроструктуре воды в тонких слоях, можно полагать, что при приближении к твердой поверхности растворяющая способность воды, так же как плотность и вязкость, меняется постепенно. Более плотная (см. разд. 3.1) упаковка молекул воды в граничных слоях и разрушение межмолекулярных водородных связей должны приводить к снижению растворяющей способности из-за уменьшения числа пустот, как это имеет место и в случае объемной воды под высоким давлением.

Однако перестройка микроструктуры воды — не единственная причина изменения концентрации растворенного вещества в тонких порах. Второй причиной является поле поверхностных сил, приводящее к перераспределению концентрации растворенных молекул по сечению тонкой поры. Этот эффект имеет место и в отсутствие структурных изменений растворителя и проявляется для всех жидких смесей.

Рассмотрим взаимодействие нейтральной молекулы растворенного вещества с поверхностями плоской тонкой щели (рис. 3.8). Теория молекулярных сил дает для энергии молекулы в тонкой поре следующее выражение:

$$U(x) = -\frac{\hbar}{4\pi} \left[ \frac{1}{x^3} + \frac{1}{(h-x)^3} \right] \cdot \int_0^{\infty} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3) \cdot \alpha_{43}}{(\epsilon_1 + \epsilon_3) \cdot \epsilon_3} d\xi, \quad (3.4)$$

где  $x$  — расстояние до стенки;  $h$  — ширина прослойки;  $\epsilon_1(i\xi)$  и  $\epsilon_3(i\xi)$  — частотные зависимости диэлектрической проницаемости стенок и растворителя, соответственно;  $\alpha_{43}$  — поляризуемость молекулы 4 растворенного вещества в окружении растворителя.

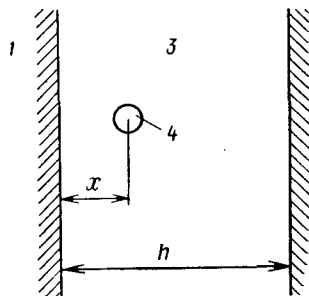
Пренебрегая взаимодействием молекул друг с другом, т. е. при невысокой концентрации, распределение концентрации по сечению щелевой поры можно выразить уравнением Больцмана:

$$C(x) = C_0 \exp [-U(x)/kT], \quad (3.5)$$

где  $C_0$  — концентрация раствора за пределами поля поверхностных сил [при  $U(x)=0$ ], например в центре широкой поры или в объемном растворе.

Рис. 3.8. Взаимодействие молекулы растворенного вещества с поверхностями тонкой щелевой поры.

Пояснения см. в тексте



При  $U(x) > 0$  концентрация раствора в поре будет повышенной, что произойдет, как видно из (3.4), при  $\epsilon_1 > \epsilon_3$ , когда вещество стенок более полярно, чем растворитель. Пониженной концентрации раствора отвечает обратное условие:  $\epsilon_1 < \epsilon_3$ .

Среднюю концентрацию раствора в поре можно найти, проинтегрировав уравнение (3.5) по  $x$  от  $x = \delta$  до  $x = h - \delta$ , где  $\delta$  — радиус молекул растворенного вещества. Теоретические оценки показывают, что для смесей неполярных жидкостей концентрация менее полярного компонента может быть снижена примерно вдвое при толщине прослойки между силикатными поверхностями 1,5—2 нм [54]. Из экспериментов с мембранами следует, что концентрация водного раствора сахарозы в пористом стекле ( $r = 1,8$  нм) в два раза ниже, чем в равновесном объемном растворе [55].

В случае растворов электролитов взаимодействие ионов со стенками поры определяется главным образом электростатическими силами. Когда поверхность пор не заряжена, одним из эффектов является действие сил изображения. Изменение энергии иона в щелевой поре шириною  $h$  под действием сил изображения равно

$$U(x) = \frac{(ez)^2(\epsilon_{03} - \epsilon_{01})}{4\epsilon_{03}(\epsilon_{03} + \epsilon_{01})} \left[ \frac{1}{x} + \frac{1}{(h-x)} \right], \quad (3.6)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $z$  — валентность иона;  $\epsilon_{01}$  и  $\epsilon_{03}$  — статические значения диэлектрической проницаемости вещества стенок и среды, в которой находится ион.

Используя и в этом случае уравнение Больцмана (3.5), можно найти распределение концентрации ионов  $C(x)$  по сечению поры. Повышение или понижение концентрации ионов в поре и в этом случае зависит от знака разности диэлектрических проницаемостей, но уже их статических значений.

Эффект измененной структуры растворителя, например воды, может приводить к дополнительному изменению энергии иона, связанному с отличием статической диэлектрической проницаемости воды в тонкой поре  $\epsilon_{op}$  от объемных значений  $\epsilon_{03} = 80$ . В соответствии с уравнением Борна ( $r_i$  — радиус иона)

$$U(x) = \frac{(ez)^2}{2r_i} \left[ \frac{1}{\epsilon_{op}(x)} - \frac{1}{\epsilon_{03}} \right], \quad (3.7)$$

Для расчетов по этому уравнению должна быть известна зависимость  $\epsilon_{op}$  от расстояния  $x$  до стенок. Принимая в первом

приближении для данной ширины прослойки некоторое среднее значение  $\epsilon_{op}(h) < \epsilon_{03}$ , получим, что учет борновской энергии иона приводит для водных растворов также к снижению концентрации электролита в поре. Пониженная диэлектрическая проницаемость тонких прослоек воды установлена экспериментально для глин, силикагелей, пористых ацетатцеллюлозных мембран [1]. Хотя оценки  $\epsilon_{op}$  пока не отличаются большой надежностью, для прослоек толщиной 2—3 нм разные измерения дают значения между 20 и 30. Снижение вращательной подвижности молекул воды в тонких прослойках, свидетельствующее о пониженной статической диэлектрической проницаемости, следует также из результатов численных микроструктурных экспериментов [36]. Эксперименты с обратноосмотическими мембранами показывают, что концентрация электролита в тонких незаряженных порах ( $r=1\div 2$  нм) снижена примерно в 10—20 раз, что согласуется с результатами расчетов по уравнениям (3.6, 3.7) [56].

Когда поверхность пор заряжена, распределение ионов по сечению прослойки меняется. К рассмотренным выше силам, действующим на ионы, добавляется прямое действие электрического поля

$$U(x) = ez\psi(x), \quad (3.8)$$

где  $\psi(x)$  — локальное значение потенциала электрического поля.

При этом образуется избыток ионов одного знака — диффузные слои противоионов, компенсирующие поверхностный заряд стенок (см. разд. 1.1). Теория возникающего двойного электрического слоя и связанных с ним электроповерхностных явлений более подробно излагается в известных монографиях [45, 47, 57].

Неоднородное распределение концентрации растворенных веществ (в молекулярной и ионной формах) по сечению тонких пор влияет на вязкое течение растворов. Втекающий в тонкую пору раствор изменяет свою концентрацию и, следовательно, свою вязкость. На изменении концентрации растворов при прохождении через тонкие поры основывается, в частности, технология обратного осмоса [58].

Если структура чистого растворителя в тонких порах изменена, попадающее в пору растворенное вещество может вызвать перестройку микроструктуры растворителя и этим повлиять на вязкость жидкости в поре. Аналогичные эффекты известны и в случае объемных жидкостей. Так, вязкость водных растворов даже за счет относительно небольших добавок может быть повышена или понижена по сравнению с объемной водой [59]. В первом случае говорят о структуроукрепляющем, а во втором — о структуроразрушающем действии растворенных молекул или ионов. Однако поскольку структура воды в тонких порах отличается от объемной, действие одних и тех же растворенных веществ на вязкость объемной воды и вязкость ее граничных слоев может быть различным.

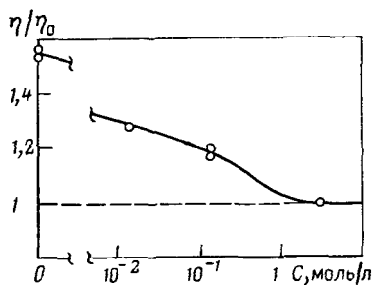


Рис. 3.9. Влияние концентрации электролита KCl на относительную вязкость водных растворов в тонкопористом стекле

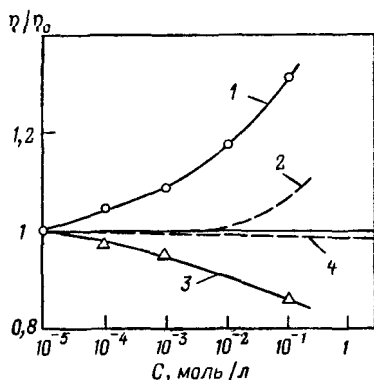


Рис. 3.10. Изменение вязкости  $\eta$  водных растворов сахарозы (1, 2) и KCl (3, 4) по сравнению с вязкостью объемной воды  $\eta_0$ :

2, 4 — для объемной воды; 1, 3 — для воды в порах стеклянной мембраны (радиус пор 1,8 нм)

На рис. 3.9 приведены результаты измерений вязкости  $\eta$  водного раствора KCl в пористом стекле со средним радиусом пор около 10 нм [60]. Вязкость растворов низкой концентрации в порах значительно превышает вязкость объемного раствора той же концентрации, что связано с изменением структуры растворителя. Вязкость чистой воды была здесь повышена в 1,6 раза (точка *a* на рис. 3.6).

Повышение концентрации приводит к снижению вязкости раствора в порах. При концентрации выше 1 моль/л она практически не отличается от соответствующих значений для объемного раствора. Внедрение ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  ведет, таким образом, к разрушению особой структуры воды в тонких порах.

В случае объемной воды ионы  $K^+$  и  $Cl^-$  также являются структуроразрушающими. Однако вязкость объемного водного раствора  $\eta_0$  при повышении концентрации KCl до 1 моль/л снижается всего на 2%. В тонких порах разрушающее действие тех же ионов выражено сильнее (см. рис. 3.9). Влияние на структуру жидкости в тонкой прослойке электрического поля ионов перекрывает при некоторой достаточно высокой концентрации влияние поверхностей прослойки. Чем меньше влияние поверхности на структуру воды, тем при меньшей концентрации электролита происходит переход к структуре объемного раствора.

При течении через тонкие поры ( $r=1,8$  нм) растворов сахарозы наблюдается рост вязкого сопротивления при повышении концентрации раствора (кривая 1 на рис. 3.10). При этом он значительно более резко выражен, чем для объемных растворов сахарозы (кривая 2). Как видно, и в этом случае влияние растворенных веществ на вязкость в тонких порах значительно более сильное: равное повышение вязкости вызывается значитель-

но меньшей концентрацией сахарозы. Как известно, сахароза относится к добавкам, укрепляющим объемную структуру воды. Ее структуроукрепляющее действие выражено много сильнее в случае воды, находящейся в тонких порах.

Для сравнения на рис. 3.10 показано изменение вязкости растворов KCl различной концентрации в порах той же мембраны (кривая 3). Вязкость раствора KCl становится меньше вязкости объемной воды  $\eta_0$ , как и вязкость объемных растворов KCl (кривая 4). Таким образом, влияние сахарозы и KCl на вязкость растворов как в случае объемной воды, так и воды в тонких порах качественно одинаково. Однако количественно как структуроукрепляющий (в случае сахарозы), так и структуроразрушающий (в случае KCl) эффекты много сильнее выражены в воде, находящейся в тонких гидрофильных порах. Структура воды в тонких порах значительно более чувствительна к добавкам растворенных молекул и ионов электролита, чем объемная вода. Поэтому при оценке вязкости поровой влаги нельзя использовать табличные значения для объемных растворов — расхождение может быть значительным.

Во всех обсуждавшихся выше экспериментах с модельными пористыми телами и тонкими капиллярами течение жидкостей было ньютоновским, обнаруживая лишь изменения сдвиговой вязкости. Как было показано в работе [61], не проявляет (в пределах возможной погрешности измерений  $\approx 10^{-10}$  Н/см<sup>2</sup>) неньютоновских свойств также и объемная вода.

В заключение этого раздела следует сказать о влиянии коллоидных частиц и макромолекул полимеров на вязкость жидкости в порах. Адсорбция ПАВ и полимерных молекул на поверхности пор приводит к сужению их просвета и росту вязкого сопротивления течению [62]. В том случае, когда стенки канала не адсорбируют полимер, его концентрация в пристенном слое может снижаться, что уменьшает вязкое сопротивление течению. Таким образом, вязкое сопротивление при течении полимеров и их растворов в порах зависит от структуры граничного слоя полимера — его положительной или отрицательной адсорбции на стенках поры. Течение растворов полимеров по тонким каналам может сопровождаться также фракционированием макромолекул по размерам, вызванным их различной адсорбцией и различной степенью увлечения макромолекул потоком растворителя.

Влияние коллоидных частиц на вязкое течение раствора через тонкие поры может быть различным в зависимости от того, как взаимодействуют частицы с поверхностью пор. Если частицы прилипают к поверхности за счет действия поверхностных сил, поры забиваются, что ведет к практическому прекращению фильтрации. Если частицы отталкиваются от поверхностей поры (например, в случае одинакового заряда поверхности пор и частицы), то их нахождение в центральной части поры тормозит течение тем сильнее, чем меньше остающийся просвет между

частицей и стенками пор. Для сферических частиц радиусом  $R$  в цилиндрическом канале радиусом  $r$  относительное снижение скорости течения жидкости  $v$  при нахождении частицы на оси канала можно рассчитать на основании известных решений [63]:

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \frac{3rN(k_1 - k_2)}{2l}, \quad (3.9)$$

где  $v_0$  — скорость Пуазейлевского течения в отсутствие частиц;  $N/l$  — число частиц на единицу длины канала  $l$ .

Коэффициенты  $k_2$  и  $k_1$ , зависящие только от значения отношения  $R/r$ , табулированы в [63]. Так, для частиц с  $R=3$  мкм в капилляре с  $r=10$  мкм ( $R/r=0,3$ ) при расстоянии между частицами  $l/N=100$  мкм изменение скорости течения составит менее 1%. Для частиц большего радиуса ( $R/r=0,6$ ) скорость течения при тех же условиях снизится примерно на 20%. Как видно из (3.9), падение скорости фильтрации жидкости в результате наличия частиц в центре канала будет тем большим, чем крупнее частица и чем больше их приходится на единицу длины канала. Если же частицы остаются при течении жидкости в поре неподвижными ( $k_2=0$ ), то скорость течения падает еще более резко: на 10% — в первом из рассмотренных случаев и более чем в 100 раз — во втором.

С некоторой степенью приближения уравнение (3.9) можно применить и к течению через поры разбавленных растворов крупных молекул. Повышение вязкости растворов сахарозы  $C=0,1$  моль/л ( $2\delta=0,48$  нм) в тонких порах мембраны ( $r=1,82$  нм), рассчитанные по уравнению (3.9), составит не более 1%. Это показывает, что причиной изменения вязкости растворов сахарозы (см. рис. 3.10) являются не гидродинамические эффекты, а изменение структуры воды.

В том случае, когда размер коллоидных частиц мал по сравнению с радиусом поры, течение разбавленной дисперсии следует уравнению Эйнштейна

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi), \quad (3.10)$$

где  $\varphi$  — объемная доля частиц в дисперсии;  $\eta_0$  — вязкость дисперсионной среды, свободной от частиц.

Повышение вязкости ( $\eta > \eta_0$ ) связано с диссипацией энергии вследствие вращения частиц в потоке, где есть градиент скорости. Вращательный момент создается разностью напряжений сдвига на разных сторонах частиц.

Вращение частиц создает кроме того силу, стремящуюся сдвинуть их к центру канала. Поэтому приповерхностные слои имеют меньшую концентрацию частиц и, следовательно, более низкую вязкость. При этом наблюдается эффект «проскальзывания» дисперсии, аналогичный скольжению чистых жидкостей, с тем отличием, что он проявляется не на молекулярном, а на коллоидном уровне. Причиной поверхностного «скольжения»,

как было показано выше, может быть также отталкивание частиц от стенок — их отрицательная адсорбция.

Уравнение (3.10) применимо при  $\phi \leq 0,1$ . Для более концентрированных систем, где необходимо учитывать гидродинамическое взаимодействие частиц между собой, известны только численные решения [63]. Следующим приближением является добавление к ряду в скобках квадратичного члена  $+7,5\phi^2$ . Когда концентрация становится настолько большой, что кроме гидродинамического становится существенным взаимодействие за счет поверхностных сил при сближении и столкновении частиц, система перестает быть ньютоновской, обнаруживая предельное напряжение сдвига и зависимость вязкости от скорости деформации.

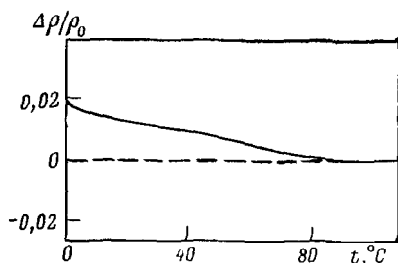
### 3.4. Плотность

Значительно меньше, чем вязкость, экспериментально исследована плотность жидкостей в тонких порах. Хотя численные методы (см. разд. 3.1) указывают на очевидность изменений плотности граничных слоев, проследить эти изменения в прямом физическом эксперименте трудно. Это связано, с одной стороны, со значительно меньшим масштабом изменений плотности чем, например, вязкости. Так, если вязкость воды уменьшается при повышении температуры от 20 до 60° С примерно вдвое, то изменения плотности не превышают при этом 1,5%. Вязкость является значительно более структурно-чувствительным свойством, чем плотность. Именно по этой причине измерения вязкости и были использованы в качестве основных при исследовании структурных изменений воды в тонких слоях.

Вторая трудность, возникающая при измерениях плотности, состоит в том, что для точного измерения объема жидкости, находящейся в порах, необходимо точно установить положение геометрической границы, отделяющей в поровом пространстве жидкость от твердой фазы. При этом положение геометрической границы может меняться в зависимости от размеров молекул жидкости. Более крупные молекулы не проникают в отдельные дефекты структуры реальной твердой поверхности, в результате чего различные жидкости могут занимать в одном и том же пористом теле различный объем. Это затрудняет выбор реперной жидкости, которую можно было бы использовать при пикнометрических измерениях плотности. Идеальная реперная жидкость должна занимать в пористом теле такой же объем, что и исследуемая, но отличаться от нее тем, что ее плотность во всей области порового пространства остается такой же, как и в объемном состоянии. Вследствие трудности выбора реперной жидкости данные, полученные пикнометрическим методом, обычно плохо воспроизводятся.

Наиболее достоверными следует, по-видимому, считать результаты, полученные из измерений теплового расширения [64,

Рис. 3.11. Зависимость изменений плотности воды  $\Delta\rho$  в тонких порах порошка  $\text{SiO}_2$  от температуры:  $\rho_0$  — плотность объемной воды при  $0^\circ\text{C}$ ; радиус пор  $r=5$  нм



65], — методом, не требующим применения эталонной жидкости. Термические изменения объема жидкости  $V(T)$  связаны с изменениями ее плотности. Если известна плотность воды в порах при какой-то одной температуре, то, зная функцию  $V(T)$  в широкой области значений  $T$ , можно определить и значения плотности при любой температуре. Вначале было установлено, что ход теплового расширения воды ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ ) в тонких порах порошков белой сажи ( $\text{SiO}_2$ ) и рутила ( $\text{TiO}_2$ ) качественно отличается от известной зависимости  $V(T)$  для объемной воды. Абсолютные измерения плотности, выполненные в последнее время [65], основываются на использовании в качестве реперной точки значений  $V$  при  $t \geq 70^\circ\text{C}$ , когда (как показано в разд. 3.2) свойства воды в тонких порах и в объеме различаются мало. Принимая плотность воды в тонких порах при  $t \geq 70^\circ\text{C}$  равной плотности объемной воды, можно было рассчитать значения плотности  $\rho(T)$  при более низкой температуре, когда структура воды в тонких порах отличается от объемной. Результаты представлены на рис. 3.11. Из них следует, что максимальные отличия плотности (при  $0^\circ\text{C}$ ) составляют около 2%, снижаясь до 1% при повышении температуры до  $40^\circ\text{C}$ . Повышенные значения плотности в тонких ( $r \approx 5$  нм) гидрофильных порах порошка  $\text{SiO}_2$  качественно согласуются с результатами численных экспериментов (см. разд. 3.1). В еще более тонких порах (цеолиты) повышение плотности воды достигает от 7 до 20% в зависимости от выбранного метода расчетов объема пор [66].

К сожалению, провести эксперименты методом теплового расширения удается далеко не со всеми пористыми телами и не со всеми жидкостями. Достаточно высокая точность может быть обеспечена лишь в том случае, если термический коэффициент расширения твердой фазы  $\chi_T$  много ниже значений  $\chi_T$  для жидкости в порах. В описанных выше опытах использовался порошок азросила ( $\chi_T = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ), который запрессовывался под давлением до 100 МПа (для обеспечения плотной упаковки частиц) в сосуд из инвара — сплава с очень низким  $\chi_T$  ( $\approx 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ).

Теоретические оценки плотности жидкостей в тонких прослойках могут быть сделаны на основе методов, учитывающих изотермическую сжимаемость  $\chi_P$  жидкости, находящейся в поле по-

верхностных сил твердой подложки. Количественные оценки удастся получить в рамках теории дисперсионных сил [67, 68], что позволяет провести расчеты только для неполярных жидкостей, когда можно пренебречь действием электростатических и структурных сил. Плотность простой жидкости в тонкой прослойке получается повышенной  $\rho > \rho_0$  при более слабом взаимодействии молекул жидкости между собою, чем с молекулами, составляющими вещество стенок прослойки. В приближении макроскопической теории дисперсионных сил это условие записывается как

$$\epsilon_1(i\xi) > \epsilon_3(i\xi) \text{ и } \chi_P [\partial \ln \epsilon_3(i\xi) / \partial \ln \rho_3] > 0,$$

где индексы 1 и 3 относятся к стенке прослойки и жидкости, соответственно [68].

В отличие от порошков аэросила и цеолитов, измерения в глинах указывают на понижение плотности воды до 2% в прослойках толщиной 2,5 нм между частицами [69]. Для измерений плотности здесь был применен метод, основанный на сопоставлении изменений объема влажной глины под действием приложенного внешнего давления и объема удаленной из нее при этом воды. Причины понижения плотности воды в глинах остаются не вполне ясными, тем более, что, как и в кварцевых системах, вязкость воды в глинах заметно повышена [70]. Обнаружена также и пониженная изотермическая сжимаемость  $\chi_P$  воды в порах глин [71], что лучше согласуется с повышенными значениями плотности воды. Как известно, значения  $\chi_P$  для объемной воды снижаются при ее уплотнении под действием внешнего давления.

Для тонких прослоек воды между гидрофильными поверхностями кварцевого стекла недавно обнаружено снижение температуропроводности прослоек толщиной 30 нм — примерно на 30% [72]. Это может быть вызвано ослаблением межмолекулярных водородных связей в тонких прослойках под влиянием ориентационного упорядочения молекул в граничных слоях воды.

## 4 | ТЕЧЕНИЕ В ЗАПОЛНЕННЫХ ЖИДКОСТЬЮ ПОРАХ

Изменение структуры и состава граничных слоев жидкостей влияет не только на скорость их течения через тонкие поры под действием градиента давления  $\nabla P$ , но и является причиной ряда дополнительных эффектов: капиллярного осмоса — течения под действием градиента концентрации растворенных веществ  $\nabla C$ ; электроосмоса — течения под действием градиента электриче-

ского потенциала  $\nabla E$ ; термоосмоса и термокристаллизационного течения — под действием градиента температуры  $\nabla T$ . Эти явления могут проявляться как в чистом виде, так и сопутствовать фильтрационному переносу, приводя к появлению при напорном течении градиентов концентрации, электрического потенциала и температуры.

Поэтому задачи массообмена в пористых телах должны решаться с учетом одновременного действия всех перечисленных выше градиентов. Следовательно, необходимо учитывать не только массовые потоки отдельных компонентов раствора, но и потоки энергии и электрического заряда. В приближении небольших скоростей массопереноса, что и имеет обычно место в случае тонкопористых тел, решение можно вести на основе термодинамики необратимых процессов (ТНП) [73, 74]. Появление потоков массы, тепла и заряда в общем случае нарушает статистическое равновесие. Однако если процессы, возмущающие равновесие, протекают медленнее, чем процессы релаксации системы к состоянию равновесия, то можно говорить о локальном равновесии, т. е. о равновесии в пределах физически бесконечно малого объема системы. Принцип локального равновесия, на котором построена ТНП, выполняется тем точнее, чем меньше отношение скорости изменения состояния за счет внешних сил и скорости восстановления равновесия за счет внутренних релаксационных процессов. Поскольку времена релаксации в газах и жидкостях малы ( $10^{-10}$ — $10^{-12}$  с), применение уравнений ТНП не ограничено очень малыми отклонениями от состояния равновесия всей системы. Это позволяет проводить на их основе расчеты многих реальных процессов.

При небольших отклонениях от равновесия можно использовать введенное Онзагером предположение о линейной связи между потоками и соответствующими градиентами. За исключением химических реакций, область, где выполняется это предположение, оказывается достаточно широкой. Применительно к массообменным процессам в пористых телах, полностью заполненных жидкостью, соответствующая система уравнений линейной ТНП для бинарных растворов имеет следующий вид:

$$V = \alpha_{11} \nabla \mu_1 + \alpha_{12} \nabla \mu_2 + \alpha_{13} \nabla E + \alpha_{14} (\nabla T / T) \quad (\text{моль/см}^2 \cdot \text{с}); \quad (4.1)$$

$$Q = \alpha_{21} \nabla \mu_1 + \alpha_{22} \nabla \mu_2 + \alpha_{23} \nabla E + \alpha_{24} (\nabla T / T) \quad (\text{моль/см}^2 \cdot \text{с});$$

$$J = \alpha_{31} \nabla \mu_1 + \alpha_{32} \nabla \mu_2 + \alpha_{33} \nabla E + \alpha_{34} (\nabla T / T) \quad (\text{А/см}^2);$$

$$W = \alpha_{41} \nabla \mu_1 + \alpha_{42} \nabla \mu_2 + \alpha_{43} \nabla E + \alpha_{44} (\nabla T / T) \quad (\text{Дж/см}^2 \cdot \text{с}).$$

Здесь  $V$  — поток растворителя (компонент 1);  $Q$  — поток растворенного вещества (компонент 2);  $\nabla \mu_1$  и  $\nabla \mu_2$  — соответствующие градиенты химического потенциала этих компонентов, связанные с градиентом давления и градиентом концентрации растворенного вещества следующими соотношениями:

$$\nabla \mu_1 = -v_m \nabla P; \quad \nabla \mu_2 = (\partial \mu_2 / \partial C)_P \nabla C \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{см}). \quad (4.2)$$

где  $v_m$  — молярный объем растворителя.

Феноменологические коэффициенты  $\alpha_{ik}$  подчиняются соотношениям симметрии Онзагера  $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$ , устанавливающим связь между перекрестными эффектами. Так, коэффициент  $\alpha_{12}$  характеризует капиллярный осмос, а перекрестный коэффициент  $\alpha_{21}$  — конвективный поток растворенного вещества; коэффициент  $\alpha_{13}$  — характеризует скорость электроосмоса, а  $\alpha_{31}$  — ток течения в пористом теле; коэффициент  $\alpha_{14}$  характеризует термоосмос, а  $\alpha_{41}$  — тепло переноса. Физический смысл других феноменологических коэффициентов будет обсуждаться ниже. Соотношения симметрии являются следствием инвариантности уравнений движения по отношению к обращению времени и гипотезы о рассасывании флуктуаций по макроскопическим законам.

Симметричные коэффициенты  $\alpha_{ii}$  характеризуют прямые эффекты: фильтрацию ( $\alpha_{11}$ ), диффузию растворенного вещества ( $\alpha_{22}$ ), электропроводность ( $\alpha_{33}$ ) и температуропроводность ( $\alpha_{44}$ ). Уравнения ТНП не определяют величины кинетических коэффициентов  $\alpha_{ik}$ . Явные выражения для них можно получить только в рамках молекулярно-кинетического подхода. Целью дальнейшего рассмотрения будет нахождение соответствующих выражений для феноменологических коэффициентов на основе уравнений микрогидродинамики и теории дальнодействующих поверхностных сил применительно к различным моделям пористой структуры. Это рассмотрение будет касаться основных, практически важных процессов массообмена.

#### 4.1. Фильтрация

Ограничимся вначале случаем, когда течение происходит под действием только перепада давления и градиенты других массовых сил при этом не возникают. Для ньютоновских жидкостей течение должно следовать тогда закону Дарси

$$V = -\alpha_{11} v_m \nabla P = -(K/\eta) \nabla P \quad (4.3)$$

( $K$  — коэффициент фильтрации;  $\eta$  — вязкость). Величина  $K$  зависит, естественно, от размеров пор в образце и особенностей геометрии порового пространства. Для модели пористого тела, состоящего из набора прямых цилиндрических капилляров различного радиуса  $r$ ,

$$K = (m/8v_m) \int_0^\infty r^2 F(r) dr \quad (\text{моль/см}), \quad (4.4)$$

откуда легко получить соответствующее выражение и для  $\alpha_{11}$ . Здесь  $m$  — активная пористость образца и  $F(r)$  — функция распределения пор по радиусам (см. рис. 2.13). Произведение  $F(r)dr$  характеризует в данном случае часть общей площади пор (в долях единицы), приходящуюся на интервал радиусов от  $r$  до  $r+dr$ . Как видно из (4.4), основной вклад в интеграл дают большие значения  $F(r)$  и  $r$ . Поэтому при нахождении функции распределения особое внимание должно быть уделено области мак-

симула и правой спадающей ветви графика  $F(r)$ . Фильтрационный вклад узких пор как правило незначителен. Однако они могут играть определяющую роль при массообмене под действием других градиентов.

Конкретизируя форму пор и задавая другими модельными представлениями о структуре порового пространства, можно получать другие выражения для  $K$  и, соответственно, для феноменологического коэффициента  $\alpha_{11}$ . Так, в случае, когда все поры имеют близкий или одинаковый радиус  $r=r_c$ , выражение (4.4) упрощается:

$$K=mr_c^2/8v_m; \quad \alpha_{11}=mr_c^2/8\eta v_m. \quad (4.5)$$

При подстановке этого выражения для  $K$  в уравнение (4.3) оно переходит в известное уравнение Пуазейля для течения вязкой жидкости в отдельном капилляре. Уравнение (4.5) используется для получения осредненной характеристики пористых структур (см. разд. 1.3).

В тонкопористых телах часто возникает необходимость учета измененной вязкости в граничных слоях и ее распределения по радиусу поры. Решение уравнений Навье — Стокса для случая переменной вязкости, зависящей от расстояния до стенки поры  $\eta(y)$ , приводит к следующему выражению для коэффициента  $\alpha_{11}$  (при  $r=r_c=\text{const}$ ) [75]:

$$\alpha_{11} = \frac{m}{v^2 m r_c^2} \int_0^{r_c} y dy \int_y^{r_c} \frac{y dy}{\eta(y)}, \quad (4.6)$$

где  $y$  — радиальная координата.

Для дальнейших расчетов необходимо задаться видом функции  $\eta(y)$ . Статистическая обработка экспериментальных зависимостей средней вязкости воды от радиуса капилляров (см. рис. 3.6) показала, что функция  $\eta(y)$  удовлетворяет следующей экспоненциальной зависимости:

$$[\eta(y) - \eta_0] / \eta(y) = a \exp [-b(r_c - y)]. \quad (4.7)$$

Здесь  $\eta_0$  — объемная вязкость воды за пределами граничного слоя; параметры  $a$  и  $1/b$  характеризуют, соответственно, вязкость у стенки поры (при  $y=r_c$ ) и протяженность зоны измененной вязкости, некоторую эффективную толщину граничного слоя. Подставив (4.7) в (4.6) и проведя интегрирование, получим:

$$\alpha_{11} = \frac{mr_c^2}{8\eta_0 v_m^2} \left[ 1 - 8a \left( \frac{1}{2B} - \frac{3}{2B^2} + \frac{3}{B^3} - \frac{3}{B^4} + \frac{3}{B^4 \exp B} \right) \right] = mr_c^2 / 8\eta_0 v_m^2 \quad (4.8)$$

( $B=br_c$ ). Как видно из сравнения этого выражения с (4.5), при наличии граничных слоев с повышенной вязкостью можно пользоваться переопределенным эффективным значением вязкости

$\eta_c > \eta_0$ , которое является функцией параметров распределения  $a$  и  $b$  и зависит от среднего радиуса капилляра  $r_c$ . Область применения этого уравнения ограничена значениями  $r_c > (1/b)$ , когда граничные слои не перекрываются. Для воды в кварцевых капиллярах:  $a=0,47$  и  $b=6,35 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ . Применение уравнения (4.8) ограничено радиусами пор  $r \geq 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . В случае более тонких пор в качестве  $\eta_c$  для воды можно просто использовать средние значения вязкости, приведенные на рис. 3.6.

Влияние пониженной вязкости граничных слоев воды, что имеет место при ее течении в капиллярах с гидрофобной поверхностью, можно учесть, вводя в уравнение Пуазейля скорости поверхностного скольжения  $v_0$ . Этим приемом область пониженной вязкости заменяется введением плоскости скольжения, совпадающей с поверхностью капилляра. Более строгим был бы, естественно, учет распределения пониженной вязкости  $\eta(y) < \eta_0$ . Однако пока эта зависимость экспериментально не изучена. Лишь в последнее время удалось, применяя тонкие гидрофобизованные кварцевые капилляры, получить некоторые оценки коэффициента скольжения  $\gamma$  для воды [46].

Уравнение Пуазейля с поправкой на скольжение принимает следующий вид:

$$v = \frac{r^2 \nabla P}{8\eta_0} \left( 1 + \frac{4\eta_0 \gamma}{r} \right) = \frac{r^2 \nabla P}{8\eta_c} \quad (\text{см/с}). \quad (4.9)$$

Коэффициент скольжения  $\gamma = v_0/\tau$  характеризует отношение скорости скольжения к напряжению сдвига на стенке капилляра, равному  $\tau = r \cdot \nabla P/2$ . Как видно из (4.9), и в этом случае можно пользоваться некоторым эффективным значением вязкости  $\eta_c$ , с тем, однако, отличием от (4.8), что здесь  $\eta_c < \eta_0$ .

Эффект скольжения проявляется тем заметнее, чем меньше радиус капилляра. Количественные оценки коэффициента скольжения удалось получить, используя тонкие кварцевые капилляры, внутренняя поверхность которых гидрофобизовалась обработкой триметилхлорсиланом из раствора в бензоле. На рис. 4.1, а показана схема экспериментальной установки. Гидрофобизованный капилляр 1 помещен одним концом в ампулу с водой, находящуюся в камере, где можно создавать давление  $P_1$ , превышающее атмосферное  $P_2$ . Вторым концом капилляр вклеен в более широкий гидрофильный капилляр 2, по смещению мениска в котором с помощью микроскопа 3 определяется скорость течения воды. Измерения по скорости смещения мениска непосредственно в гидрофобном капилляре плохо воспроизводились из-за влияния гистерезиса смачивания. Для сравнения были проведены также измерения скорости течения ртути в кварцевых капиллярах, исходная поверхность которых является лиофобной по отношению к ртути, не смачивается ею. В этом случае расход жидкости измеряли, собирая и взвешивая вытекающую из тонкого капилляра 1 ртуть (см. рис. 4.1, б).

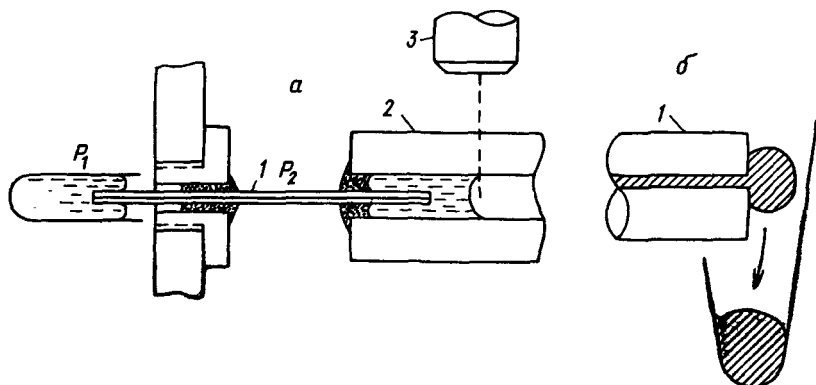


Рис. 4.1. Схема измерений скольжения жидкостей в лиофобных капиллярах: а — вода; б — ртуть; см. также пояснения в тексте

Скорость скольжения определяли путем сравнения скорости течения воды, не смачивающей капилляр, со скоростью течения в том же гидрофобном капилляре полностью смачивающей его жидкости — четыреххлористого углерода. По известным объемным значениям вязкости  $\text{CCl}_4$  можно было определить средний радиус капилляра  $r$ , после чего в уравнении (4.9) остается только одна неизвестная величина — коэффициент скольжения  $\gamma$ .

На рис. 4.2 в качестве примера приведены результаты одного из сравнительных измерений скоростей смещения мениска в мерном капилляре для воды (кривая 1) и  $\text{CCl}_4$  (кривая 2). Объемная вязкость этих жидкостей при температуре опыта  $23,7^\circ\text{C}$  была практически одинаковой, differing всего на 1%. Поэтому более высокая скорость течения воды была обусловлена ее скольжением.

В результате нескольких десятков таких измерений для воды в гидрофобизованных капиллярах (имеющих краевой угол  $\theta$  от  $72^\circ$  до  $100^\circ$ ) значения коэффициента скольжения получены равными  $\gamma = (3 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{Н} \cdot \text{с}$ . Это приводит к значениям  $\eta_c/\eta_0 = 0,893$  для  $r = 1 \text{ мкм}$ ,  $0,455$  — для  $r = 0,1 \text{ мкм}$  и  $0,077$  — для  $r = 0,01 \text{ мкм}$ . Как видно из проведенных оценок, эффект скольжения заметно ускоряет фильтрацию воды в гидрофобных пористых телах со средними радиусами пор менее  $1 \text{ мкм}$ . В случае очень тонких пор ( $r = 10 \text{ нм}$ ) скорость фильтрации возрастает более чем на порядок по сравнению с истинно вязким течением при  $\eta = \eta_0 = \text{const}$ .

При улучшении смачивания коэффициент скольжения уменьшается, и при некотором значении краевого угла  $\theta < 70^\circ$  осуществляется течение по сети пор с объемной вязкостью воды  $\eta_0$ . Дальнейшее повышение гидрофильности пористого тела (при  $\theta \rightarrow 0^\circ$ ) приведет к росту вязкости воды в порах и течению с повышенной эффективной вязкостью  $\eta_c > \eta_0$ . Таким образом, вяз-

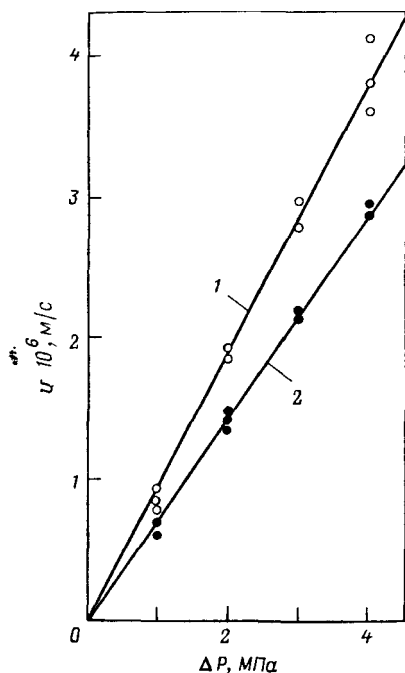
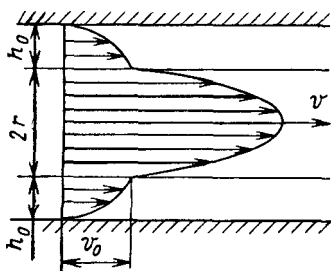


Рис. 4.2. Скорости течения воды (1) и  $\text{CCl}_4$  (2) в гидрофобизованном кварцевом капилляре:

$r=0,88 \text{ мкм}$ ;  $L=5,71 \text{ см}$ ;  $23,7^\circ \text{C}$

Рис. 4.3. Распределение скоростей течения  $v(y)$  в капилляре при наличии тонкопористого слоя толщиной  $h_0$  на его поверхности



кое течение воды и других жидкостей существенным образом зависит от условий смачивания, которые определяются в свою очередь соотношением сил взаимодействия молекул жидкости друг с другом и с молекулами вещества стенок. Как видно, в конечном счете эффекты фильтрации определяются полем поверхностных сил, формирующим определенные свойства граничных слоев жидкости.

Для ртути в лиофобных кварцевых капиллярах получены несколько более высокие значения коэффициента скольжения:  $\gamma = (5 \pm 3) \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{Н} \cdot \text{с}$ . Большой разброс значений  $\gamma$  связан с влиянием на скольжение в этом случае адсорбции газа. При давлении газа (азот) более 3—4 МПа значения  $\gamma$  заметно возрастали, приближаясь к полученным ранее Д. М. Толстым для ртути в стеклянных капиллярах. По данным [25] между ртутью и лиофобными стенками остается зазор около 0,15 нм, резко ослабляющий сцепление поверхностей стекла и ртути.

Во многих случаях стенки пор не являются твердыми и гладкими. Так, известно, что при длительном контакте с водой поверхность химически стойкого стекла и даже кварца постепенно разрыхляется, образуя тонкопористый поверхностный слой, или гель-слой. Толщина этого слоя по разным оценкам может достигать до нескольких нанометров. Проницаемость поверхностного слоя геля мала, но при радиусе поры, соизмеримом с толщиной пористого поверхностного слоя, вклад последнего в фильтраци-

онный перенос может становиться ощутимым. В первом приближении его можно свести к эффекту, аналогичному скольжению в лиофобных порах, что видно из приведенного на рис. 4.3 распределения локальных скоростей течения. Роль «скорости скольжения» играет в этом случае тангенциальная составляющая скорости течения  $v_0$  на границе пористого слоя с каналом поры. Получены зависимости такого «коэффициента скольжения» от толщины пористого слоя и его фильтрационных характеристик [76]. В приближении пористого слоя как ньютоновской жидкости с высокой вязкостью  $\eta_p \gg \eta$  прирост средней скорости течения в поре равен

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \frac{4h_0}{r} \left( \frac{\eta}{\eta_p} \right), \quad (4.10)$$

где  $V_0$  — средняя скорость течения при  $h_0=0$ .

Вклад течения в пористом слое тем выше, чем больше его толщина и меньше вязкое сопротивление  $\eta_p$ .

Роль, аналогичную сплошному пористому слою, может играть также и микрошероховатость; в этом случае  $h_0$  равна примерно половине высоты неровностей.

Такие же эффекты могут иметь место и в случае твердых стенок поры, на которых образуются адсорбционные слои ПАВ и полимеров. Толщина адсорбционных слоев ПАВ, в зависимости от длины углеводородной цепи, может составлять до 3—5 нм. Адсорбционные слои значительно большей толщины образуются при адсорбции полимеров. В зависимости от молекулярной массы полимера они могут составлять до нескольких сот нанометров. Их отличительной особенностью является неоднородность структуры адсорбционного слоя, более плотная у поверхности и рыхлая — в периферийных частях. Это приводит к тому, что наружная часть адсорбционного слоя полимера может легко деформироваться под действием напряжения сдвига, создаваемого тангенциальным вязким потоком, что осложняет картину течения. Это относится и к гель-слоям, предельное напряжение сдвига которых может быть настолько снижено в наружных слоях, что эти слои срываются протекающим через кварцевый капилляр раствором [77]. Оторванные хлопья геля, проходя вместе с жидкостью по системе пор, могут задерживаться в отдельных сужениях пор и адсорбироваться на поверхности расширений, где скорости течения и действующие напряжения сдвига меньше, или в тупиковых порах, что меняет структуру порового пространства.

Рассмотренные выше поправки не приводили к отклонениям от линейной связи между градиентом давления и скоростью течения, выраженной законом Дарси, которому отвечает форма записи (4.3). Между тем в целом ряде случаев экспериментально наблюдались отклонения от этого закона для реальных пористых тел. Одной из наиболее часто упоминаемых причин яв-

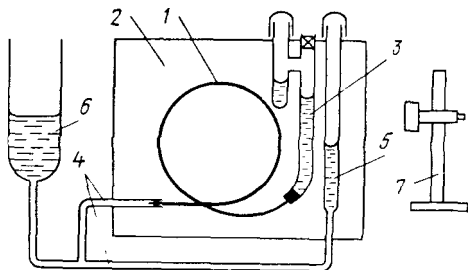


Рис. 4.4. Схема экспериментальной установки для измерения скоростей течения воды при очень малых градиентах давления.

Пояснения см. в тексте

ляется предполагаемое существование предельного напряжения сдвига у объемной воды  $\tau_0 = 10^{-3} \text{ Н/м}^2$  [78]. Однако более точные измерения, проведенные в условиях, когда было в значительной мере ослаблено влияние гистерезиса краевого угла в измерительном капилляре, показали, что с точностью до ошибки эксперимента предельное напряжение сдвига у объемной воды не обнаруживается [61].

На рис. 4.4 приведена схема экспериментальной установки. Свернутый кольцами капилляр 1 длиной около 6 м помещается в термостате 2. Один конец капилляра вставлен в измерительный капилляр 3, второй посредством полиэтиленовой трубки 4 соединяется с капилляром сравнения 5 и заполненным водой резервуаром 6, который можно перемещать по вертикали, меняя положение уровня жидкости. Капилляр сравнения и измерительный капилляр изготовлены из одного отрезка калиброванной трубки ( $d = 0,425 \text{ мм}$ ). Введение капилляра сравнения исключает поправку на капиллярное давление мениска в измерительном капилляре. Измеряемой величиной является разность уровней воды в капиллярах 3 и 5. Эта разность, измеряемая катетометром 7, определяет действующий перепад давления, а ее изменение — скорость перетока. Все измерения ведутся на отступающих менисках, что уменьшает влияние гистерезиса краевого угла.

На рис. 4.5 показана зависимость скорости смещения мениска от перепада давления, из которой следует, что предельное напряжение сдвига  $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м}^2$ , формально определяемое по величине отсекаемого зависимостью  $V(\Delta P)$  на оси  $\Delta P$  давления, сравнимо с погрешностью измерений, характеризуемой разбросом точек на графике. Это значение  $\tau_0$  на три порядка ниже значения, ранее считавшегося присущим объемной воде [78]. Если бы вода обладала предельным напряжением сдвига  $\tau_0 = 10^{-3} \text{ Н/м}^2$ , то ее течение с объемной вязкостью  $\eta_0$  в использованном в опытах капилляре должно было бы прекратиться при разности уровней менисков  $\approx 170 \text{ мм}$ . Однако экспериментально наблюдалось течение воды с вязкостью  $\eta_0$  при разности уровней менее 20 мм.

В то же время было бы неправильным полагать, что жидкостям вообще не может быть присуще динамическое предельное напряжение сдвига  $\tau_0$  и течение с более высокой вязкостью при

$\tau < \tau_0$ . Численные расчеты, проведенные для простых жидкостей методом молекулярной динамики, показывает, что при очень малых скоростях деформации они обнаруживают неньютоновские свойства — зависимость вязкости от скорости сдвига. Для определения реальной величины  $\tau_0$  для объемной воды необходимо дальнейшее повышение точности измерений.

Таким образом, наблюдаемые отклонения от закона Дарси не связаны с неньютоновскими свойствами объемной воды. Экспериментально показано, что закон Дарси хорошо выполняется при течении чистых жидкостей (не содержащих растворенных веществ) в пористых телах с жесткой структурой, не меняющей ее при изменении перепада давления. Эти измерения выполнены на пористых стеклах и фильтрах с различным средним радиусом пор  $r$  — от нескольких микрон до нескольких нанометров [45, 49, 50, 55, 60]. При уменьшении  $r$  обнаруживается лишь рост ньютоновской вязкости жидкости (см. разд. 3.2).

На рис. 4.6 представлены результаты опытов с тонкопористой стеклянной мембраной, используемой для обратноосмотического разделения растворов [50]. Как видно из графиков, все зависимости  $v(\Delta P)$  проходят через начало координат, что отвечает закону фильтрации Дарси. Фильтрационные зависимости хорошо воспроизводятся при повышении (светлые точки) и при понижении (темные точки) разности давления  $\Delta P$ , т. е. лишены

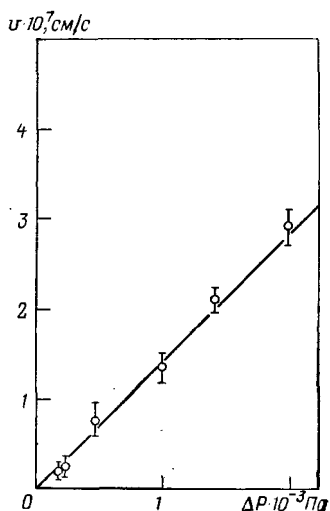


Рис. 4.5. Скорости течения воды в кварцевом капилляре радиусом  $r=6,5$  мкм и длиной  $L=5,7$  м в области очень низких перепадов давления  $\Delta P$

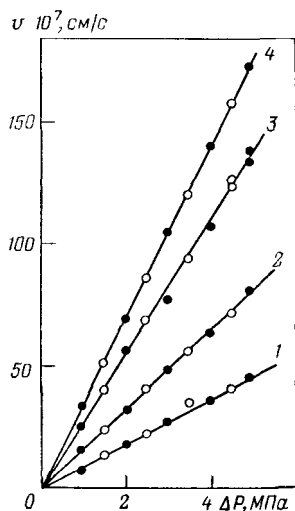


Рис. 4.6. Зависимости скорости фильтрации воды через пористое стекло со средним радиусом пор  $r=0,8$  нм от разности давления  $\Delta P$  при различных температурах:

$t$  (°C) = 20 (1); 40 (2); 60 (3); 70 (4)

гистерезиса. При повышении температуры скорость фильтрации растет, что отвечает снижению вязкости. Однако в случае тонких пор (как и в тонких капиллярах, см. рис. 3.7) вязкость снижается более резко, чем вязкость объемной воды. Это связано с происходящим при повышении температуры разрушением особой структуры воды в тонких гидрофильных порах.

В пористых телах с жестким скелетом отклонения от закона Дарси могут быть вызваны отличием реологических свойств фильтрующейся жидкости от свойств ньютоновских жидкостей из-за присутствия коллоидных частиц или полимерных молекул, образующих пространственные структуры. Такова, например, пластовая нефть, влага почв, грунтов и строительных материалов, а также жидкости, содержащиеся в реальных пористых телах, используемых в химической, пищевой и текстильной промышленности, технологии медицинских и биопрепаратов.

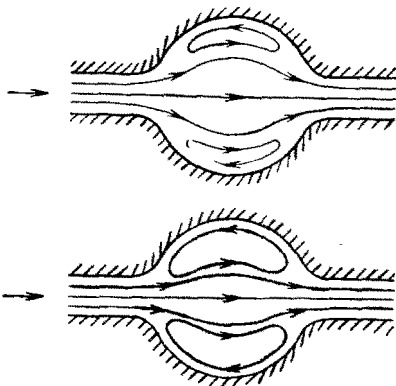
Наличие растворенных низкомолекулярных веществ может приводить к отклонениям от закона Дарси, имеющим другую природу, а именно вызванным явлением капиллярного осмоса. Этот эффект более подробно будет обсуждаться в разд. 4.3.

В жестких широкопористых телах, где поры имеют значительные локальные расширения, нелинейность зависимостей  $v(\Delta P)$  вызывается перестройкой линий тока при изменении градиента давления. Этот эффект экспериментально исследован на моделях пористой среды [79] и получил теоретическое обоснование [80]. При этом в расширениях могут возникать циркуляционные потоки, конфигурация и интенсивность которых зависит от скорости течения (рис. 4.7).

В несвязных, легко деформируемых пористых телах причиной нелинейности зависимостей  $v(\Delta P)$  является перестройка их пористой структуры под действием меняющегося перепада давления [81]. Эта перестройка может быть упругой, полностью обратимой, если приложенное давление не приводит к преодолению силового барьера между частицами (см. рис. 1.4). Чаще, однако, деформация сопровождается перемещением, перераспределением частиц, что приводит к необратимой структурной перестройке. Нелинейная зависимость  $v(\Delta P)$  характерна и для набухающих пористых тел.

Часто точным фильтрационным измерениям мешает нестабильность потока во времени, связанная с перестройкой структуры пористого тела в связи с его неравновесностью по отношению к фильтрующейся жидкости. Как и в коллоидных растворах, в пористых телах устанавливается в результате обменных и адсорбционных процессов свой равновесный состав жидкой дисперсионной среды. Ее замена, например, чистой водой или раствором отличного от дисперсионной среды состава приведет к изменению потенциальной кривой взаимодействия частиц (см. рис. 1.4) и, как следствие этого, равновесных расстояний между частицами, т. е. к набуханию или усадке. Из-за высокого вязкого сопротивления перемещение частиц в несвязном пори-

Рис. 4.7. Изменение линий тока в локальных расширениях пор при последовательном росте скорости течения



стом теле протекает медленно. Времена релаксации могут составлять несколько суток, а иногда и месяцев. При этом фильтрационный поток выносит из пористого тела отдельные мелкие, непрочные закрепленные частицы и перемещает их в направлении течения, приводя к неоднородности структуры. Особенно значительной и длительной может быть структурная перестройка при фильтрации растворов, состав которых резко отличается от состава порового раствора, например, при проведении экспериментов с природными пористыми телами на дистиллированной воде.

Нестабильность фильтрационного потока может быть вызвана также деятельностью бактерий, изменением состава и концентрации растворенных газов [82], выделением растворенного в воде воздуха [78], что приводит к закупорке пор. Все эти явления следует учитывать при проведении фильтрационных экспериментов, имеющих целью как получение структурных характеристик пористого тела, так и исследование фильтрационных аномалий.

## 4.2. Электроосмотическое течение

Теоретическим и экспериментальным исследованием электрокинетических явлений посвящен ряд специальных монографий [47, 57], поэтому это явление будет рассмотрено здесь более узко, т. е. применительно только к массообменным процессам в тонкопористых телах. Для разбавленных растворов электролита система уравнений (4.1) сводится, в отсутствие термических эффектов, к следующему виду:

$$V = \alpha_{11} \nabla \mu_1 + \alpha_{13} \nabla E; \quad (4.11)$$

$$J = \alpha_{31} \nabla \mu_1 + \alpha_{33} \nabla E. \quad (4.12)$$

Обычным приемом, используемым для нахождения перекрестных коэффициентов, является расчет потока соответствующей субстанции (массы, заряда, энергии, растворенного компонента) под действием градиента давления, для чего используются гидродинамические решения. В данном случае, для взаимосвязанных потоков растворителя и электрического тока следует найти скорость переноса заряда конвективным потоком (в отсутствие электрического поля) или ток течения:

$$J_{\nabla E=0} = \alpha_{31} \nabla \mu_1 \quad (4.13)$$

Для применения уравнений гидродинамики необходимо задать некоторой моделью порового пространства. Наиболее простое решение получается для прямых каналов цилиндрической формы, когда диффузные ионные слои (см. разд. 1.1) не перекрываются и  $\chi h \gg 1$ , где  $h$  — характерный поперечный размер канала. В этом случае диффузный слой ионов располагается в пределах линейного участка профиля скорости

$$v(x) = -\chi S \nabla P / \Pi \eta, \quad (4.14)$$

где  $x$  — расстояние от поверхности поры;  $\Pi$  — ее периметр и  $S$  — площадь сечения.

Это выражение следует из уравнения Ньютона

$$\tau = \eta (dv/dx) = S \nabla P / \Pi,$$

записанного для случая, когда  $\partial v / \partial x = \text{const}$ .

Ток течения, отнесенный к площади сечения пористого тела, равен

$$J = (n\Pi/S) \int_0^\infty v(x) \rho(x) dx, \quad (4.15)$$

где  $n$  — пористость образца.

Распределение плотности объемного заряда  $\rho(x)$  в одиночном диффузионном слое дается уравнением

$$\rho(x) = (\epsilon_0 \kappa^2 \psi_1 / 4\pi) \exp(-\kappa x). \quad (4.16)$$

Интегрируя это уравнение по  $x$  от 0 до  $\infty$ , получим плотность поверхностного заряда, выраженную уравнением (1.7). Подставляя уравнение (4.16) в (4.15) и используя (4.14), получим:

$$J = \epsilon_0 \psi_1 \nabla P / (4\pi \eta). \quad (4.17)$$

Как видно из этого уравнения, ток течения при  $\chi h \gg 1$  не зависит от формы сечения поры. Поскольку толщина диффузного слоя ионов предполагается много меньшей размера поры, картина течения не отличается от течения вблизи плоской поверхности. Конфигурация сечения поры с цилиндрической поверхностью не должна однако содержать сужений и участков большой кривизны, где условие  $\chi h \gg 1$  могло бы нарушаться.

Сравнение (4.17) с (4.13) дает выражение для феноменологического коэффициента  $\alpha_{31}$ :

$$\alpha_{31} = -\epsilon_0 \psi_1 / (4\pi \eta v_m). \quad (4.18)$$

В силу соотношения Онзагера  $\alpha_{31} = \alpha_{13}$ , это позволяет получить искомое уравнение до скорости электроосмотического потока:

$$V_e = \alpha_{13} \nabla E = -\epsilon_0 \psi_1 \nabla E / (4\pi \eta v_m). \quad (4.19)$$

Уравнения (4.11, 4.12) позволяют рассчитывать течение жидкости при одновременном действии градиентов давления и элект-

трического потенциала, для чего кроме  $\alpha_{13}$  используются значения  $\alpha_{11}$ , определенные в разд. 4.1. Точно так же можно находить ток, протекающий через пористое тело при одновременном приложении внешнего электрического поля и разности давления. При этом  $\alpha_{33}$  — электропроводность раствора, заполняющего поры. Предполагается, что скелет пористого тела не обладает заметной электропроводностью. Приложение к пористому телу, обладающему поверхностным зарядом, разности потенциалов  $\Delta E$  может создавать гидростатическое давление. Его максимальная величина, определяемая из уравнения (4.11) при условии  $V=0$ , равна:

$$\Delta P = (\alpha_{13}/\alpha_{11}v_m)\Delta E. \quad (4.20)$$

Это давление тем больше, чем выше значения электрокинетического потенциала, определяющего величину  $\alpha_{13}$ , и чем меньше коэффициент фильтрации пористого тела. Для модели пористого тела, составленного из цилиндрических капилляров одинакового радиуса  $r_c$ , получим:

$$\Delta P = -(2\varepsilon_0\psi_1/\pi r_c^2 m)\Delta E. \quad (4.21)$$

Перекрытием эффектом является генерирование разности потенциалов  $\Delta E$  при течении под действием перепада давления  $\Delta P$  жидкости через пористое тело, обладающее поверхностным зарядом. Максимальное значение стационарной разности потенциалов  $\Delta E$ , достигаемое при  $J=0$ , равно

$$\Delta E_{J=0} = (\alpha_{31}/\alpha_{33}v_m)\Delta P. \quad (4.22)$$

Величина  $\Delta E_{J=0}$ , называемая потенциалом течения, пропорциональна приложенной разности давления  $\Delta P$ . Подставляя в (4.22) выражение для  $\alpha_{31}$  из (4.18), получим известное уравнение Гельмгольца — Смолуховского:

$$\Delta E/\Delta P_{J=0} = -\varepsilon_0\psi_1/(4\pi\eta K_0), \quad (4.23)$$

где  $K_0 = \alpha_{33}$  — удельная электропроводность жидкости,  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ .

Возникающий при напорном течении раствора потенциал течения вызывает встречный, тормозящий фильтрацию электроосмотический поток. Это явление носит название электровязкости и часто воспринимается как кажущееся повышение вязкости фильтрующейся жидкости. Роль этого эффекта при измерениях вязкости уже обсуждалась в разд. 3.3. Скорость течения с поправкой на встречный электроосмос получается равной

$$V = -\alpha_{11}v_m\nabla P \left(1 - \frac{\alpha_{13}\alpha_{31}}{\alpha_{11}\alpha_{33}v_m}\right). \quad (4.24)$$

Для модели цилиндрических капилляров одинакового среднего радиуса  $r_c$  после подстановки соответствующего выражения для феноменологических коэффициентов получим:

$$V = -\frac{K\nabla P}{\eta} \left(1 - \frac{\varepsilon_0^2\psi_1^2}{2\pi^2\eta K_0 v_m r_c^2 m}\right) = -\frac{K_e\nabla P}{\eta}. \quad (4.25)$$

Как видно из этого выражения, электровязкостный эффект не меняет линейной зависимости  $V$  от  $\nabla P$ , и закон Дарси формально сохраняется, но с переопределенным значением коэффициента фильтрации  $K_e < K$ . Величина эффекта не зависит от знака потенциала  $\psi_1$  и растет при уменьшении радиуса пор. Однако необходимо помнить, что рассмотренные выше уравнения действительны только при  $\chi h \gg 1$ , т. е. только в том случае, когда толщина диффузного слоя ионов много меньше ширины  $h$  или радиуса поры  $r$ . Электрокинетические эффекты в тонких порах в условиях перекрытия диффузных ионных слоев при  $\chi h \leq 1$  будут рассмотрены ниже.

Эффект потенциала течения имеет различные практические применения. Он может, в частности, использоваться для прямого преобразования механической энергии, затрачиваемой на перекачку жидкости, в электрическую. Максимальный КПД такого преобразования, составляющий до 17—20%, достигается при  $\chi h \approx 1$  [83, 84]. На измерении потенциала течения основана также работа электрических датчиков давления [85]. Такой датчик состоит из мембраны, на которую действует давление, и пористой перегородки, через которую перетекает при деформировании мембраны раствор электролита. Возникающая при перетоке разность потенциалов  $\Delta E$ , пропорциональная  $\Delta P$ , измеряется с помощью электродов, установленных в разделенных перегородкой объемах раствора. По величине потенциала течения проводят измерения направления и скорости фильтрации в грунтах [86]. Электроосмос используется для обезвоживания пористых тел, электромелиорации, интенсификации двухфазного вытеснения и капиллярной пропитки, отмывки тканей.

Уравнения (4.11) и (4.23) применяются для определения электрокинетического или  $\zeta$ -потенциала, приписываемого неко-

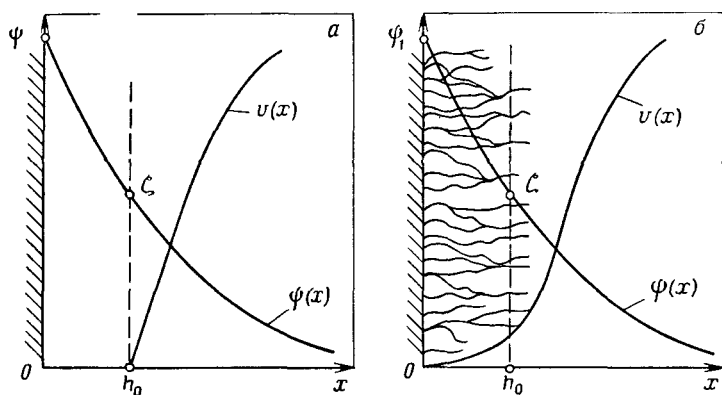


Рис. 4.8. Распределение электрического потенциала  $\psi(x)$  и локальных скоростей течения  $v(x)$  при наличии неподвижного слоя жидкости (а) и адсорбционных слоев (б)

торой плоскости скольжения (рис. 4.8, а), удаленной на расстояние  $h_0$  от твердой стенки. Ранее предполагалось, что слой жидкости толщиной  $h_0$  остается неподвижным в силу того, что он обладает достаточно высоким предельным напряжением сдвига  $\tau_0$ . Так, в пористом теле с радиусом пор  $r=10$  мкм и толщиной  $l=5$  см при течении под действием перепада давления  $\Delta P \approx 10^4$  Па действующее на поверхность пор тангенциальное напряжение сдвига составило бы  $\tau = r\Delta P/2l = 1$  Н/м<sup>2</sup>. Для того чтобы слой  $h_0$  оставался неподвижным, его предельное напряжение сдвига должно было бы превышать 1 Н/м<sup>2</sup>. Такие значения  $\tau_0$  можно ожидать однако лишь для гелей и растворов полимеров, обладающих вязко-пластичными свойствами. Как было показано выше (см. разд. 3.3), граничные слои воды с измененной под влиянием поверхностных сил структурой сохраняют ньютоновские свойства и не обнаруживают измеримого предельного напряжения сдвига.

Причиной делавшегося предположения о существовании гидродинамически неподвижного слоя  $h_0$  являлось экспериментально установленное несоответствие между значениями потенциала поверхности  $\psi_1$ , измеренного адсорбционными методами, и электрокинетического потенциала, причем  $|\psi_1| \geq |\zeta|$ . Так как низкомолекулярные жидкости не теряют текучести вблизи твердой подложки, отличия  $\psi_1$  от  $\zeta$  в реальных пористых телах большей частью связаны с существованием поверхностных слоев геля, микрошероховатостью (в том числе микропор и поверхностных микротрещин), с адсорбцией полимерных молекул и ПАВ, создающих препятствие для течения жидкости (см. рис. 4.8, б). В этом случае под  $\zeta$ -потенциалом следует понимать некоторую эффективную величину, получаемую из электрокинетических измерений и характеризующую положение плоскости, за пределами которой скорость течения резко убывает.

Электрокинетические измерения в цилиндрических кварцевых капиллярах с твердой, ненарушенной молекулярно-гладкой поверхностью показали [87], что в отсутствие пористых поверхностных образований электрокинетический потенциал равен поверхностному ( $\zeta = \psi_1$ ), и гидродинамически неподвижный слой отсутствует ( $h_0 = 0$ ). В тех же капиллярах, но после 2—3 недель контакта с водой и водными растворами образуется поверхностный слой геля толщиной до 2 нм. С течением времени абсолютные значения  $\zeta$ -потенциала вначале растут в связи с ростом адсорбционной емкости гель-слоя по отношению к ОН-ионам, а затем, при дальнейшем росте толщины гель-слоя и разрыхлении его периферийной части, начинают снижаться. Срывая периферийную часть гель-слоя потоком жидкости при действии высоких перепадов давления, можно было восстановить более высокие значения  $\zeta$ -потенциала. Предельное напряжение сдвига наружной части гель-слоя составляет всего 2—3 Н/м<sup>2</sup>. Сдвиг более глубоко расположенных частей гель-слоя требует напряжений сдвига, превышающих 30—60 Н/м<sup>2</sup>.

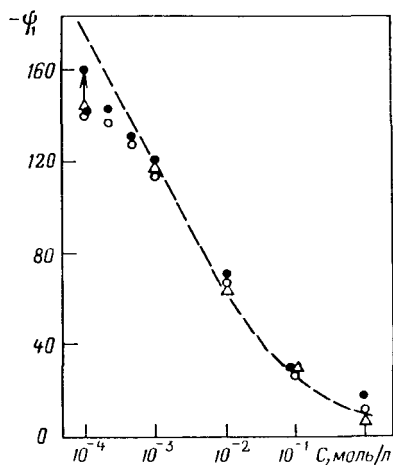
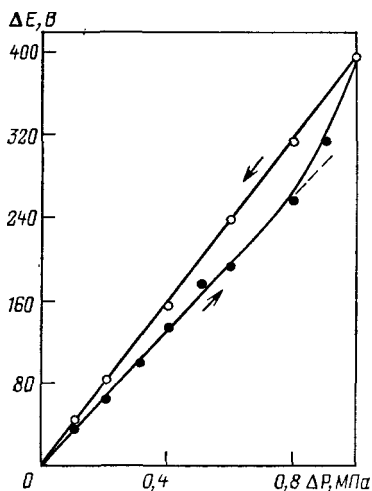


Рис. 4.9. Изменения потенциала течения  $\Delta E$  в капилляре с поверхностным гель-слоем ( $r=10$  мкм) при повышении перепада давления  $\Delta P$

Рис. 4.10. Введение поправки к измеренным значениям  $\psi_1$ -потенциала на повышенную вязкость граничных слоев воды

На рис. 4.9 представлены результаты измерений потенциала течения  $\Delta E$  для капилляра, длительное время выдержанного в контакте с водой. При первом повышении давления  $\Delta P$  (нижняя кривая) полученные значения  $\Delta E/\Delta P$  отвечают по уравнению (4.23)  $\xi$ -потенциалу, равному  $-94$  мВ. Однако при давлении  $\Delta P \geq 0,5$  МПа значения  $\Delta E$  меняются нелинейно и необратимо. При снижении  $\Delta P$  линейные изменения  $\Delta E$  следует теперь верхней кривой, отвечающей  $\xi = -102$  мВ. Более высокие абсолютные значения  $\xi$  отвечают срыву части гель-слоя и приближению плоскости скольжения к твердой ненарушенной поверхности капилляра. По давлению срыва  $\Delta P = 0,5$  МПа можно оценить предельное напряжение сдвига периферийной части гель-слоя:  $\tau_0 = \Delta P r / 2l$ , где  $l$  — длина капилляра. В данном опыте получено значение  $\tau_0 = 30$  Н/м<sup>2</sup>, что близко к предельному напряжению сдвига геля кремнекислоты с концентрацией твердой фазы около 30% по массе. Полагая, что в пределах гель-слоя спад значений потенциала следует экспоненциальному закону, по значениям  $\xi$ -потенциалов до и после отрыва можно определить толщину сорванной части гель-слоя, составившую около 2 нм.

В капиллярах с твердой, ненарушенной поверхностью без гель-слоя были обнаружены отклонения от уравнения Гуи, связывающего плотность поверхностного заряда  $\sigma$  с потенциалом поверхности при условии постоянства концентрации потенциал-

определяющих ионов (для кварца это условие отвечает постоянству рН):

$$\sigma = \left( \frac{2e_0 RTC}{\pi} \right)^{1/2} \operatorname{sh} \left( \frac{zF\psi_1}{2RT} \right) = \text{const}, \quad (4.26)$$

где  $z=1$  заряд ионов;  $F$  — число Фарадея;  $C$  — концентрация KCl, являющегося по отношению к поверхности кварца индифферентным электролитом.

Как видно из рис. 4.10, экспериментальные точки при  $C < 10^{-3}$  моль/л отклоняются от теоретической штриховой кривой, построенной по уравнению (4.26). Эти отклонения удается устранить, введя в уравнение Гельмгольца — Смолуховского (4.23) поправку на повышенную вязкость граничных слоев воды (см. уравнение 4.7). Теория электрокинетических явлений с учетом повышенной вязкости граничных слоев [88] приводит к следующей модификации выражения для потенциала течения

$$\frac{\Delta E}{\Delta P_{J=0}} = \frac{\varepsilon_0 [\psi_1 - (4af\gamma RT/zF)]}{4\pi\eta_0 K_0}. \quad (4.27)$$

Здесь

$$f = \frac{\exp(zF\psi_1/2RT) - 1}{\exp(zF\psi_1/2RT) + 1}; \quad \gamma = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{2n}}{[1 + 2n + (b/\kappa)]}, \quad (4.28)$$

где  $a$  и  $b$  — параметры распределения вязкости граничных слоев воды из уравнения (4.7).

Стрелкой и черной точкой на рис. 4.10 показан результат расчетов  $\psi_1$  по уравнениям (4.27, 4.28). Введение поправки на повышенную вязкость позволяет улучшить согласие эксперимента с теорией. В расчетах использованы значения констант  $a$  и  $b$ , полученные для воды. При более высокой концентрации введение поправки на повышенную вязкость (как видно из рис. 4.10) не требуется. При концентрации электролита выше  $10^{-3}$  моль/л происходит разрушение особой структуры граничных слоев воды, и вязкость раствора уже практически не отличается от объемной. В области концентрации  $C > 10^{-3}$  моль/л экспериментальные зависимости  $\psi_1(C)$  для кварцевых капилляров с твердой, ненарушенной поверхностью хорошо следуют теоретической зависимости (4.26).

Вблизи гидрофобных поверхностей, где возможно проскальзывание жидкости (см. разд. 3.2), вводится поправка к уравнению Гельмгольца — Смолуховского другого знака. Проведенное для этого случая решение [89] приводит, в случае невысоких потенциалов поверхности, к следующей модификации этого уравнения:

$$\frac{\Delta E}{\Delta P_{J=0}} = - \frac{\varepsilon_0 \psi_1}{4\pi\eta_0 K_0} (1 + \gamma\eta_0\kappa) \quad (4.29)$$

( $\gamma$  — коэффициент скольжения и  $1/\kappa$  — дебаевский радиус). Ис-

пользуя известные для воды значения  $\gamma = 3 \cdot 10^{-5}$ , получим, что произведение  $\alpha = \gamma \eta_0 \kappa$  составляет около 0,3, считая  $\eta_0 = 10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup> и  $\kappa = 10^5$  1/см. Это означает, что поправка к уравнению (4.23) составляет в случае воды около 30%. При повышении концентрации электролита величина поправки резко растет. Так, при  $C = 10^{-2}$  моль/л для 1-1-электролита ( $\kappa = 3 \cdot 10^6$  см<sup>-1</sup>) значение  $\psi_1$  без учета поправки на скольжение оказались бы завышенными на порядок ( $\alpha = 9$ ). Введение поправки на скольжение в работе [89] привело к значительному снижению полученных ранее [87] значений потенциала  $\psi_1$  и плотности поверхностного заряда гидрофобизованной триметилхлорсианом (метилированной) поверхности плавяного кварца.

Электроосмотическое течение может быть вызвано не только градиентом электрического потенциала, но и градиентом концентрации электролита, в отсутствие внешнего электрического поля. Соответствующая система уравнений, при  $\nabla P = 0$  и  $\nabla T = 0$ , принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} Q &= \alpha_{22} \nabla \mu_2 + \alpha_{23} \nabla E; \\ J &= \alpha_{32} \nabla \mu_2 + \alpha_{33} \nabla E. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Здесь  $\alpha_{22} = D_e / v_m RT$ , где  $D_e = D_+ D_- (z_+ + z_-) / (z_+ D_+ + z_- D_-)$  — эффективный коэффициент диффузии электролита;  $\alpha_{33}$ , как и ранее, — его электропроводность. Перекрестные коэффициенты  $\alpha_{23} = \alpha_{32}$  характеризуют перенос электролита под действием электрического поля в отсутствие градиента концентрации и обратный эффект — ток, вызванный градиентом концентрации электролита при  $\nabla E = 0$ , соответственно. Указанные эффекты имеют место только при различной подвижности ионов ( $D_+ \neq D_-$ ). Чаще всего возникает необходимость учета так называемого диффузионного потенциала  $\Delta E_d$ , образующегося при поддержании стационарного перепада концентрации электролита  $\Delta C$ . Из (4.30) при  $J = 0$ , имея в виду, что  $\Delta \mu_2 = RT \Delta C / C$ , следует:

$$\frac{\Delta E_d}{\Delta C} = - \frac{\alpha_{32} RT}{\alpha_{33} C} = \frac{RT(D_+ - D_-)}{FC(z_+ D_+ + z_- D_-)}, \quad (4.31)$$

где  $z$  — заряды ионов.

Возникновение диффузионного потенциала может служить причиной электроосмотического течения под действием градиента концентрации электролита:

$$V_e = \alpha_{13} \nabla E_d = - \frac{\varepsilon_0 \psi_1}{4\pi \eta v_m} \frac{RT(D_+ - D_-) \nabla C}{FC(z_+ D_+ + z_- D_-)}. \quad (4.32)$$

В широких порах, как видно из (4.32), скорость электроосмотического переноса под действием возникающего при  $\Delta C \neq 0$  диффузионного потенциала зависит от разности подвижностей ионов и потенциала поверхности  $\psi_1$ .

До сих пор рассматривались электрокинетические явления в широких порах и капиллярах, где диффузные слои ионов не

перекрываются. Их перекрытие в тонких порах при  $\kappa h \leq 1$ , не меняя методику расчета, приводит к другим выражениям для феноменологических коэффициентов  $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$ .

Изменения в расчетах связаны главным образом с изменением выражения для распределения плотности заряда  $\rho(x)$  и нелинейным распределением скоростей течения по сечению тонких пор. Аналитические выражения для  $\rho(x)$  удастся получить для малых потенциалов  $\psi_1$  и симметричного электролита. Для плоской щели полушириною  $h$  распределение плотности заряда дается уравнением [90, 47]

$$\rho(x) = \frac{\varepsilon_0 \kappa^2 \psi_1}{4\pi} \frac{\operatorname{ch} \kappa(h-x)}{\operatorname{ch} \kappa h}. \quad (4.33)$$

Плотность заряда максимальна вблизи стенок (при  $x=0$  и при  $x=2h$ ), когда  $\rho_0 = \varepsilon_0 \kappa^2 \psi_1 / 4\pi$ , и минимальна в середине щели (при  $x=h$ ), когда

$$\rho = \rho_0 / \operatorname{ch} \kappa h.$$

Для плоской щели выражение (4.15) для тока течения запишется теперь в виде

$$J = \frac{1}{2h} \int_0^{2h} v(x) \rho(x) dx. \quad (4.34)$$

Интегрирование этого уравнения после подстановки выражения (4.33) и вместо (4.14) — параболического распределения скоростей пуазейлевского течения (при  $\Delta E = 0$ )

$$v(x) = \frac{\nabla P}{2\eta} (x-2h)x \quad (4.35)$$

приводит к следующему выражению для коэффициента  $\alpha_{31}$ :

$$\alpha_{31} = -\frac{\varepsilon_0 \psi_1}{4\pi \eta v_m} \left( 1 - \frac{\operatorname{th} \kappa h}{\kappa h} \right). \quad (4.36)$$

Как видно, оно отличается от (4.18) множителем, стоящим в скобках. При  $\kappa h \rightarrow \infty$  его величина стремится к 1 и уравнение переходит в полученное для широких пор. При  $\kappa h \rightarrow 0$  отношение  $(\operatorname{th} \kappa h / \kappa h) \rightarrow 1$  и величина множителя стремится к нулю. Таким образом, в тонкопористых телах действие электрокинетических эффектов существенно ослабляется. Применительно к модели плоской щелевой поры коэффициент  $\alpha_{11}$ , получаемый интегрированием уравнения (4.35) профиля скоростей, равен

$$\alpha_{11} = -h^2 / 3\eta v_m^2. \quad (4.37)$$

Зная  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{31}$ , можно получить соответствующие выражения для потенциала течения и скорости электроосмоса.

В связи с рассмотренным выше влиянием электровязкости на течение в пористых телах запишем выражение (4.24) для тонких пор, с учетом эффекта перекрытия ДЭС. Подставляя

значения  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{13}$  и  $\alpha_{33}$ , вместо (4.5) получим:

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{3B(\kappa h - \text{th } \kappa h)^2}{\kappa h(1 + k_s) + [\text{th } \kappa h - (\kappa h / \text{ch}^2 \kappa h)](\kappa h)^3(B/2)} \quad (4.38)$$

где через  $V_0 = -(K/\eta) \nabla P$  обозначена скорость фильтрации в отсутствие электрокинетических эффектов ( $\psi_1 = 0$ ). Здесь  $B$  — безразмерный параметр, характеризующий потенциал поверхности

$$B = (\epsilon_0 \psi_1 \kappa / 4\pi)^2 (1/\eta K_0) \quad (4.39)$$

( $K_0 = \alpha_{33}$  — удельная электропроводность раствора). Значение  $k_s$  в уравнении (4.38) учитывает поверхностную электропроводность.

На рис. 4.11 (кривые 1 и 2) приведены результаты расчетов отношения  $V/V_0$  в функции  $\kappa h$  для рассмотренной модели плоской щели. Кривыми 3 и 4 показаны результаты расчетов Духина [47] для той же модели и кривой 5 — результаты расчетов Райса и Уайтхеда [91] для цилиндрических капилляров. В последнем случае принято  $h = r$ . Как видно из рис. 4.11, получены близкие зависимости, указывающие на то, что максимальное проявление электровязкостного эффекта имеет место при  $\kappa h$  от 1 до 3. Прохождение зависимостей через минимум связано с тем, что при фильтрации ток течения, создаваемый конвективным переносом, резко падает при уменьшении размера пор в связи с ростом гидродинамического сопротивления течению (уравнение 4.37), в то время как объемная электропроводность раствора, регулирующая величину потенциала течения (см. уравнение 4.23), остается неизменной, зависящей главным образом не от размеров пор, а только от суммарной площади их сечения. В реальных пористых телах учет дополнительного влияния поверхностной электропроводности приведет к еще более значительному падению значений  $V/V_0$  при  $\kappa h \rightarrow 0$ . В тонкопористых телах ( $r \rightarrow 0$ ) вклад поверхностной проводимости значительно выше в связи с опережающим ростом удельной поверхности при том же объеме пор.

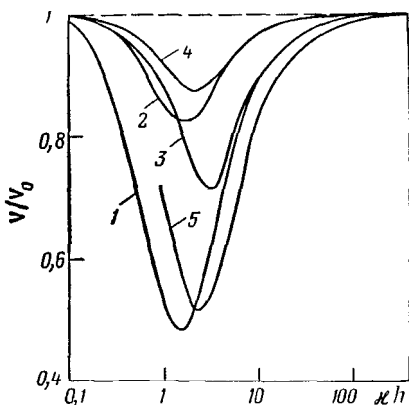
Рассмотрим в заключение этого раздела один из термоэлектрических эффектов — возникновение термоэдс под влиянием различной теплоты переноса (Дж/моль) анионов  $Q_-$  и катионов  $Q_+$  в электрическом поле. Система уравнений термодинамики необратимых процессов записывается для этого случая как

$$\begin{aligned} J &= \alpha_{33} \nabla E + \alpha_{34} (\nabla T/T); \\ W &= \alpha_{43} \nabla E + \alpha_{44} (\nabla T/T). \end{aligned} \quad (4.40)$$

Если теплоты растворения ионов различны ( $Q_+ \neq Q_-$ ), то при контакте через пористую перегородку растворов электролита одинаковой концентрации, но находящихся при различной температуре, возникнет перенос ионов, т. е. электрический ток, величина которого  $J = \alpha_{34} \nabla T/T$  определяется коэффициентом  $\alpha_{34}$ . Стационарное состояние системы устанавливается при  $J = 0$ , когда термодиффузия ионов уравновешивается током обратного

Рис. 4.11. Зависимости  $V/V_0$  от  $\kappa h$ , характеризующие влияние электровязкостных эффектов:

$B=5$  (кривые 1, 3, 5);  $B=0,5$  (кривые 2 и 4)



направления под действием возникающего термодиффузионного потенциала, равного для симметричного электролита:

$$\Delta E_t / \Delta T = -\alpha_{34} / \alpha_{33} T. \quad (4.41)$$

Выражение для  $\alpha_{34}$  можно получить, определив величину потока тепла или тепла переноса  $W = \alpha_{34} \cdot \nabla E$ , связанного с отличием теплот растворения анионов  $Q_-$  и катионов  $Q_+$ , переносимых под действием электрического поля  $\nabla E$  при  $\nabla T = 0$ :

$$W = \alpha_{33} (Q_+ - Q_-) \nabla E / 2F. \quad (4.42)$$

Сравнивая это выражение с предыдущим, получим

$$\alpha_{43} = \alpha_{33} (Q_+ - Q_-) / 2F. \quad (4.43)$$

Это позволяет найти выражение и для скорости электроосмоса, вызванного разностью температуры в отсутствие градиента концентрации раствора электролита и в отсутствие внешнего электрического поля:

$$V_t = \alpha_{13} \nabla E_t = -\alpha_{13} \alpha_{34} \nabla T / \alpha_{33} T. \quad (4.44)$$

Для модели широких цилиндрических капилляров, подставляя в (4.44) соответствующие выражения для  $\alpha_{13}$  из (4.18) и  $\alpha_{34} = \alpha_{43}$  — из (4.43), получим

$$V_t = \frac{\varepsilon_0 \psi_1 (Q_+ - Q_-) \nabla T}{8 \pi \eta F v_m T}. \quad (4.45)$$

Скорость термоэлектроосмоса не зависит ни от размеров пор (при  $\kappa h \gg 1$ ), ни от электропроводности раствора. Последнее объясняется тем, что и тепло переноса и обратный электрический ток под действием возникающей разности потенциалов — оба одинаково (линейно) зависят от  $\alpha_{33}$ .

Значения термодиффузионных потенциалов обычно невысоки. Так, для водных растворов KCl и NaCl ( $Q_+ - Q_-$ )  $\approx 3 \cdot 10^3$  Дж/моль, и величина  $\Delta E_t / \Delta T$  составляет около  $5 \cdot 10^{-5}$  В/град. Это означает, что даже при перепаде температуры в  $100^\circ$  термодиффузионная разность потенциалов не превышает 5 мВ. Эффект может быть значительным при более сильном отличии теплот растворения ионов.

При уменьшении размеров пор значения коэффициента  $\alpha_{13}$ , как видно из уравнения (4.36), снижаются. Поэтому в тонкопо-

ристых телах термоосмотические эффекты проявляются слабее. Впрочем, это относится ко всем рассмотренным здесь электрокинетическим явлениям.

### 4.3. Капиллярный осмос

Капиллярным осмосом называется течение раствора в порах или в капилляре под действием перепада концентраций и в отсутствие градиента давления. Одно из таких явлений было уже рассмотрено в предыдущем разделе. При поддержании градиента концентрации раствора электролита поток жидкости был вызван разностью подвижностей ионов, приводившей к возникновению диффузионного потенциала (см. уравнение 4.31). Однако этот эффект сводится, по существу, к одному из проявлений электроосмотического течения со скоростью, определяемой уравнением (4.32).

Явление капиллярного осмоса в общем случае связано с существованием вблизи поверхностей адсорбционных слоев ионов или нейтральных молекул, диффузная часть которых способна увлекаться потоком жидкости. Как будет показано ниже, капиллярный осмос в растворах электролитов может проявляться и при одинаковой подвижности ионов, в отличие от рассмотренного выше концентрационно-электрокинетического эффекта. Экспериментальное обнаружение капиллярного осмоса не только для электролитов, но и для неионных растворов служит прямым подтверждением реальности диффузного строения адсорбционных слоев в растворах.

Явление капиллярного осмоса открыто и впервые исследовано Дерягиным с сотр. [92]. Теория капиллярного осмоса развита в работах Дерягина и Духина с сотр. [57, 93—95]. С целью сохранения единства подхода к рассматриваемым явлениям приведем вывод уравнений капиллярного осмоса на основе термодинамики необратимых процессов. Применительно к разбавленным растворам система уравнений (4.1) при  $\nabla T = 0$  и  $\nabla E = 0$  принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} V &= \alpha_{11} \nabla \mu_1 + \alpha_{12} \nabla \mu_2; \\ Q &= \alpha_{21} \nabla \mu_1 + \alpha_{22} \nabla \mu_2. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Здесь коэффициент  $\alpha_{12}$  определяет скорость капиллярного осмотического течения жидкости  $V_c$  под действием градиента химического потенциала растворенного вещества  $\nabla \mu_2$  при  $\nabla \mu_1 = 0$ . Как и обычно, используем для нахождения  $\alpha_{12}$  расчет перекрестного коэффициента  $\alpha_{21} = \alpha_{12}$ , определяющего поток массы растворенного компонента  $Q = \alpha_{21} \cdot \nabla \mu_1$  под действием градиента давления  $\nabla P = -\nabla \mu_1 / v_m$ .

В широких порах, где диффузные адсорбционные слои не перекрываются и профиль скорости  $v(x)$  в пределах диффузного слоя можно считать линейным, по аналогии с (4.14), (4.15) и

(4.17), получим

$$Q = -(\nabla P / \eta) \int_0^{\infty} [C(x) - C_0] x dx, \quad (4.47)$$

где  $C(x)$  — концентрация в зоне диффузного адсорбционного слоя;  $C_0$  — концентрация объемного раствора за пределами адсорбционного слоя.

Значения концентрации выражены здесь в моль/см<sup>3</sup>. Сравнивая (4.47) с  $Q = -\alpha_{21} \cdot \nabla P v_m$ , найдем выражение для  $\alpha_{21}$ :

$$\alpha_{21} = \alpha_{12} = (1/\eta v_m) \int_0^{\infty} [C(x) - C_0] x dx. \quad (4.48)$$

Используя известное выражение для градиента химического потенциала растворенного компонента  $\nabla \mu_2 = RT \nabla C / C_0$ , получим следующее уравнение для скорости капиллярного осмоса:

$$V_o = \alpha_{12} \nabla \mu_2 = -\frac{RT \nabla C}{\eta v_m} \int_0^{\infty} \frac{C(x) - C_0}{C_0} x dx = -\frac{RT \xi_0}{\eta v_m} \nabla C \quad (4.49)$$

( $\xi_0 C_0$  — момент адсорбции). Величина  $\sqrt{\xi_0}$ , имеющая размерность длины, характеризует толщину диффузного адсорбционного слоя. При  $C(x) = C_0$ , когда нет адсорбции, капиллярно-осмотическое скольжение не имеет места,  $V_o = 0$ . Скорость капиллярного осмоса при положительной адсорбции растворенного компонента ( $\xi_0 > 0$ ) направлена в сторону раствора меньшей концентрации.

Дальнейшие расчеты можно вести, используя те или иные уравнения адсорбции, на основании которых можно получить распределение концентрации  $C(x)$  вблизи поверхности и рассчитать затем  $\xi_0$ . Один из путей реализации такого расчета состоит в использовании уравнения Больцмана (3.5) и выражения для энергии взаимодействия  $U(x)$  молекулы растворенного вещества с подложкой. Если это взаимодействие обусловлено только дисперсионными силами, то, согласно [96, 97],

$$U(x) = -\frac{\hbar}{4\pi x^3} \int_0^{\infty} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_3)\alpha}{(\epsilon_1 + \epsilon_3)\epsilon_3} d\xi = -\frac{A}{x^3}, \quad (4.50)$$

где  $\epsilon_1(i\xi)$  и  $\epsilon_3(i\xi)$  — частотные зависимости диэлектрической проницаемости вещества стенок и растворителя (см. гл. 1);  $\alpha(i\xi)$  — поляризуемость молекулы растворенного вещества в растворителе. Последняя, по Питаевскому [98], может быть выражена через радиус молекулы  $\delta$  и диэлектрическую функцию  $\epsilon_2(i\xi)$  растворенного вещества:

$$\alpha(i\xi) = \frac{\delta^3(\epsilon_2 - \epsilon_3)}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_3)}. \quad (4.51)$$

Используя уравнения (3.5) и (4.50), для  $\xi_0$  получим:

$$\xi_0 = \int_0^{\infty} \left[ \exp\left(\frac{A}{x^3 kT}\right) - 1 \right] x dx. \quad (4.52)$$

Значения константы молекулярного взаимодействия  $A$  в уравнении (4.50) составляют обычно около  $5 \cdot 10^{-35}$  Дж·м<sup>3</sup>. Для расстояний от подложки  $x \geq x_0$ , где начинается диффузная часть адсорбционного слоя ( $x_0 = 0,3$  нм), показатель экспоненты в (4.52) не превышает 0,5. Это позволяет использовать разложение экспоненты в ряд, что приводит к выражению для  $\xi_0$ , которое легко затем интегрируется:

$$\xi_0 = \frac{A}{kT} \int_{x_0}^{\infty} \frac{dx}{x^2} = A/x_0 kT. \quad (4.53)$$

Подставляя это уравнение в (4.49), получим:

$$V_c = -AN_A \nabla C / x_0 \eta v_m \quad (4.54)$$

( $N_A$  — число Авогадро). Количественные оценки (принимая  $A = 5 \cdot 10^{-35}$  Дж·м<sup>3</sup>,  $\eta = 10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup> и  $x_0 = 0,3$  нм) приводят к следующей скорости капиллярного осмоса  $v_c = V_c v_m = 10^{-3} \nabla C$  см/с. Для градиента концентрации  $\approx 10^{-2}$  моль/см<sup>4</sup> это составит  $10^{-5}$  см/с или 0,36 мм/ч. На пленочных, например обратноосмотических, мембранах градиент концентрации может быть значительно большим (до 1 моль/см<sup>4</sup>), соответственно возрастет и скорость капиллярного осмоса. Последний играет особенно значительную роль в биологических системах, обеспечивая массообмен через тонкие клеточные стенки и транспорт влаги в растениях.

Из уравнения (4.53) следует, что значения  $\xi_0$  при адсорбции за счет дисперсионных сил составляют  $4 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>, что дает протяженность диффузного слоя равную  $\approx 0,6$  нм. Это позволяет говорить, в случае широких пор и малых энергий адсорбции, о капиллярном осмосе как об эффекте скольжения раствора относительно стенок, так как напряжения сдвига, вызывающие течение, формируются в пристенной области порядка  $\sqrt{\xi_0}$ .

В тех случаях, когда молекулы растворенного компонента полярны или когда раствор содержит ионные компоненты, эффекты капиллярного осмоса проявляются много сильнее. Экспериментально показано, что для растворов спирта в воде скорость переноса растворенного вещества под действием капиллярно-осмотического потока (при  $\nabla P = 0$ ) в несколько раз превосходит скорость диффузионного переноса, происходившего одновременно с капиллярно-осмотическим течением под действием поддерживаемой разности концентраций раствора на мембране из пористого стекла со средним радиусом пор  $r_c \approx 10$  мкм [99].

В случае растворов электролитов при определении скорости капиллярно-осмотического скольжения следует учитывать соответствующие вклады диффузных слоев двух сортов частиц —

анионов и катионов. Для разбавленных растворов электролита выражение для скорости капиллярно-осмотического течения имеет следующий вид [93, 94]:

$$V_c = -(z_+ \xi_+ + z_- \xi_-) RT \nabla C / \eta, \quad (4.55)$$

где  $\xi_+$  и  $\xi_-$  — соответствующие значения  $\xi_0$  для катионов и анионов.

Для относительно невысоких потенциалов  $\psi_1$  (менее 60—70 мВ) оценки значений  $\xi_+$  и  $\xi_-$  для симметричных ( $z_+ = z_- = z$ ) и несимметричных (1-2 и 2-1) электролитов приводят к следующему уравнению для скорости капиллярного осмоса [95]:

$$V_c = -\varepsilon_0 \psi_1^2 \nabla C / (32 \pi \eta C_0). \quad (4.56)$$

Как видно из этого уравнения, скорость капиллярно-осмотического скольжения электролитов зависит от квадрата потенциала поверхности, и ее направление (в отличие от скорости концентрационного электроосмоса — см. уравнение 4.32) не зависит от знака  $\psi_1$ . В зависимости от соотношения подвижностей ионов ( $D_+$  и  $D_-$ ) концентрационный электроосмос может усиливать или тормозить капиллярно-осмотическое течение растворов электролита. В растворах с близкой подвижностью ионов ( $D_+ \approx D_-$ ), таких, например, как KCl, проявляется только эффект капиллярно-осмотического скольжения.

Капиллярно-осмотическое течение вызвано тангенциальными напряжениями сдвига, возникающими в жидкости в зоне диффузных адсорбционных слоев. Эти напряжения действуют и на поверхность пор, уравниваясь их реакцией. В том случае, когда частицы пористого тела закреплены непрочной или когда в растворе находятся отдельные частицы, напряжения сдвига, создаваемые градиентом концентрации, вызовут движение частиц — диффузиофорез. В первом приближении для скорости диффузиофореза применимы те же уравнения, что и для скорости капиллярного осмоса, но взятые с обратным знаком. Экспериментальные исследования диффузиофореза сферических частиц полистирольного латекса ( $d = 0,2 \div 2$  мкм) в растворах электролита показали хорошее согласие с теорией [100, 101].

Случай тонких пор, когда диффузные адсорбционные слои перекрываются, требует отдельного рассмотрения. Для неионных растворов это отвечает тонким, соизмеримым со значениями  $\sqrt{\xi_0}$  порам, характерным, например, для силикагелей, тонкопористых стекол и обратноосмотических мембран, для которых средний радиус пор  $r_c$  составляет от 1 до 3 нм. Определение коэффициента  $\alpha_{12}$  ведется тем же методом, но расчеты  $Q = \alpha_{21} \nabla \mu_1$  требуют, во-первых, использования параболического профиля скоростей и, во-вторых, определения профиля концентрации в поре с учетом взаимодействия молекул растворенного вещества с обеими поверхностями щелевой поры. Такая программа расчета реализована в работе [102], где получено следующее выра-

жение для средней скорости капиллярно-осмотического течения (в см/с):

$$v = -\frac{RT\nabla C}{2\eta h} \left[ \int_0^h \frac{C(x)}{C_0} (h-x)x dx - (h^3/6) \right] \quad (4.57)$$

( $h$  — ширина щелевой поры). При  $h \rightarrow \infty$  это уравнение переходит в уравнение (4.49), полученное для широких пор. Функция  $C(x)/C_0$  определяется из уравнения Больцмана (3.5) и из уравнения (3.4), выражающего суммарную энергию взаимодействия молекул растворенного вещества с поверхностями щелн. Выражая в (3.4) поляризуемость  $\alpha$  ее значением из (4.51), получим:

$$\frac{C(x)}{C_0} = \exp \left\{ \frac{\hbar \delta^3}{4\pi k T} \left[ \frac{1}{x^3} + \frac{1}{(h-x)^3} \right] \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) d\xi}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\varepsilon_3} \right\}, \quad (4.58)$$

где  $\varepsilon_1(i\xi)$ ,  $\varepsilon_2(i\xi)$  и  $\varepsilon_3(i\xi)$  — частотные зависимости диэлектрической проницаемости стенок поры, растворенного вещества и растворителя, соответственно.

Из уравнения (4.57) видно, что при  $C(x) = C_0$ , когда концентрация в тонкой поре такая же, как и в объемном растворе вне пор,  $v=0$ . Таким образом, капиллярный осмос связан с изменением концентрации раствора в тонкой поре, причем не только в приповерхностных слоях, как это имело место в широких порах, а во всем пространстве поры. В этом случае капиллярный осмос уже не может быть сведен к скольжению. При  $C(x) > C_0$ , когда адсорбция положительна, выражение в квадратных скобках в (4.57) тоже положительно, и капиллярно-осмотический поток направлен в сторону меньшей концентрации раствора. При  $C(x) < C_0$ , когда преимущественно адсорбируется растворитель, а не растворенное вещество, поток меняет направление на обратное. Величина отношения  $C(x)/C_0$  в том случае, когда взаимодействие определяется дисперсионными силами, зависит, как видно из (4.58), от знаков разностей  $(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)$  и  $(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)$ . Для того чтобы растворенное вещество адсорбировалось положительно, должны выполняться следующие условия:  $\varepsilon_1 > \varepsilon_3$  и  $\varepsilon_2 > \varepsilon_3$  или  $\varepsilon_3 > \varepsilon_1$  и  $\varepsilon_3 > \varepsilon_2$ . Это означает, что растворитель должен быть либо менее полярным, чем растворенное вещество и вещество поры; либо, напротив, должен быть менее полярным, чем они. Полярность, как уже говорилось в разд. 3.3, можно в первом приближении характеризовать значениями показателя преломления  $n \approx \sqrt{\varepsilon}$  в оптическом диапазоне.

Для оценок скорости капиллярного осмоса в тонких порах можно использовать среднее по сечению значение энергии молекулы растворенного вещества:

$$U_c = -(h-2\delta)^{-1} \int_0^{h-\delta} U(x) dx \approx -A_0 \delta / h, \quad (4.59)$$

где  $\delta$  — радиус молекулы;

$$A_0 = \frac{\hbar}{4\pi} \int_0^{\infty} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)d\xi}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)\varepsilon_3}. \quad (4.60)$$

Тогда

$$C_c/C_0 \approx \exp(A_0\delta/hkT) = \text{const},$$

и для скорости капиллярно-осмотического течения получим:

$$v = - \frac{RTh^2 \nabla C}{12\eta} \left[ \exp\left(\frac{A_0\delta}{nkT}\right) - 1 \right]. \quad (4.61)$$

Из этого уравнения видно, что с уменьшением ширины поры скорость капиллярного осмоса снижается по квадратичному закону. Однако это снижение при приближении  $\hbar$  и  $\delta$  замедляется в связи с ростом экспоненты. В случае высоких значений  $A_0$  влияние экспоненты может «перевешивать», и скорость капиллярного осмоса будет в этом случае расти при уменьшении размера пор. Таким образом, эффект капиллярного осмоса зависит от энергии взаимодействия растворенного вещества с поверхностями поры.

Из уравнения (4.46) при  $v=0$  можно найти величину градиента давления, необходимого для компенсации капиллярно-осмотического потока:

$$V_c = \alpha_{12} \nabla \mu_2 = V_p = -\alpha_{11} \nabla \mu_1 = \alpha_{11} v_m \nabla P. \quad (4.62)$$

Используя полученное выражение (4.61) для  $V_c = v/v_m$  и значение  $\alpha_{11} = \hbar^2/12\eta v_m^2$  для щелевой поры, получим:

$$\frac{\Delta P}{\Delta C_{V=0}} = RT \left( 1 - \exp \frac{A_0\delta}{hkT} \right). \quad (4.63)$$

Таким образом, наличие градиента концентрации может приводить при фильтрации растворов к торможению их течения, если направления фильтрации и капиллярного осмоса не совпадают или к ее ускорению — в обратном случае. Это может служить одной из причин рассмотренных в разд. 3.2 аномалий фильтрации. При  $\exp(A_0\delta/hkT) = 0$ , что возможно при высоких отрицательных значениях  $A_0$ , когда растворенное вещество не способно вообще проникать в пору (как это имеет, например, место в случае полупроницаемых мембран), уравнение (4.62) переходит в известное выражение для осмотического давления раствора  $\Delta P = RT\Delta C$ .

Теоретические оценки, ввиду сложности расчетов, могут быть получены только численными методами. Капиллярный осмос растворов электролитов в тонких порах, где перекрываются диффузные слои ионов, изучен пока недостаточно. Так, в работе [103] было показано, что для раствора NaCl значения скорости капиллярного осмоса в цилиндрической поре  $r=3$  нм растут с повышением  $\nabla C$ , оставаясь, однако, ниже значений, которые

имели бы место в случае полупроницаемой мембраны. Повышение концентрации  $C_0$  с 0,01 до 0,05 моль/л приводит к снижению скорости капиллярного осмоса, в связи с уменьшением толщины диффузных слоев ионов. Более точные расчеты капиллярного осмоса в тонких заряженных порах затруднены не поддающимся пока строгому количественному учету эффектом изменения структуры полярных жидкостей.

#### 4.4. Обратный осмос

Коэффициент  $\alpha_{21}$  в уравнении (4.46) характеризует обратный капиллярному осмосу эффект — поток массы растворенного компонента под действием градиента химического потенциала растворителя (градиента давления) при отсутствии перепада концентраций:

$$Q_c = \alpha_{21} \nabla \mu_1 = -\alpha_{21} v_m \nabla P. \quad (4.64)$$

В случае широких пор выражение для коэффициента  $\alpha_{21}$  дается уравнением (4.48). Заметим при этом, что поток массы  $Q_c$  может быть как положительным (при  $C > C_0$ ), так и отрицательным: при  $C(x) < C_0$  через пору или капилляр проходит преимущественно растворитель, а растворенное вещество задерживается.

Изменение концентрации раствора при его продавливании через достаточно тонкие поры получило название обратного осмоса. В связи с широким практическим применением обратного осмоса для разделения жидких смесей [58], в частности для опреснения воды, рассмотрим теорию эффекта на примере работы обратноосмотических мембран [54]. Пленочные мембраны толщиной 100—200 мкм изготавливаются из различных полимерных материалов и пронизаны порами радиусами в несколько нанометров.

Для разделения водных растворов используются мембраны с гидрофильной поверхностью пор, отрицательно адсорбирующие растворенные компоненты. Структурирование воды в тонких гидрофильных порах делает невозможным, из-за отсутствия соответствующей теории, строгий расчет изменений энергии молекул растворенного вещества  $U(x)$  и их распределение по сечению поры  $C(x)$ . Поэтому прибегают к упрощению, состоящему в отказе от детального описания состояния раствора в тонких порах и в использовании средней по сечению поры концентрации  $C$ . Последняя связана со средним по сечению поры значением энергии взаимодействия молекулы со стенками поры  $U_c$  уравнением Больцмана

$$C = C_0 \exp(-U_c/kT) = C_0 \exp(-\Phi), \quad (4.65)$$

( $\Phi > 0$  — эффективный потенциал поверхностных сил). В порах мембраны, находящейся в равновесии с объемным раствором с концентрацией  $C_0$ , устанавливается пониженная в  $\gamma$  раз кон-

центрация раствора. Здесь  $\gamma = C_0/C$  — равновесный коэффициент распределения, равный  $\gamma = \exp \Phi$ .

В рамках принятого подхода следует использовать и средние скорости течения раствора в порах  $v = V_c v_m$ .

При этих предположениях и при постоянстве потенциала  $\Phi$  из уравнения (4.61) следует, что капиллярно-осмотический поток в мембранах равен

$$V_c = - \frac{RTh^2 \nabla C}{12\eta v_m} [\exp(-\Phi) - 1] = \alpha_{11} RT v_m \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \nabla C. \quad (4.66)$$

Здесь использовано известное для щелевой поры выражение  $\alpha_{11} = h^2 / (12\eta v_m)$ . Сравнивая (4.66) с определением  $V_c = \alpha_{12} \nabla \mu_2$  из (4.46), получим:

$$\alpha_{12} = \alpha_{11} C_0 v_m \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right). \quad (4.67)$$

При  $\gamma = 1$  (когда  $\Phi = 0$ )  $\alpha_{12} = 0$  и эффект капиллярного осмоса не имеет места. В случае отрицательной адсорбции  $\gamma > 1$  и  $\alpha_{12} > 0$  и, следовательно, течение направлено в сторону более высокой концентрации. При  $\gamma \rightarrow \infty$   $\alpha_{12} = -\alpha_{11} C_0 v_m$ , т. е. весь раствор с концентрацией  $C_0$  отводится мембраной назад, не пропуская ни доли растворенного вещества, что отвечает случаю полупроницаемых мембран, для которых  $\Phi = \infty$ . При  $\gamma < 1$ , что отвечает положительной адсорбции, капиллярно-осмотический поток направлен по градиенту концентрации ( $\alpha_{12} < 0$ ), т. е. в сторону раствора меньшей концентрации.

На рис. 4.12 схематически показано распределение концентрации раствора при его стационарном течении через мембрану. Направление оси  $x$  совпадает с направлением фильтрации;  $x = 0$  отвечает положению входной поверхности мембраны толщиной  $h$ . Так как через поры проходит раствор с концентрацией  $C < C_0$ , часть не прошедшего через мембрану растворенного вещества накапливается перед ее входной поверхностью в зоне  $x < 0$ . Этот избыток отводится от мембраны назад путем диффузии, создавая зону так называемой концентрационной поляризации, где  $C > C_0$ . Протяженность этой зоны  $\delta$  определяется интенсивностью перемешивания разделяемого объемного раствора, поддерживаемого при постоянной концентрации  $C_0 = \text{const}$ .

Так как концентрация раствора в порах в  $\gamma$  раз меньше концентрации объемного раствора, находящегося в контакте с устьем пор, то на поверхности мембраны  $x = 0$  концентрация изменится скачком и в порах у входа в мембрану станет равной  $C_2 = C_1 / \gamma$ . Вытекающий раствор имеет более низкую концентрацию, чем разделяемый ( $C_f < C_0$ ). Поэтому на мембране устанавливается некоторый перепад концентрации, вызывающий, наряду с конвективным переносом растворенного вещества, также и его диффузию. В данном случае должны быть учтены оба члена в уравнении (4.46) для потока  $Q$ . Для нахождения рас-

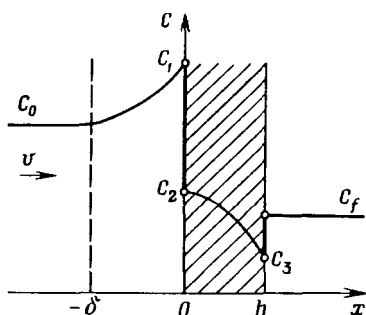


Рис. 4.12. Распределение концентраций раствора  $C(x)$  при его течении через обратноосмотическую мембрану

предельной концентрации  $C(x)$  в зоне мембраны и в зоне концентрационной поляризации необходимо решать уравнение конвективной диффузии, учитывающее как конвективный ( $\alpha_{12}$ ), так и диффузионный ( $\alpha_{22}$ ) перенос массы.

При переходе в зону фильтрата ( $x > h$ ) концентрация, в силу условия (4.65), должна скачком возрасти в  $\gamma$  раз, т. е.  $C_f = C_3 \gamma$ . Введение скачков концентрации на поверхностях мембраны является, конечно, просто удобным математическим приемом, позволяющим получить аналитическое решение задачи. В действительности изменение концентрации происходит в некоторой переходной зоне конечной толщины  $h_0$ . Однако решение, полученное и для этого более сложного случая [104], показывает, что при  $h \gg h_0$  оно не отличается от упрощенного. Так как  $h_0$  определяется радиусом действия поверхностных сил, составляя по порядку величин  $10^{-6}$  см, а толщина делящего слоя мембраны составляет несколько мкм, то условие малости  $h_0$  в случае обратноосмотических мембран обычно выполняется.

Задачей расчета является нахождение так называемого коэффициента селективности

$$\varphi = 1 - (C_f/C_0), \quad (4.68)$$

определяющего задерживающую способность мембраны. Современные обратноосмотические мембраны имеют высокие коэффициенты селективности  $\varphi$ , до 0,97—0,98, сочетающиеся с достаточно высокой производительностью  $\alpha_{11}$ .

Стационарное распределение  $C(x)$  находят из решения системы уравнений конвективной диффузии, записываемых для зоны концентрационной поляризации, мембраны и вытекающего раствора

$$I = vC_i(x) - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (4.69)$$

( $D_i$  — соответствующий коэффициент диффузии  $i$ -го компонента). Решения сшиваются условием неразрывности потока  $I = \text{const}$  во всех зонах. Граничными условиями являются скачки концентраций при  $x=0$  и  $x=h$  и постоянство концентрации  $C_0$  и  $C_f$  в объемах раствора. В результате для коэффициента селективности было получено следующее выражение:

$$\varphi = 1 - \{1 + (\gamma - 1) [1 - \exp(-\text{Pe}_m)] \exp(-\text{Pe}_0)\}^{-1}, \quad (4.70)$$

где  $\text{Pe}_m = vh/D_m$  — внутренний критерий Пекле;  $\text{Pe}_0 = v\delta/D_0$  — внешний критерий Пекле;  $D_m$  и  $D_0$  — коэффициенты диффузии в порах мембраны и объемном растворе, соответственно.

На рис. 4.13 приведена рассчитанная по уравнению (4.70) зависимость  $\varphi$  от скорости течения раствора через мембрану  $v$ . Значения  $\varphi$  при некотором значении  $v$  приходят через максимум, что определяет, очевидно, оптимальную скорость разделения. При больших значениях  $v$  разделение ухудшается в связи с нарастающим влиянием концентрационной поляризации (ростом  $Re_0$ ). При меньших значениях  $v$  увеличивается вклад потока диффузии (снижение  $Re_m$ ), что ухудшает разделение. Максимальное значение  $\varphi = \varphi_m$  связано с коэффициентом распределения  $\gamma$  следующим соотношением:

$$\varphi_m = 1 - (1/\gamma). \quad (4.71)$$

Так как при обратноосмотическом разделении на мембране создается перепад концентрации раствора (см. рис. 4.12), кроме диффузии здесь должно проявляться и влияние капиллярного осмоса. Из уравнений (4.49) и (4.57) следует, что при отрицательной адсорбции капиллярно-осмотический поток должен быть направлен в сторону более высокой концентрации, т. е. навстречу потоку, вызывающему разделение раствора.

Для учета влияния встречного капиллярного осмоса на фильтрацию следует использовать уравнение (4.46), которое после замены градиентов химических потенциалов на градиенты давления и концентрации принимает следующий вид:

$$V = -\alpha_{11}v_m \nabla P + \alpha_{12}(RT/C_0) \nabla C. \quad (4.72)$$

Заменяя здесь  $\alpha_{12} = \alpha_{21}$  его значением из (4.67) и используя выражение для коэффициента фильтрации  $K = \alpha_{11}v_m \eta$ , получим

$$V = -\frac{K}{\eta} \left[ \nabla P - \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) RT \nabla C \right]. \quad (4.73)$$

Второй член этого выражения можно интерпретировать как некоторое динамическое осмотическое давление [55], проявляю-

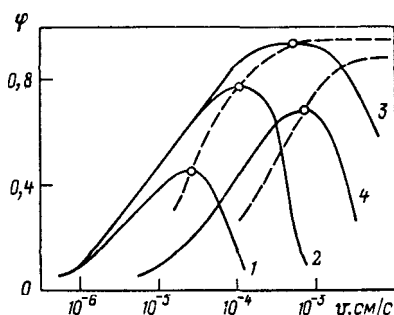


Рис. 4.13. Теоретическая зависимость селективности обратноосмотических мембран  $\varphi$  от скорости течения раствора  $v$ :

$\gamma = 25$  (1, 2, 3) и 10 (4);  $\omega = Re_m/Re_0 = 0,1$  (1); 0,5 (2); 8 (3, 4)

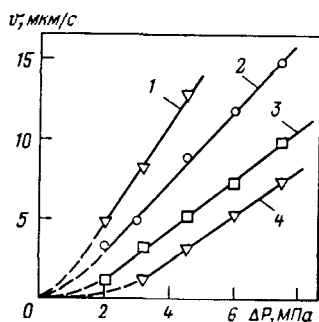


Рис. 4.14. Влияние капиллярного осмоса на фильтрацию растворов электролита через обратноосмотические мембраны:

1 —  $KCl$ ,  $C_0 = 10^{-1}$  моль/л; 2 —  $KCl$ ,  $C_0 = 1$  моль/л; 3 —  $BaCl_2$ ,  $C_0 = 1$  моль/л; 4 —  $LaCl_3$ ,  $C_0 = 1$  моль/л

щееся только при течении раствора через мембрану. Динамическое осмотическое давление стремится к статическому, равному  $\Delta p_0 = RT\Delta C$ , при  $\gamma \rightarrow \infty$ , т. е. в случае полупроницаемой мембраны, полностью задерживающей растворенное вещество. При остановке или очень малой скорости течения диффузия выравнивает перепад концентрации на мембране  $C_f \rightarrow C_0$ , что приводит к  $\nabla C = 0$ . Таким образом, в случае обратноосмотических мембран разность концентраций  $\Delta C$  создается только течением раствора.

Из уравнения (4.73) следует, что при фильтрации через пористые тела, задерживающие растворенное вещество, закон Дарси не выполняется. При достаточно большой скорости течения, когда значения  $\phi$  слабо зависят от  $v$ , продолжением линейной при больших скоростях течения зависимости  $V(\Delta P)$  должен отсекаться на оси давлений отрезок  $\Delta p$ , равный

$$\Delta p = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) RT(C_0 - C_f). \quad (4.74)$$

Заменяя здесь  $1 - (1/\gamma)$  его значением из (4.71) и используя (4.68), получим:

$$\Delta p = \phi^2 RT C_0 = \phi^2 \Delta p_0. \quad (4.75)$$

Таким образом, чем селективнее мембрана ( $\phi \rightarrow 1$ ), тем ближе динамические значения  $\Delta p$  к статическим. При малой селективности мембран ( $\phi \rightarrow 0$ ) исчезает и осмотическое давление  $\Delta p$ .

На рис. 4.14 представлены экспериментальные результаты для стеклянных обратноосмотических мембран [55]. Здесь по оси ординат отложены измеренные значения скорости фильтрации  $v$ , а по оси абсцисс перепад давления  $\Delta P$ . Как видно из графиков, для растворов достаточно высокой концентрации (когда велики значения  $\Delta p_0$ ) и высокоселективных мембран ( $\phi = 0,8 \div 0,9$ ) отсекаемые значения  $\Delta p$  составляют до 1—2 МПа. Полученные зависимости  $\Delta p$  от  $\phi$  находятся в согласии с уравнением (4.75). Отклонения от закона Дарси связаны в этом случае с влиянием встречного капиллярно-осмотического потока, что может объяснять наблюдавшиеся аномалии при течении растворов в тонких порах (см. разд. 4.1).

Приведенные выше решения были получены для неионного раствора. В случае растворов электролита следует дополнительно учитывать влияние электрического поля поверхностных зарядов, а также возникновение скачков электрического потенциала на поверхностях мембраны в связи с отличием коэффициентов распределения  $\gamma$  для катионов и анионов ( $\gamma_+ \neq \gamma_-$ ). Кроме того, при  $D_+ \neq D_-$  возникает, как известно, диффузионный электрический потенциал (см. уравнение 4.31). Для получения распределения концентрации ионов необходимо находить и распределение электрического потенциала по оси  $x$ . Проведенные решения показали [105], что общая форма выражения (4.70)

сохраняется, но с переопределенными параметрами. В качестве  $D_m$  и  $D_0$  используются эффективные коэффициенты диффузии, а коэффициент распределения для бинарного раствора электролита принимает вид:

$$\gamma = (\gamma_+^{z_-/z})(\gamma_-^{z_+/z}), \quad (4.76)$$

где  $z_-$  и  $z_+$  — заряды ионов;  $z_+ + z_- = z$ .

Для мембран с высокой плотностью поверхностного заряда решения получаются более сложными. Для ряда случаев они получены численными методами [105].

Основной задачей теории остается нахождение эффективного потенциала поверхностных сил  $\Phi$ , ответственного за мембранное разделение. Для неионных растворов значения  $\exp \Phi = C/C_0$  могут быть рассчитаны на основании теории дисперсионных сил (см. уравнение 4.58). При этом были получены согласующиеся с экспериментом результаты [106]. Для растворов электролитов можно использовать расчеты изменений собственной энергии иона в поре на основании уравнений (3.6, 3.7). Как показано в работах [56, 107], учет диэлектрического исключения и сил изобращения приводит к согласующимся с экспериментами результатам. Однако в случае очень тонких пор возникают трудности, связанные с необходимостью одновременного учета поверхностного заряда, собственного размера ионов и неоднородности диэлектрической проницаемости, а иногда и некорректности ее использования для малых объемов вещества, где проявляется дискретность молекулярной структуры. Современное состояние теории обратного осмоса растворов электролита обсуждается в обзоре [108].

#### 4.5. Термоосмос

Явление термоосмоса — течения жидкости в порах под действием градиента температуры — впервые исследовано и теоретически обосновано Дерягиным и Сидоренковым [109].

Рассмотрим систему, состоящую из заполненного жидкостью пористого тела, граничащего с резервуарами, между которыми поддерживается постоянная разность давлений и разность температуры. Пренебрежем пока диффузионными и электрическими явлениями, что приведет к следующей записи уравнений термодинамики необратимых процессов:

$$V = \alpha_{11} \nabla \mu_1 + \alpha_{14} (\nabla T / T); \quad (4.77)$$

$$W = \alpha_{14} \nabla \mu_1 + \alpha_{44} (\nabla T / T). \quad (4.78)$$

Для однокомпонентной жидкости  $\nabla \mu_1 = -v_m \nabla P$  и  $\alpha_{11}$  выражается уравнением (4.3) через коэффициент фильтрации  $K$ :  $\alpha_{11} = K/\eta v_m$ , где  $\eta$  — вязкость и  $v_m$  — молярный объем жидкости.

В соответствии с (4.77) градиент температуры  $\nabla T$  должен порождать течение жидкости, а градиент давления по (4.78) вызывать перенос тепла. Интенсивность этих процессов характеризуется феноменологическим коэффициентом  $\alpha_{14} = \alpha_{41}$ . По Дерягину поток тепла при течении жидкости через пористое тело может быть вызван изменениями структуры ее граничных слоев (см. гл. 3), приводящими к изменению ее удельной энтальпии  $\Delta H$  (Дж/м<sup>3</sup>) по сравнению с состоянием жидкости в объеме. Эти изменения обусловлены изменением энергии межмолекулярных связей в жидкости, например, ослаблением или усилением водородной связи между молекулами воды. В первом случае  $\Delta H > 0$ , и переход в это состояние из объемного сопровождается поглощением тепла. Во втором случае  $\Delta H < 0$ , и при образовании граничного слоя из объемной фазы происходит выделение тепла. Так, в частности, на измерении теплоты смачивания основываются методы оценки гидрофильности поверхностей [53].

При  $\Delta H < 0$  происходит выделение тепла текущей жидкостью на входе в пористое тело и его поглощение при выходе из него. При  $\Delta H > 0$  ситуация меняется на обратную. В любом случае (при  $\Delta H \neq 0$ ) течение под действием перепада давления порождает поток тепла — тепло переноса  $W_0 = \alpha_{41} \cdot \nabla \mu_1$ . Перекрестное явление: поток массы под действием градиента температуры  $V_T = \alpha_{14} \nabla T / T$  получило название термоосмоса. Физически это явление вызвано появлением градиента термического натяжения в граничных слоях, приводящего к развитию в этой зоне тангенциальных напряжений сдвига.

Аналогом этого эффекта является, например, термическая зависимость поверхностного натяжения, связанная со структурной перестройкой переходных слоев между жидкостью и ее паром. Градиент температуры порождает на поверхности жидкости напряжение сдвига  $\tau = \partial \sigma / \partial T$ , вызывающее термокапиллярное течение пленок (см. гл. 5).

Для нахождения коэффициентов  $\alpha_{14} = \alpha_{41}$  необходимо получить выражения для тепла переноса, основываясь на некоторой модели пористой структуры.

Если поры достаточно широки и толщина граничных слоев много меньше поперечного размера поры, то для расчета тепла переноса можно применить тот же прием, что и при рассмотрении электроосмоса при  $\kappa h \gg 1$  (см. разд. 4.2). Распределение скорости вблизи поверхности прямых цилиндрической формы каналов можно считать в этом случае линейным.

Тепло переноса определяется по аналогии с (4.15) как

$$W_0 = -(n\pi/S) \int_0^r v(x) \Delta H(x) dx, \quad (4.79)$$

где  $x$  отсчитывается по нормали к стенкам пор. Так как толщина пристенных слоев, где  $\Delta H$  отлично от нуля, много меньше  $r$ , верхний предел при интегрировании может быть заменен на  $\infty$ .

Распределение скоростей  $v(x)$  задано уравнением (4.14). Распределение же изменений энтальпии  $\Delta H(x)$  в общем случае неизвестно. Численные данные о таких изменениях могут быть получены из машинного эксперимента. Так, в ряде работ [34, 38, 110] для воды вблизи твердой поверхности было рассчитано изменение числа и энергии водородных связей в граничных слоях. Эти изменения зависят, однако, самым существенным образом от гидрофильности поверхности, способа расположения и числа центров на ней, способных к образованию водородных связей с молекулами воды.

Простые аналитические решения можно получить для двух случаев. Для широких пор разумным предположением является модель тонкого граничного слоя толщиной  $h_s \ll r$ , которому приписывается некоторое эффективное, среднее значение  $\Delta H_s = \text{const}$ . За пределами граничного слоя, при  $x > h_s$ ,  $\Delta H = 0$ . Интегрирование уравнения (4.79) приводит к следующему выражению для тепла переноса:

$$W_0 = nh_s^2 \Delta H_s \nabla P / 2\eta, \quad (4.80)$$

откуда

$$\alpha_{41} = \alpha_{14} = -nh_s^2 \Delta H_s / (2\eta v_m). \quad (4.81)$$

Термоосмотический поток получается соответственно равным

$$V_T = -nh_s^2 \Delta H_s \nabla T / (2\eta v_m T) = \chi \nabla T / (T v_m), \quad (4.82)$$

где  $\chi$  — так называемый коэффициент термоосмоса, см<sup>2</sup>/с.

Так как  $h_s \ll r$ , термические напряжения развиваются в тонком пристенном слое, что позволяет говорить, как и в случае электроосмоса при  $\chi h \gg 1$ , о термоосмотическом скольжении жидкости в порах. Наиболее заметные изменения  $\Delta H$  происходят в случае полярных жидкостей. Однако поскольку структура всех жидкостей изменяется у плоской границы (гл. 3), термоосмотические течения, как было показано недавно методами статистической физики [111], — это общее явление.

Как видно из уравнения (4.82), при  $\Delta H_s < 0$  термоосмотическое течение направлено в горячую сторону, а при  $\Delta H_s > 0$  — в холодную.

В широкопористых телах скорость термоосмоса мала и окзывается соизмеримой с вязким течением под действием случайных колебаний давления, что затрудняет измерения. Поэтому большинство экспериментальных данных о коэффициентах термоосмоса получено для тонкопористых тел. Однако в этом случае нельзя использовать приведенные выше решения, так как в тонкопористых телах  $h_s$  одного порядка с радиусом пор.

Здесь можно использовать другое приближение, состоящее в том, чтобы при  $h_s \sim r$  принимать не зависящие от  $x$  средние значения  $\Delta H_c = \text{const}$  для всей жидкости в поре. Тогда вместо (4.79) можно записать:

$$W_0 = \alpha_{11} v_m^2 \Delta H_c \nabla P,$$

откуда

$$\alpha_{41} = -\alpha_{11} v_m \Delta H_c = -K \Delta H_c / \eta. \quad (4.83)$$

Скорость термоосмоса  $V_T$  и коэффициент термоосмоса  $\chi$

$$V_T = \chi \nabla T / T v_m; \quad \chi = -K v_m \Delta H_c / \eta \quad (4.84)$$

оказываются прямо связанными с коэффициентом фильтрации  $K$  и средними изменениями энтальпии  $\Delta H_c$ . Уравнение (4.84) позволяет, в частности, найти изменения энтальпии  $\Delta H_c$  на основании измеренных скоростей термоосмоса и коэффициентов фильтрации.

Кроме явления теплопереноса и термоосмоса из уравнений (4.77, 4.78) следует еще ряд эффектов. Так, в условиях компенсации термоосмотического потока жидкости обратным фильтрационным потоком, когда  $V=0$ , можно определить величину отношения  $\nabla P / \nabla T$ , характеризующего термомеханический эффект: возникновение стационарного перепада давления  $\Delta P$  под действием перепада температуры  $\Delta T$  в пористом теле. При  $V=0$  из (4.77) следует:

$$\Delta P / \Delta T = \alpha_{14} / (\alpha_{11} v_m T). \quad (4.85)$$

Для тонкопористых тел, подставляя соответствующие выражения для  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{14}$  из (4.83), получим:

$$\Delta P / \Delta T = -\Delta H_c / T. \quad (4.86)$$

Таким образом измерения отношения  $\Delta P / \Delta T$  сразу дают значения средних изменений энтальпии в тонких порах.

На рис. 4.15 представлены в качестве примера результаты измерений термомеханического давления, проведенных на образце пористого стекла со средними размерами пор  $r_c = 8,3$  нм [43]. По оси ординат здесь отложены значения  $\Delta P$ , а по оси абсцисс — время. Стационарные значения  $\Delta P$  достигались через 30—60 ч. Расчеты по уравнению (4.86) приводят к значениям  $\Delta H_c = 1,5 \cdot 10^3$  Дж/м<sup>3</sup> для 20 °С. При этом значения  $\Delta H_c$  положительны, так как давление растет со стороны более холодного конца образца и  $\Delta P / \Delta T < 0$ .

Повышение средней температуры образца приводит, как видно из рис. 4.15, к уменьшению значений  $\Delta P$  при том же примерно перепаде температуры. При 40 °С  $\Delta H_c = 8 \cdot 10^3$  и при 60 °С  $\Delta H_c = 1,3 \cdot 10^3$  Дж/м<sup>3</sup>. Такое снижение вызвано разрушением осо-

$\Delta P$ , см вод.ст.

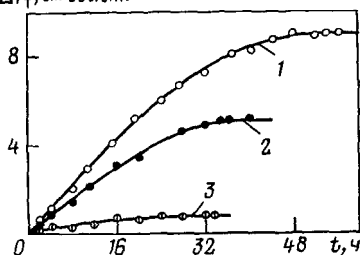


Рис. 4.15. Изменение во времени термомеханической разности давления  $\Delta P_T$  в пористом стекле:

градиент температуры  $\nabla T = 170$  град/см; средняя температура (°С): 20 (1); 40 (2); 60 (3);  $\Delta P_T$  — в см вод. ст.

бой структуры воды в тонких порах и сближением ее свойств с объемными (см. гл. 3).

При  $W=0$ , когда тепло переноса компенсируется теплопроводностью, из уравнения (4.78) можно получить выражение для стационарного перепада температуры  $\Delta T$ , возникающего при фильтрации жидкости и не связанного с вязкими потерями:

$$\Delta T/\Delta P = \alpha_{41} v_m T / \alpha_{44}. \quad (4.87)$$

Применительно к тонкопористым телам получим следующее выражение для механокалорического эффекта:

$$\Delta T/\Delta P = -K v_m \Delta H_c T / (\alpha_{44} \eta), \quad (4.88)$$

где  $\alpha_{44}$  — коэффициент температуропроводности.

Возникающие разности температуры, однако, очень малы и маскируются тепловыми эффектами, связанными с диссипацией энергии при вязком течении. Поэтому для измерения  $\Delta H_c$  пользуются обычно измерениями  $\Delta P/\Delta T$  или измерениями скоростей термоосмоса.

Полученные из опытов с гидрофильными тонкопористыми телами  $r_c < 10$  нм (пористые стекла, мембраны, глины, силикагели) значения коэффициента термоосмоса колеблются в пределах от  $-10^{-6}$  до  $-10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с [49, 112—115]. При этом значения  $\chi$  отрицательны, — термоосмотическое течение направлено здесь в холодную сторону. Повышение температуры и увеличение размеров пор приводят к уменьшению скорости термоосмоса. Гидрофобизация поверхности пор меняет знак  $\chi$ : течение в порах ацетатцеллюлозной мембраны, лишенной гидроксильного покрова, становится направленным в горячую сторону [116].

В тонких гидрофильных порах изменения энтальпии положительны и составляют, например, для тонкопористых стекол  $\Delta H_c = 10^4 - 10^3$  Дж/м<sup>3</sup> — в зависимости от размеров пор. Для сравнения укажем, что удельная теплота плавления воды на четыре порядка превышает наибольшее из полученных значений  $\Delta H_c$ . Это означает, что для организации измеримого термоосмоса воды достаточно малых изменений структуры воды в тонких порах.

Термоосмотическое течение в холодную сторону в пористых стеклах обнаружено также и для другой полярной жидкости — метанола. Однако значения  $\chi$  здесь по абсолютной величине на порядок меньше.

В пористых телах с более крупными порами ( $\chi h > 1$ ) кроме термоосмоса могут заметным образом проявляться и термоэлектрические эффекты, связанные с тепловой поляризацией ДЭС. В этом случае кроме потоков тепла и массы следует учесть и возникновение электрического тока. Система уравнений (4.1) примет следующий вид:

$$V = \alpha_{11} \nabla \mu_1 + \alpha_{13} \nabla E + \alpha_{14} (\nabla T/T); \quad (4.89)$$

$$J = \alpha_{31} \nabla \mu_1 + \alpha_{33} \nabla E + \alpha_{34} (\nabla T/T);$$

$$W = \alpha_{41} \nabla \mu_1 + \alpha_{43} \nabla E + \alpha_{44} (\nabla T/T).$$

Здесь появляются два новых феноменологических коэффициента  $\alpha_{34} = \alpha_{43}$ , описывающие два перекрестных термоэлектрических эффекта. Как было показано в работе [117], тепло переноса, обусловленное градиентом электрического потенциала  $W_e = = \alpha_{43} \cdot \nabla E$ , складывается из тепла переноса электроосмотически текущей воды, поляризованной в ДЭС, и разности теплот переноса анионов  $Q_-$  и катионов  $Q_+$  [74]. Для модели плоской щелевой поры шириною  $2h$  коэффициент  $\alpha_{43}$  получен равным:

$$\alpha_{43} = \frac{\varepsilon_0^2 \Psi_1^2 \kappa^2 a f_1(\kappa h)}{64 \pi^2 \eta} + \alpha_{33} \frac{(Q_+ - Q_-)}{2F}, \quad (4.90)$$

где  $f_1(\kappa h) = (th\kappa h/\kappa h) + th^2\kappa h - 1 + (2th^3\kappa h/3\kappa h)$ ;  $\Psi_1$  — потенциал поверхностей щели;  $F$  — число Фарадея,  $a = [1 + (T/\varepsilon_0)(\partial\varepsilon_0/\partial T)] \approx -0,4$  — для воды.

Перекрестный коэффициент  $\alpha_{34} = \alpha_{43}$  определяет соответственно величину тока  $J$ , генерируемого в результате тепловой поляризации ДЭС и термодиффузии ионов.

Поляризация воды в поле ДЭС вызывает изменения ее удельной энтальпии  $\Delta H_e$ . Этот эффект «добавляется» в случае заряженных поверхностей к рассмотренным выше изменениям энтальпии жидкости под действием гидрофильной поверхности  $\Delta H$ . При наложении градиента температуры произойдут локальные изменения  $\Delta H_e$ . Вследствие этого течение жидкости под действием градиента давления приведет к генерации тепла переноса  $W_{0e} = \alpha_{41} \nabla \mu_1$ . Применительно к той же модели пор это приводит к следующему выражению для кинетических коэффициентов:

$$\alpha_{41} = \alpha_{14} = \varepsilon_0 \Psi_1^2 a v_m f_2(\kappa h) / (16 \pi \eta), \quad (4.91)$$

где  $f_2(\kappa h) = (th\kappa h/\kappa h) - th^2\kappa h - 1 + (4/3)(\kappa h)^2(1 - th^2\kappa h)$ . Коэффициент  $\chi_{1e} = = \alpha_{14} v_m$  определяет термоэлектрическую составляющую термоосмоса.

Таким образом, в заряженных пористых телах с размерами пор или концентрацией электролита, отвечающими условию  $\kappa h \approx 1$ , термоперенос определяется суммой двух слагающих:

$$V_T = \alpha_{13} \nabla E_T + \alpha_{14} (\nabla T/T). \quad (4.92)$$

Второй член определяет термоосмотическое течение, обусловленное поляризацией воды в ДЭС. Первый член связан с электроосмотическим течением, возникающим в результате формирования градиента электрического потенциала  $\Delta E_T$  при наложении градиента температуры. Из уравнений (4.89) следует, что в стационарных условиях, при  $J = 0$  и  $\nabla \mu_1 = 0$ :

$$\nabla E_T = -\alpha_{34} \nabla T / \alpha_{33} T. \quad (4.93)$$

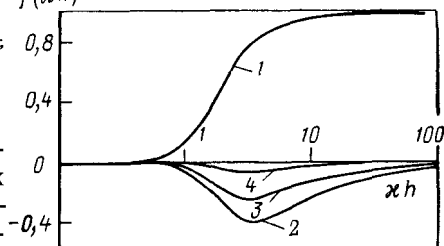
Подставляя это значение  $\nabla E_T$  в (4.92), для термоэлектрического потока получим

$$v_T = \left( -\frac{\alpha_{13}\alpha_{34}}{\alpha_{33}} + \alpha_{14} \right) \frac{\nabla T}{T} = (\chi_{2e} + \chi_{1e}) \frac{\nabla T}{T} \quad (\text{см/с}). \quad (4.94)$$

Выражения для коэффициентов  $\alpha_{34}$  и  $\alpha_{14}$  приведены выше: (4.90, 4.91). Коэффициенты  $\alpha_{13}$  и  $\alpha_{33}$  представляют собою из-

Рис. 4.16. Зависимость термоэлектросмо-  
смотических коэффициентов от  $\chi h$ :

1 —  $\chi_{1e} \sim f_2(\chi h)$ ; 2, 3, 4 —  $\chi_{2e} \sim f_1(\chi h) \alpha_{13}/\alpha_{33}$ ;  
 $\psi_1$  (мВ) = 150 (2); 100 (3); 50 (4)



вестные из теории электроки-  
нетических явлений в щелевых  
порах (см. разд. 4.2) коэффи-  
циенты электроосмоса и элект-  
ропроводности, соответственно.

Анализ полученных решений показывает, что при  $Q_+ = Q_-$  коэффициенты  $\chi_{1e}$  и  $\chi_{2e}$  всегда имеют разные знаки и пропорциональны квадрату потенциала поверхности пор  $\psi_1^2$ . При этом  $\chi_{1e} > 0$  и соответствующий поток направлен в холодную сторону. На рис. 4.16 показаны зависимости безразмерных значений  $\chi_{1e}$  и  $\chi_{2e}$ , рассчитанных в функции  $\chi h$  для различных значений  $\psi_1$ . При  $\chi h < 1$ , т. е. в тонкопористых телах и растворах электролита очень низкой концентрации, термоэлектрические явления проявляются слабо. Здесь течение под действием градиента температуры связано только со структурными изменениями жидкости, т. е. с собственно термоосмосом. При  $\chi h \geq 5$  основной вклад дает составляющая термоэлектрического потока, связанная с поляризацией воды в ДЭС (кривая 1). В области значений  $\chi h$  между 2 и 10 проявляется также и влияние второй составляющей, термоэлектроосмотической (кривые 2—4). Вклад этой составляющей растет при повышении потенциала поверхности пор  $\psi_1$ .

Кроме того возможно проявление эффекта термодиффузии ионов, тем более заметное, чем больше разность теплот переноса  $\Delta Q = Q_+ - Q_-$ . Как показывают оценки [117, 74], этот эффект может при  $\chi h > 0,1$  и при достаточно высоком потенциале поверхности превосходить другие составляющие термоэлектрического переноса. Различие теплот переноса приводит к появлению термодиффузионной разности потенциалов, вызывающей термоэлектроосмотическое течение жидкости. Направление этой составляющей термоэлектрического течения зависит от знака разности  $\Delta Q$  и знака  $\psi_1$ .

Таким образом, в заряженных пористых телах при  $\chi h \geq 1$  расчеты термопереноса жидкости требуют учета многих составляющих, зависящих не только от структурных изменений жидкости, но и от заряда поверхности, теплот переноса ионов и диэлектрических свойств среды.

#### 4.6. Течение незамерзающей воды в пористых телах

Перенос влаги в промерзающих пористых телах (почвы, грунты, строительные материалы) осуществляется посредством трех механизмов: диффузии пара, течения незамерзающих пленок

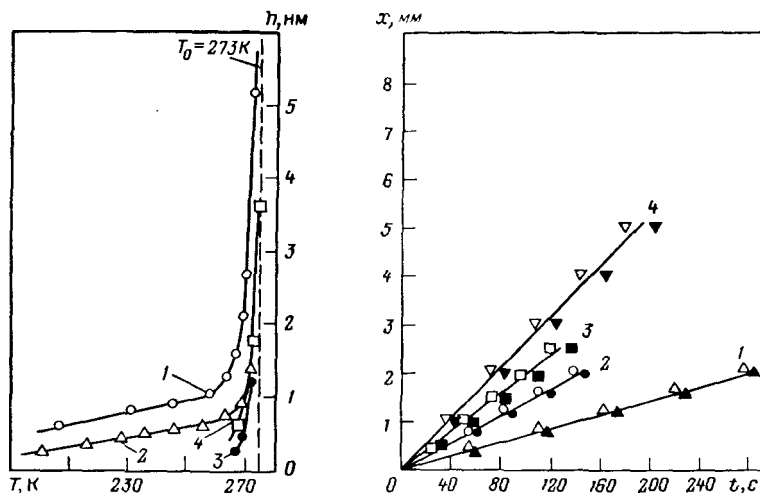


Рис. 4.17. Температурная зависимость толщины незамерзающих прослоек вблизи поверхности частиц аэросила (1), На-монтмориллонита (2), тефлона (3) и границы льда с воздухом (4)

Рис. 4.18. Смещение  $x$  столбика льда в капилляре при  $-2,05^\circ C$  под действием перепада давления  $\Delta P$ :

$\Delta P$  (МПа) = 0,02 (1); 0,04 (2); 0,06 (3); 0,08 (4); длина столбика льда  $l = 1,67$  мм; радиус капилляра  $r = 9$  мкм

воды по поверхности частиц и течения незамерзающих прослоек между льдом и твердой поверхностью. При постоянной температуре незамерзающие прослойки и пленка находятся в равновесии со льдом и паром, давление которого определяется температурой объемного льда.

Причиной незамерзания пленок является поле поверхностных сил, изменяющее структуру граничных слоев воды (см. гл. 3). Незамерзающие прослойки представляют собой граничную фазу льда, структура которой настолько изменена под действием соседней поверхности, что осуществляется переход из кристаллического в аморфное жидкое состояние. Отличительной чертой является при этом наличие фазовой поверхности раздела между льдом и жидкой незамерзающей прослойкой, что позволяет говорить об ее определенной толщине  $h$ , являющейся функцией температуры и давления.

Экспериментально обнаружено образование жидких пленок на поверхности лед — пар [118—122], а также на границе между льдом и твердыми поверхностями [123—127]. В последнем случае толщина  $h$  незамерзающей прослойки тем больше, чем выше гидрофильность твердой подложки. На рис. 4.17 показаны зависимости толщины незамерзающих прослоек  $h$  от температуры. Если для гидрофобного тефлона толщина прослойки не превышает 0,5 нм при  $-3^\circ C$ , то для гидрофильной

поверхности частиц аэросила она приближается при той же температуре к 3 нм. Несколько более низкие значения  $h$  имеют место для глины. Толщина пленок на поверхности льда близка к соответствующим значениям у гидрофобной поверхности. Показанные на рис. 4.17 измерения были выполнены методом ЯМР для замороженных дисперсий [125]. Толщина  $h$  определялась как частное от деления объема жидкой фазы в замороженной системе (по площади узкого сигнала) на суммарную поверхность частиц.

Ясно, что незамерзающие прослойки должны иметь структуру, отличную от объемной, что, собственно, и препятствует их переходу в лед, с которым прослойка находится в непосредственном контакте. Понижение температуры приводит к постепенному вымораживанию прослоек [125]. При температуре ниже  $-30^{\circ}\text{C}$  их толщина приближается к толщине монослоя, когда уже трудно говорить о прослойке как жидкой фазе.

Существование незамерзающих прослоек воды между льдом и молекулярно-гладкой поверхностью кварцевых капилляров обнаружено также и другим методом: путем наблюдения сдвига столбиков льда под действием приложенной разности давления газа  $\Delta P$  [126]. На рис. 4.18 приводятся результаты измерений смещения  $x$  столбика льда во времени  $t$  при различных  $\Delta P$ . Черные и белые точки получены при движении столбика льда по одному и тому же участку капилляра вперед и назад. Линейность полученных зависимостей  $x(t)$  и их независимость от направления смещения столбика льда доказывают строгую цилиндричность канала капилляра и отсутствие гистерезисных явлений. По наклону графиков  $x(t)$  были рассчитаны скорости сдвига столбиков льда  $v = dx/dt$  при различной температуре. На рис. 4.19 приведены рассчитанные зависимости  $v(\Delta P)$ , хорошо удовлетворяющие уравнению вязкого ньютоновского течения незамерзающих водных прослоек [126]:

$$v = rh\nabla P / 2\eta, \quad (4.95)$$

где  $\nabla P = \Delta P/l$  — градиент давления;  $l$  — длина столбика льда;  $r$  — радиус капилляра;  $\eta$  — вязкость прослойки.

Такие эксперименты, позволившие найти величину отношения  $h/\eta$ , были проведены для воды и водных растворов различной концентрации [126, 128]. Основные результаты измерений представлены на рис. 4.20, где значения  $h/\eta$  отложены по оси ординат в логарифмическом масштабе.

Величина отношения толщины незамерзающих прослоек на поверхности капилляров к их вязкости во всех случаях снижается при понижении температуры. Повышение концентрации раствора приводит к росту значений  $h/\eta$ . Раздельные оценки толщины и вязкости прослоек можно получить лишь для двух случаев — чистой воды (кривая 6) и концентрированного раствора KCl (кривая 3). Для воды можно воспользоваться известными данными о толщине незамерзающих прослоек между

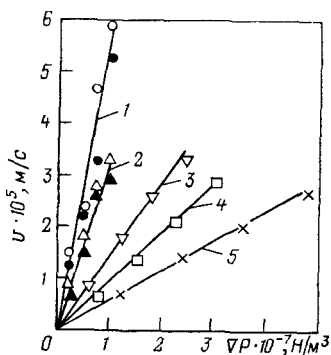


Рис. 4.19. Зависимость скорости смещения столбиков льда ( $v = dx/dt$ ) в капилляре от градиента давления газа  $\nabla P$  при различных температурах:

$t$  (°C) =  $-0,25$  (1);  $-0,5$  (2);  $-1$  (3);  $-1,5$  (4);  $-2,05$  (5); светлые и зачерненные точки на кривых 1 и 2 отвечают измерениям, проведенным при повышении и последующем понижении перепада давления, соответственно

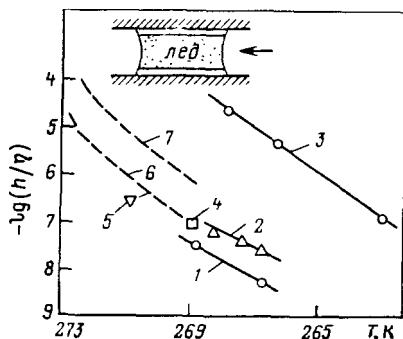


Рис. 4.20. Зависимость отношения  $h/\eta$  от температуры для воды (1) и водных растворов:

2 —  $10^{-1}$  М KCl; 3 — 1 М KCl; 4 —  $10^{-2}$  М KCl; 5 —  $10^{-2}$  М  $H_2SO_4$ . Штриховые кривые 6 и 7 построены по данным [126] для воды (6) и  $10^{-1}$  моль/л KCl (7)

льдом и частицами, аэросила (см. рис. 4.17). Тогда, используя полученные значения  $h/\eta$ , найдем, что при  $-2^\circ\text{C}$  вязкость прослойки толщиной  $h = 5$  нм составляет  $0,04$  Н·с/м<sup>2</sup>, что в 20 раз выше вязкости объемной воды при той же температуре. При понижении температуры до  $-5^\circ\text{C}$  толщина незамерзающих прослоек уменьшается до 2 нм, а вязкость возрастает до  $0,2$  Н·с/м<sup>2</sup>. Однако столь значительный рост вязкости может быть связан не только со структурными изменениями воды, но и с влиянием неровностей поверхности прослойки, граничащей с фазой льда. Трение выступающих углов кристаллитов льда о поверхность капилляра могло увеличивать сопротивление движению столбика льда в канале капилляра.

Для концентрированных растворов можно использовать другое предположение, основанное на известном эффекте разрушения особой структуры граничных слоев при высокой концентрации раствора. Можно допустить, что вязкость незамерзающих прослоек концентрированного раствора мало отличается от вязкости объемного раствора. Тогда, используя данные рис. 4.20 (кривая 3), получим, что при  $-5^\circ\text{C}$  толщина незамерзающей прослойки раствора составит  $h = 6$  нм, что втрое превышает толщину незамерзающей прослойки воды при той же температуре. Для растворов более низкой концентрации (0,1 моль/л KCl — кривые 2 и 7) толщина и вязкость прослоек имеют, по-видимому, промежуточное значение между полученными для воды и концентрированного раствора.

Решение задачи переноса незамерзающей влаги под действием градиентов температуры и давления требует рассмотре-

ния взаимосвязанных потоков массы и энергии на основе термодинамики необратимых процессов [129, 130]. Для того чтобы обнажить основной физический механизм явления, рассмотрим щелевую модель порового пространства, изображенную на рис. 4.21. Здесь пластинка льда заключена между параллельными твердыми стенками, вблизи которых сохраняются незамерзающие прослойки воды толщиной  $h$ . Модель отвечает деформируемому пористому телу: расстояние  $Z \gg h$  между стенками поры может изменяться под действием внешнего давления. Верхняя и нижняя прослойки соединены друг с другом незамерзающими коммуникациями  $K$ , образованными более тонкими порами. Реальная ситуация отвечает, например, линзе в расширении поры.

Система, показанная на рис. 4.21, *а*, находится в состоянии равновесия при постоянной температуре  $T < T_0$ , где  $T_0$  — температура плавления, и одинаковом давлении со стороны стенок (в пренебрежении влиянием силы тяжести). Толщина незамерзающих прослоек, находящихся в равновесии со льдом, равна  $h = h(p, T)$ . Обращая эту зависимость, можно написать  $T = T(p, h)$ , где  $T$  — температура фазового равновесия, являющаяся в данном случае функцией не только  $p$ , но и  $h$ . Это обобщает представление о том, что зависимости  $T = T(p)$  различны для открытой ( $h \rightarrow \infty$ ) и для закрытой ( $h \rightarrow 0$ ) грани кристалла [131].

Действующее на прослойки избыточное внешнее давление  $(p - p_0)$  уравнивается их расклинивающим давлением  $\Pi$ , зависящим от толщины прослоек и температуры:  $\Pi(h, T) = p - p_0$ , где  $p_0$  — давление в объемной переохлажденной жидкой фазе, с которой прослойка могла бы находиться в состоянии равновесия.

Выведем теперь систему из состояния равновесия, создавая малую разность температур  $\Delta T = T_2 - T_1$  или малую разность давления  $\Delta p = p_2 - p_1$  между прослойками, либо то и другое одновременно (рис. 4.21, *б*). При этом начнется тепло- и массообмен между прослойками, сопровождающийся плавлением

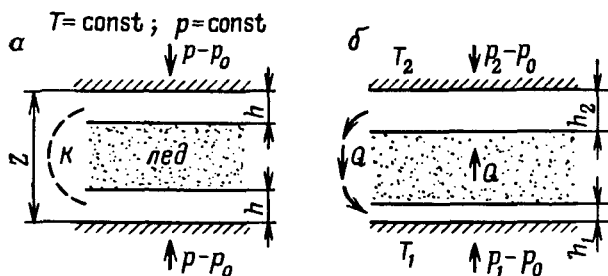


Рис. 4.21. Лед и незамерзающие прослойки воды в щелевой поре:

*а* — в состоянии равновесия при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ ; *б* — при наложении градиентов температуры и давления

льда на одной поверхности и кристаллизацией воды на другой.

Рассмотрим установившийся через некоторое время стационарный процесс, когда поток массы  $Q$  (в  $\text{г/см}^2 \cdot \text{с}$ ) в жидкой фазе по коммуникациям в точности равен обратно направленному потоку в фазе льда  $Q_s = \rho_s q_s$ , где  $\rho_s$  — плотность льда и  $q_s$  — скорость вертикального смещения ледяной пластины. Сила, которая должна быть приложена к пластинке льда на единицу ее площади для механического равновесия, должна быть равна и противоположно направлена перепаду давления  $\Delta p$ . При  $p_2 > p_1$  жидкость перетекает по коммуникациям от верхней прослойки к нижней, а пластинка льда смещается вверх, замыкая циркуляцию массы.

Термодинамика необратимых процессов дает для процессов тепло- и массопереноса следующие кинетические уравнения:

$$q_s = \alpha_{11} \Delta p + \alpha_{12} (\Delta T/T) \quad (\text{см/с}), \quad (4.96)$$

$$W = \alpha_{21} \Delta p + \alpha_{22} (\Delta T/T) \quad (\text{Дж/см}^2 \cdot \text{с}). \quad (4.97)$$

Здесь коэффициент  $\alpha_{11}$  характеризует сопротивление смещению льда, зависящее от гидродинамического сопротивления коммуникаций и прослоек. Коэффициент  $\alpha_{22}$ , при условии  $h \ll Z$ , можно считать равным теплопроводности льда.

Перекрестные коэффициенты  $\alpha_{12}$  и  $\alpha_{21}$ , равные друг другу в соответствии с принципом Онзагера, определяют взаимосвязанные эффекты: термостратификационный поток массы  $q = q_0$  (при  $\Delta p = 0$ ) под действием разности температуры и изотермический поток тепла (или тепло переноса)  $W = W_0$  (при  $\Delta T = 0$ ) под действием перепада давления.

Величина коэффициентов  $\alpha_{12}$  и  $\alpha_{21}$  определяется физическими свойствами и геометрией модельной системы. Для нахождения  $\alpha_{12} = \alpha_{21}$  запишем выражение для тепла переноса  $W_0$ . Оно равно, очевидно, произведению скорости изотермического потока массы на тепло фазового перехода вода — лед  $L$  (в  $\text{Дж/г}$ ):

$$W_0 = \alpha_{11} \Delta p \rho_s L. \quad (4.98)$$

Так как удельная энтальпия тонких прослоек воды отличается на  $\Delta H$  от объемного значения, переток жидкости из одной прослойки в другую сопровождается изотермическим переносом тепла. Поэтому в общем случае к  $L$  следует добавить величину  $\Delta H$ , т. е. учесть эффект термоосмотического течения. Однако поскольку  $L \gg \Delta H$  ( $L \approx 3 \cdot 10^2$   $\text{Дж/г}$ ), влиянием термоосмоса, при наличии более мощного источника (стока) тепла фазового перехода лед — вода, можно пренебречь.

Из уравнения (4.97) следует, что  $W = \alpha_{21} \Delta p$ . Сравнивая это выражение с (4.98), получим:  $\alpha_{12} = \alpha_{21} = \alpha_{11} \cdot \rho_s \cdot L$ , что после подстановки в уравнение (4.96) позволяет переписать его в следующем виде:

$$q_s = \alpha_{11} [\Delta p + (\rho_s L \Delta T/T)]. \quad (4.99)$$

Из последнего уравнения следует, в частности, что скорость термокристаллизационного потока

$$q_0 = \alpha_{11} \rho_s L (\Delta T / T) \quad (4.100)$$

определяется теплотой фазового перехода  $L$ , что и оправдывает предложенное для этого потока название [129].

Толщина незамерзающих прослоек  $h$  зависит от температуры, внешнего давления  $p$  и расклинивающего давления  $\Pi$ . В работах [129, 130] определен качественный ход изотермы  $h(p)$ , исходя из зависимости температуры фазового равновесия от давления на закрытую грань кристалла [131], и ход изотермы  $h(\Pi)$  — на основе теории поверхностных сил [1]. Равновесная толщина незамерзающей прослойки определяется точкой пересечения изотерм  $h(p)$  и  $h(\Pi)$ , когда  $p - p_0 = \Pi$ . При каждой заданной температуре  $T = T_i$  и давлении  $p_0$  устанавливается единственно возможная толщина равновесной прослойки  $h_i$  и отвечающее ей значение гидростатического давления  $p_i = \Pi_i + p_0$ . При невыполнении одного из этих условий равновесное состояние нарушается, и ледяная пластина будет либо расти, либо таять. Это означает, в частности, что стационарное состояние системы (рис. 4.21, б), реализующееся при большом гидродинамическом сопротивлении коммуникаций, возможно не при всех сочетаниях значений  $\Delta T$  и  $\Delta p$ . При задании  $\Delta T$  и  $p_0$  устанавливаются вполне определенные значения  $h_2$ ,  $p_2$  и  $h_1$ ,  $p_1$ , т. е. формируется вполне определенный перепад давления  $\Delta p$ . При значениях  $\Delta p$ , отличающихся от заданного условиями локального равновесия прослоек, стационарное состояние системы нарушается. Толщина прослоек за счет изменения объема льда будет меняться до тех пор, пока не установится отвечающий данному значению  $\Delta T$  перепад давления  $\Delta p$ .

Повышение температуры ведет к росту толщины незамерзающих прослоек и снижению развиваемого ими расклинивающего давления. Абсолютное значение толщины прослоек зависит от вида изотермы  $\Pi(h)$ . Чем выше развиваемое прослойками положительное расклинивающее давление, тем больше и равновесная толщина прослоек при данной температуре. Так как коэффициент  $\alpha_{11}$  (при малом гидродинамическом сопротивлении коммуникаций) зависит от  $h$ , то, следовательно, от вида изотермы  $\Pi(h)$  существенным образом зависит также и кинетика массообменных процессов в реальных мерзлых телах.

Рассмотренная модель заполнения льдом единичной щелевой поры (см. рис. 4.21) легко обобщается на другой важный случай, отвечающий массообмену между талой и мерзлой зонами пористого тела, например, грунта. Для перехода к этому случаю достаточно принять для одной из прослоек следующие условия:  $\Pi_2 = p_2 - p_0 = 0$ ;  $T_2 = T_0$ . Этим условиям отвечает реальная ситуация, показанная на рис. 4.22. Здесь температура  $T_0$  отделяет талую зону I от выше расположенной зоны II, где

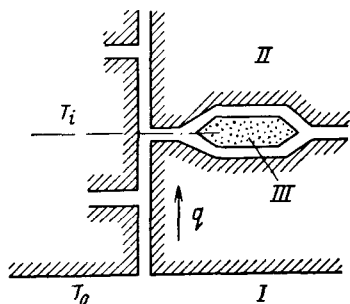


Рис. 4.22. Массообмен между талой (I) и мерзлой (II) зонами грунта

III — линза льда в  $i$ -м слое грунта при  $T = T_i < T_0$

линзы льда сосуществуют с незамерзающими прослойками при  $T < T_0$ . В силу малой толщины линз по сравнению с расстоянием от линзы до талой зоны можно считать температуру ограничивающих данную линзу прослоек одинаковой. Это позволяет рассчитать процессы

массообмена между талой и мерзлой зонами, используя записанное применительно к данному случаю уравнение (4.99):

$$q_s = \alpha_{11} \left[ - (p_i - p_0) + \rho_s L \frac{T_0 - T_i}{T_0} \right], \quad (4.101)$$

где  $T_i$  и  $p_i$  — температура и гидростатическое давление в  $i$ -м слое грунта.

Так как в этом случае коэффициент  $\alpha_{11}$  определяется гидродинамическим сопротивлением коммуникаций, величины  $p_i$  и  $h_i$  отвечают их равновесным значениям в точке пересечения изотерм  $h(p - p_0)$  и  $h(\Pi)$  при  $T = T_i$ . Понижение температуры ведет к уменьшению  $h_i$  и к росту давления  $(p_i - p_0) = \Pi_i > 0$ , действующего на стенки ограничивающей линзу поры. Если развиваемое прослойками положительное расклинивающее давление  $\Pi$  превысит прочность пористого тела, это приведет к его деформированию и заполнению полости поры льдом за счет притока влаги по незамерзающим коммуникациям. По мере роста противодавления грунта при его уплотнении скорость роста линзы льда будет убывать и станет равной нулю при достижении условия  $(p_i - p_0) = \Pi_i$ . Из сказанного следует, что образование линз льда должно происходить с наибольшей вероятностью в ослабленных местах пористого тела, что хорошо согласуется с результатами и выводами экспериментальных работ. Уплотнение грунта, приводящее к ликвидации дефектных участков структуры, уменьшает вероятность образования линз льда и проявления эффекта морозного пучения.

В том случае, когда прослойки развивают положительное расклинивающее давление, способное вызвать морозное разрушение, первый и второй члены уравнения (4.101) имеют разные знаки, так как  $(T_0 - T_i) > 0$  и  $(p_i - p_0) = \Pi_i > 0$ . Это означает, что наряду с термокристаллизационным притоком массы ( $q_0 > 0$ ) имеет место обратный поток под действием возникающего расклинивающего давления прослоек  $\Pi_i > 0$ . Очевидно, что максимальное значение  $\Pi_i > 0$ , развиваемое прослойками, достигается при  $q_s = 0$ , когда потоки взаимно уравниваются, и рост линз льда прекращается. Максимальное расклини-

вающее давление, развиваемое незамерзающими прослойками, может быть найдено из уравнения (4.101), полагая в нем  $q_s = 0$ :

$$\Pi_{\max} = P_{\max} - p_0 = \rho_s L (T_0 - T_i) / T_0. \quad (4.102)$$

Это уравнение совпадает с известным выражением для максимального кристаллизационного давления, т. е. давления на закрытую грань растущего кристалла, полученным из уравнений равновесной термодинамики [131].

Развитая теория термokrисталлизационного течения подтверждена сравнением результатов расчетов с известными экспериментальными данными, полученными для модельных систем [132, 133]. В этих экспериментах измерялись скорости роста льда за счет притока талой воды через незамерзающие коммуникации — тонкую щель или тонкопористый фильтр. Получено количественное согласие результатов расчетов по уравнению (4.102) с данными экспериментальной работы [133]. В этой работе было измерено давление  $p$ , при наложении которого прекращается приток воды ко льду ( $q_s = 0$ ) и показано, что оно равно  $p = \Delta T / K^0$ , где  $K^0 = 0,083$  град/атм. Значение  $K^0$  оставалось постоянным при изменении  $\Delta T = T_0 - T_i$  от 0,02 до 0,05°. В соответствии с уравнением (4.102) коэффициент  $K^0$  равен  $K^0 = T_0 / \rho_s L$ . Подставляя сюда  $L = 3,34 \cdot 10^2$  Дж/г,  $\rho_s = 0,91$  г/см<sup>3</sup> и  $T_0 = 273$  К, получим  $K^0 = 0,09$  град/атм, что близко к приведенному выше экспериментальному значению.

Таким образом, причиной морозного разрушения пористых тел и морозного пучения грунтов является расклинивающее давление, развиваемое тонкими незамерзающими прослойками воды и их термokrисталлизационное течение. Развитая теория правильно описывает явление морозного пучения, чем известная теория Эверетта и Хайнса [134], связывавшая этот эффект только с перепадом давления на искривленной поверхности раздела лед — вода. Реально развиваемые давления, как показали Лоч и Миллер [135], намного превосходят рассчитанные по этой теории. Для плоских линз льда теория Эверетта и Хайнса вообще не в состоянии объяснить возникновение давлений, вызывающих морозное пучение.

Из термokrисталлизационной теории следует, что увеличение гидродинамического сопротивления незамерзающих коммуникаций (см. рис. 4.22), ведущее к снижению значений  $\alpha_{11}$ , должно уменьшать скорость льдовыделения. Действительно, как показывают наблюдения, эффект морозного пучения снижается при уменьшении влагопроводности почв и грунтов. Также в согласии с развитой теорией морозное пучение уменьшается при увеличении прочности пористого тела или при действии на грунт уплотняющей нагрузки.

Существование незамерзающих прослоек воды в контакте со льдом позволяет объяснить еще целый ряд явлений: например, движение под действием градиента температуры вмерзших в

лед твердых частиц и пузырьков воздуха [136, 137]; отталкивание или захват частиц движущимся фронтом кристаллизации [138, 139]. Движение замороженных частиц будет, естественно, происходить в сторону, обратную направлению термокристаллизационного потока. При понижении температуры скорость такого термофореза падает вследствие уменьшения толщины прослоек. Уменьшает скорость термофореза также и повышение теплопроводности частиц, приводящее к снижению локальных значений градиента температуры. Экспериментальные подтверждения явления термофореза, связанного с течением незамерзающих прослоек воды по поверхности замороженных в лед стеклянных шариков, получены в работах [136, 137].

Следует заметить, что образование тонких жидких слоев в контакте с кристаллической фазой при температуре, близкой к температуре плавления объемного кристалла, наблюдается не только для воды, но и для ряда других жидкостей [140, 141]. Следовательно, рассмотренные здесь явления переноса незамерзающих прослоек и пленок могут иметь более общее значение.

## 5 | ПЛЕНОЧНОЕ ТЕЧЕНИЕ

Как было показано в гл. 2, при относительном давлении пара  $p/p_s \geq 0,2-0,3$  капиллярный конденсат находится в равновесии с адсорбционными или смачивающими пленками. В том случае, когда капиллярно-конденсированная жидкость раздроблена и разделена пленочными участками, толщина пленок и их протяженность определяют массопроводность в фазе жидкости в пористом теле. Пленочное течение является одним из важных механизмов массообмена, роль которого будет подробнее рассмотрена в гл. 7.

Протяженность пленочных участков зависит от относительного давления пара  $p/p_s$  и особенностей пористой структуры. При  $p/p_s \leq 0,2 \div 0,3$  капиллярного конденсата обычно еще нет, и вся поверхность покрыта адсорбционными пленками. Их течение рассматривается обычно в рамках модели поверхностной диффузии (см. гл. 6).

При  $p/p_s > 0,9$  адсорбционные пленки сменяются более толстыми смачивающими пленками. Область  $p/p_s > 0,9$  характеризуется заметным участием во внутреннем массопереносе смачивающих пленок, толщина которых определяется изотермой расклинивающего давления  $\Pi(h)$ . Различные варианты изо-

терм  $\Pi(h)$  были обсуждены в разд. 2.2. Покажем теперь, каким образом изотермы  $\Pi(h)$  могут быть включены в уравнения гидродинамики смачивающих пленок.

### 5.1. Гидродинамика смачивающих пленок

Рассмотрим течение плоской смачивающей пленки на участке между менисками жидкости, происходящее под действием разности их капиллярных давлений. В состоянии равновесия (рис. 5.1, *a*) постоянная толщина пленки  $h$  на участке между менисками определяется равенством давления жидкости в пленке и капиллярном конденсате. По сравнению с давлением в фазе газа  $P_0$  давление под менисками понижено на величину перепада капиллярного давления  $P_\kappa$  и равно  $P = P_0 - P_\kappa = P_0 - (\sigma/r)$ , где  $r$  — радиус кривизны цилиндрической поверхности. Такое же понижение давления должно быть и в пленке, для того чтобы она могла находиться в состоянии равновесия с менисками. С другой стороны, по определению, расклинивающее давление пленки равно  $\Pi = P_0 - P$ , так как в данном случае  $P_0$  — это давление, действующее на поверхность пленки, а  $P$  равно давлению в объемной жидкой фазе, с которой пленка находится в состоянии равновесия. Таким образом, давление в пленке равно:  $P = P_0 - \Pi$ , откуда, собственно, и вытекает равенство капиллярного перепада давления расклинивающему давлению пленки:  $P_\kappa = \Pi$ .

Из теории поверхностных явлений следует, что в тонких пленках и прослойках, как и в переходной области между жидкостью и ее паром, давление анизотропно. Нормальная компонента тензора давления  $P_N$ , как известно, не меняется при переходе через плоскую поверхность, в то время как тангенциальная компонента  $P_T(z)$  переменна по толщине пленки.

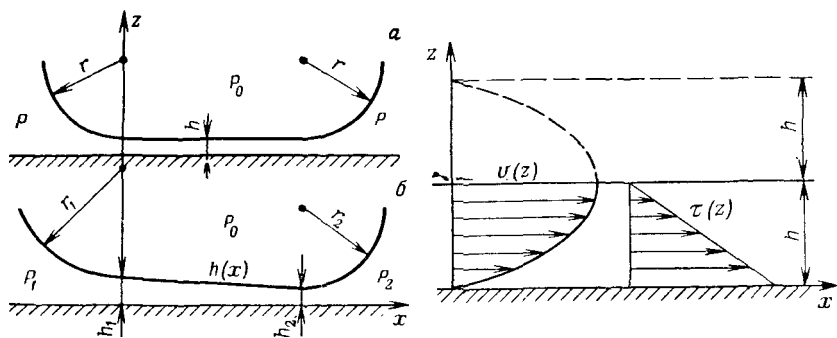


Рис. 5.1. Равновесие (*a*) и течение (*б*) смачивающей пленки на участке между менисками

Рис. 5.2. Распределение локальных скоростей течения  $u$  и напряжения сдвига  $\tau$  по толщине смачивающей пленки

Как будет показано ниже, введение изотропного давления в пленке  $P$ , равного разности между  $P_0 = P_N$  и расклинивающим давлением, позволяет адекватно описывать процессы плечного переноса в рамках гидродинамики изотропных жидких флюидов. Положительное расклинивающее давление, действующее со стороны жидкости в пленке на ограничивающие ее поверхности, снижает действующее на пленку внешнее давление  $P_0$  до величины давления  $P$ . Это дало, в частности, основание Дерягину и Нерпину [142] говорить о снижении давления жидкости в пленке на величину  $\Pi$ , аналогично тому как в жидкости под вогнутым мениском давление снижается на величину перепада капиллярного давления  $P_\kappa$ . В первом случае снижение давления вызвано дальнедействующими поверхностными силами, а во втором — капиллярными. Использование изотропного давления  $P$  позволяет применить единый гидродинамический подход для описания течения жидкости в пленке, капиллярном конденсате и переходной зоне между ними.

Если задать теперь некоторый перепад капиллярного давления (рис. 5.1, б), то в равновесных с менисками участках пленки давление изменится и станет равным со стороны левого и правого мениска соответственно

$$P_1 = P_0 - P_{\kappa 1} = P_0 - (\sigma/r_1); \quad P_2 = P_0 - P_{\kappa 2} = P_0 - (\sigma/r_2).$$

Так как  $r_1 > r_2$ , то  $P_1 > P_2$ , что вызовет течение жидкости в пленке слева направо, в сторону сниженного давления. Давление в фазе газа  $P_0$  остается при этом постоянным. В связи с изменением капиллярного давления изменится расклинивающее давление и, следовательно, толщина пленки. У левого мениска она станет больше, чем у правого ( $h_1 > h_2$ ) в связи с тем, что  $\Pi_1 < \Pi_2$ , а меньшему расклинивающему давлению по изотерме  $\Pi(h)$  (рис. 2.6, а) отвечает большая толщина пленки. При этом речь идет, естественно, об устойчивых пленках, когда  $\partial\Pi/\partial h < 0$  и  $\Pi > 0$ . Течение таких пленок всегда направлено в сторону меньших толщин  $h$ . При  $\partial\Pi/\partial h < 0$  случайные локальные возмущения поверхности пленок самопроизвольно рассасываются, и пленка переходит в устойчивое плоское состояние. В то же время поверхность пленки не является идеально гладкой в связи с термическими флуктуациями ее толщины — поверхностными капиллярными волнами, амплитуда которых при нормальных условиях порядка размера молекул.

Если же пленка термодинамически неустойчива и ее толщина отвечает области изотермы, где  $\partial\Pi/\partial h > 0$  (как, например, область толщин между  $h_1$  и  $h_2$  на рис. 2.6), то течение пленок будет направлено в сторону больших толщин. Это приведет к развитию в ней утолщенных участков — сбору пленки в капли на твердой подложке. При этом за отстающей жидкостью на подложке останется более тонкая устойчивая пленка, смачивающая или адсорбционная, отвечающая  $\alpha$ -ветви изотермы.

Возвращаясь к рис. 5.1, запишем уравнение пленочного течения. Для пологих пленок, кривизна поверхности которых мала и  $dh/dx \ll 1$ , можно локально, для каждого вертикального сечения  $z$ — $z$  использовать уравнение вязкого течения в плоской щели. Так как на поверхности пленки тангенциальное напряжение  $\tau=0$ , то уравнение течения имеет такой же вид, что и для одной из половин плоской щели шириною  $2h$ . Соответствующее распределение скоростей течения  $v(z)$  и напряжений сдвига  $\tau(z)$  по толщине пленки показано на рис. 5.2.

Стационарный поток через данное сечение пленки с координатой  $x$  записывается в виде

$$q(x) = -\frac{\rho h^2(x)}{3\eta} \cdot \nabla P(x) \quad (\text{г/см}^2 \cdot \text{с}), \quad (5.1)$$

где  $\rho$  — плотность;  $\eta$  — вязкость жидкости.

Так как  $P = P_0 - \Pi$ , то от градиента давления можно перейти, что обычно и делается, к градиенту расклинивающего давления  $\nabla \Pi = -\nabla P$ :

$$q(x) = \frac{\rho h^2(x)}{3\eta} \nabla \Pi(x). \quad (5.2)$$

Для количественных расчетов пленочного переноса должна быть известна изотерма расклинивающего давления  $\Pi(h)$ , функционально связывающая значения  $h$  и  $\Pi$ , входящие в это уравнение.

В отличие от течения в заполненной жидкостью плоской щели, толщина текущей пленки меняется в направлении ее течения, подстраиваясь так, чтобы выполнялось (в стационарном состоянии) условие неразрывности потока  $q = \text{const}$ . Используя это условие, легко найти профиль пленки  $h(x)$  на участке между менисками (см. рис. 5.1) и распределение давления по длине пленки  $\Pi(x)$ . Так, для изотермы типа  $\Pi = -A/6\pi h^3$  и в случае одномерного течения из (5.2) получим:

$$h(x) = \rho A h_1 / (\rho A + 6\pi \eta h_1 q x), \quad (5.3)$$

где  $h_1$  — толщина пленки при  $x=0$ ;  $x$  — расстояние от этой точки отсчета;  $A < 0$  — константа молекулярных сил.

Выражая в этом уравнении  $h$  через  $\Pi$ , можно получить соответствующее уравнение и для распределения давления в пленке  $P(x) = P_0 - \Pi(x)$ . В отличие от плоской щели давление в пленке и ее толщина, как видно из (5.3), меняется по нелинейному закону. Следует заметить, однако, что эти расчеты относятся к случаю нелетучей жидкости. Массообмен пленки с паром, диффундирующим к более вогнутому мениску, изменит как распределение толщин  $h(x)$ , так и распределение давлений  $\Pi(x)$ . Совместное течение жидкой пленки и пара будет рассмотрено в гл. 7.

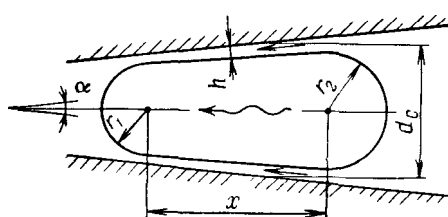


Рис. 5.3. Пленочное течение в коническом капилляре

Примером течения, подчиняющегося уравнениям (5.1, 5.2), может служить пленочное течение на участке конического капилляра (рис. 5.3), образованного, например, локальным сужением поры. При достаточно большой толщине пленок, как показали эксперименты [143], массообмен между менисками обусловлен в основном течением пленок по стенкам капилляра. При полном смачивании стенок водой в капиллярах с  $r=3\div 30$  мкм и конусностью  $\alpha=10^{-4}\div 10^{-2}$  рад вклад диффузии пара не превышает 1%.

Полагая, что при малом отличии давлений под менисками толщину пленки  $h$  можно считать постоянной, для конического капилляра вместо (5.2) получим:

$$q = \alpha \rho \sigma h^2 / (3\eta d_c^2),$$

где  $d_c$  — средний диаметр капилляра на участке между менисками.

Пленочный поток тем интенсивнее, чем больше угол конусности  $\alpha$ , определяющий градиент давления, и чем меньше радиус канала.

В пористых телах переток пленочной жидкости в сторону сужения канала приводит к смещению пузырька газа (воздуха) в более широкую часть поры. Это смещение будет происходить до тех пор, пока не выровняются капиллярные давления обоих менисков или пока пузырек не сольется с объемной фазой газа на границе пористого тела. Образование конических пор возможно в результате усадки поверхностных слоев образца в ходе сушки. При защемлении воздуха в сужающихся порах возможен самопроизвольный пленочный перенос жидкости к поверхности образца при прекращении сушки, например, на стадии отлежки, а также в ночные часы в почвах, когда прекращается испарение.

При более строгом рассмотрении схем на рис. 5.1 и 5.3 следует иметь в виду, что между мениском постоянной кривизны и плоской равновесной пленкой существует переходная зона, в которой одновременно проявляется действие как поверхностных, так и капиллярных сил. Протяженность переходной зоны составляет примерно  $l \approx (hH)^{1/2}$  [14], где  $H$  — характерный линейный размер поры и  $h$  — толщина пленки. Так, при  $H = 0,1$  см и  $h = 50$  нм  $l$  составляет  $\approx 10$  мкм. Поверхность переходной зоны имеет переменную кривизну  $K(x)$ . Ее меняющаяся толщина должна при этом удовлетворять (в состоянии равновесия) условию постоянства давления:

$$P = P_0 - \sigma K(x) - \Pi(h, x) = \text{const} \quad (5.4)$$

( $P_0 = \text{const}$  — давление в газовой среде). Для вогнутой поверхности  $K > 0$ . Из-за действия в переходной зоне расклинивающего давления  $\Pi > 0$  ее поверхность должна быть менее искривлена, чем мениск:  $K < K_0$ , где  $K_0 = 1/r$  — кривизна мениска в плоской щели. По мере роста расклинивающего давления при уменьшении толщины слоя  $h$  поверхность переходной зоны становится все более пологой, переходя в равновесную плоскую пленку постоянной толщины  $h_0$ . В этом случае  $P = P_0 - \Pi(h_0)$  и  $K = 0$ . Напротив, при толщине слоя  $h$ , большей радиуса действия поверхностных сил,  $\Pi = 0$  и  $P = P_0 - \sigma \cdot K_0 = P_0 - P_K$ .

Профиль переходной зоны  $h(x)$  в плоской щели можно определить из уравнения (5.4), используя уравнение изотермы расклинивающего давления и выражение для кривизны цилиндрической поверхности [144]. Так, для изотермы молекулярных сил получим, имея в виду, что  $P_0 - P = P_K$ :

$$P_K = \sigma h'' [1 + (h')^2]^{-3/2} - (A/6\pi h^3) = \sigma/r = \text{const}.$$

Решения этого дифференциального уравнения приводятся в монографии [26].

Для течения в переходной зоне остается применимым уравнение (5.1), но вместо (5.2) получим:

$$q(h) = (\rho h^2/3\eta) \nabla [\Pi(h) + \sigma \cdot K(h)]. \quad (5.5)$$

Для не очень крутых профилей переходной зоны, когда можно принять  $K \approx h''$ , для одномерного потока в направлении оси  $x$  получим:

$$q(x) = \frac{\rho h^2(x)}{3\eta} \left( \frac{d\Pi}{dx} + \sigma \frac{d^3h}{dx^3} \right). \quad (5.6)$$

Последнее уравнение широко используется при проведении расчетов растекания капель, утончения и стекания пленок.

Когда пленки расположены не горизонтально, следует дополнительно учитывать влияние на их течение силы тяжести [142]. Для этого в уравнение (5.3) следует включить градиент давления  $\nabla P = -\nabla \Pi + \rho g \cdot \sin \omega$ , где  $g$  — ускорение силы тяжести и  $\omega$  — угол наклона подложки к горизонту. При  $\omega = 0$  дополнительный член исчезает, а при  $\omega = \pi/2$ , т. е. при вертикальном расположении пленки, он принимает наибольшее значение. Равновесие пленки на вертикальной стенке определяется условием  $q = 0$ , когда  $\nabla P = 0$  и  $\rho g H_0 - \Pi = 0$ .

Здесь высота  $H_0$  отсчитывается от уровня объемной жидкости, где  $\Pi = 0$ . Измерение толщины пленки  $h$  на разной высоте  $H_0$  позволяет, в частности, получить изотерму расклинивающего давления, так как каждому значению  $H_0$  отвечает определенное расклинивающее давление  $\Pi = \rho g H_0$ . Так, Инграм [145] получил изотерму расклинивающего давления пленок углеводородов на поверхности кварца, измеряя с помощью эллипсометра распределение толщин пленок по высоте  $H_0$  над уровнем жидкости. При  $\Pi = 30 \text{ Н/м}^2$  для октана, гексана и гептана были получены значения  $h = 15 \div 20 \text{ нм}$ .

Этот же метод определения  $\Pi$  по величине гидростатического давления  $\rho g H_0$  используется и при получении изотерм методом отсасывания через фильтр (см. рис. 2.7). Отличие состоит лишь в том, что здесь формируется на высоте  $H_0$  над уровнем жидкости горизонтальная плоская пленка, что значительно облегчает измерение ее толщины.

В капиллярно-пористых телах с размерами пор порядка (и менее) 10 мкм влияние силы тяжести мало. Действующее здесь капиллярное давление отвечает значениям  $H_0$  порядка 1 м, что намного превышает обычные линейные размеры пористых тел. Исключение составляют лишь пористые системы типа грунтов и почв, когда рассматриваются массообменные процессы в слоях значительной толщины.

При  $g=0$ , в условиях невесомости, все массообменные процессы, и уже не только в пористых телах, управляются капиллярными эффектами и расклинивающим давлением пленок. Здесь они приобретают основное, определяющее значение. Напротив, при больших  $g$ , создаваемых искусственно, например, методом центрифугирования, влияние инерционных эффектов может стать соизмеримым или даже превзойти действие капиллярного и расклинивающего давления. Так, Дерягин и Самыгин [146] измерили скорость пленочного течения по поверхности запаянного капилляра, помещенного в центрифугу. Стационарный поток жидкости выражается в этом случае (при  $\rho g \gg \nabla P$ ) следующим уравнением

$$q = g \rho^2 h^2 / 3\eta \text{ (см/с)}. \quad (5.7)$$

При частоте вращения  $n=2000-3000$  об/мин наблюдалось течение пленок воды толщиной  $h$  порядка 100 нм со скоростью до 1 мкм/с.

К созданию в смачивающей пленке градиента давления сводится также и действие неоднородного электрического поля, втягивающего жидкий диэлектрик в область большей напряженности поля  $E$ . Сила, действующая на единицу объема диэлектрика, как известно из электростатики, равна

$$f = \frac{(\epsilon_0 - 1)}{8\pi} \nabla(E^2) \text{ (Н/см}^3\text{)}, \quad (5.8)$$

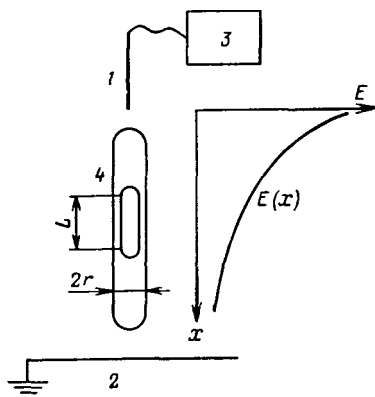
( $\epsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость). Действие массовой силы  $f$  можно свести к соответствующему градиенту давления, что приводит к следующему виду уравнения (5.1):

$$q = \frac{\rho h^2 (\epsilon_0 - 1)}{24\pi\eta} \nabla(E^2) \text{ (г/см}^2\text{·с)}. \quad (5.9)$$

На рис. 5.4 и 5.5 приведены схема и результаты экспериментального изучения пленочного течения различных жидкостей по поверхности кварцевых капилляров [147]. Неоднородное электростатическое поле создавалось двумя электродами (типа игла 1 — плоскость 2) и регулировалось путем изменения на-

Рис. 5.4. Схема установки для исследования течения смачивающих пленок в неоднородном электрическом поле.

Пояснения см. в тексте



пряжения на игле от высоковольтного источника 3. Скорость смещения пузырька  $v$  длиной  $L$  в результате течения смачивающих пленок по стенкам капилляра 4 измерялось катетометром. Толщина пленок в капиллярах радиусом в несколько десятков микрон составляла 150—300 нм, что позволяло пренебречь влиянием электромиграции пара (см. гл. 6). Выражение для  $v$  можно получить из (5.9), учитывая различие сечений пленки  $2\pi rh$  и канала капилляра:

$$v = \frac{h^3(\epsilon_0 - 1)}{12\pi\eta} \nabla(E^2). \quad (5.9a)$$

Полученные зависимости (см. рис. 5.5) в соответствии с этим уравнением являются линейными. Однако они не проходят через начало координат в связи с гистерезисом краевого угла. По величине отсекаемых на оси абсцисс отрезков  $\nabla(E^2)_0$  можно было оценить, из условия равенства нулю потока, величину градиента капиллярного давления, определяющего скорость встречного потока:

$$\nabla P_k = \frac{2\sigma}{rL} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) = \frac{(\epsilon_0 - 1)}{8\pi} \nabla(E^2)_0 \quad (5.10)$$

Полагая  $\cos \theta_R \approx 1$ , получим значения наступающего краевого угла  $\theta_A$  равными от 2 до 9°. Они оказались близкими к измеренным независимым методом по скорости смещения столбика капиллярного конденсата в том же капилляре. Это показывает, что отклонения экспериментальных данных от уравнения (5.9 а) действительно были связаны с гистерезисом краевого угла.

По наклону прямых на рис. 5.5 можно было по уравнению (5.9 а) определить толщину пленок. Предварительно значение  $\nabla(E^2)$  в месте нахождения пузырька в капилляре находили калибровкой поля [148]. Этим методом были получены зависимости  $h$  от расклинивающего давления пленок, равного  $\Pi = \sigma/r$ . Для воды полученные значения толщины  $\beta$ -пленок близки к рассчитанным по уравнению (1.11) электростатической составляющей расклинивающего давления. При уменьшении радиуса капилляров значения  $h$  снижаются от 300 до 150 нм [147].

Действие неоднородного электрического поля тем сильнее, чем выше полярность жидкости в пленке. Как видно из срав-

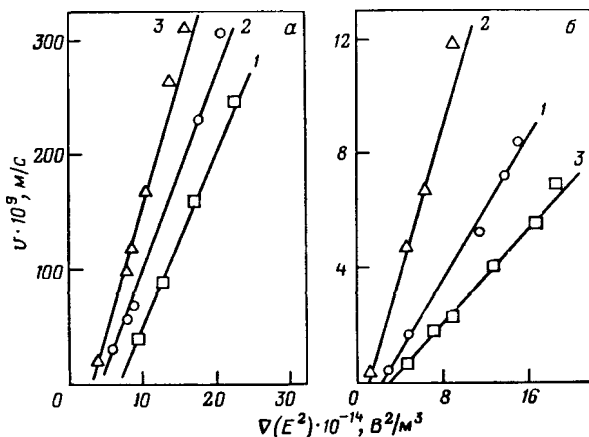


Рис. 5.5. Скорости смещения пузырька в результате течения смачивающих пленок в неоднородном электрическом поле:

а — вода (1–3); б — этиленгликоль (1, 2) и пропанол (3);

	1а	2а	3а	1б	2б	3б
$r$ , мкм	8,6	10,1	37,8	17,8	33,9	40,6
$L$ , мм	0,54	0,81	0,87	0,47	1,13	0,86

нения графиков на рис. 5.5, скорости течения закономерно возрастают при переходе от пропанола ( $\epsilon_0=19,7$ ) к этиленгликолю (38,7) и воде (78,3).

Рассмотренные в этом разделе примеры течения смачивающих пленок под действием созданного тем или иным способом градиента давления показывают, что пленочное течение заметно отличается от течения в каналах, ограниченных жесткими твердыми стенками. Это отличие связано с наличием свободной поверхности жидкости, регулирующей путем локальных изменений толщины распределение давления в текущей пленке.

Вторая особенность пленочного течения состоит в том, что при наличии градиента температуры, концентрации или электрического потенциала на свободной поверхности пленки перестает выполняться принятое в этом разделе условие равенства нулю напряжения сдвига. Это приводит к новым механизмам массопереноса, не имеющим аналогов при течении в заполненных жидкостью порах.

## 5.2. Термокапиллярное течение пленок

Рассмотрим участок плоской смачивающей пленки на твердой подложке, температура  $T$  вдоль которой линейно снижается в направлении оси  $x$ , отвечая постоянному градиенту температуры  $\nabla T = \text{const}$ . Так как поверхностное натяжение жидкостей  $\sigma$  растет при понижении температуры, на поверхности пленки

в случае  $\nabla T \neq 0$  действует напряжение сдвига  $\tau = \partial\sigma/\partial x$ , которое передается без изменений на ниже расположенные слои жидкости:  $\tau(z) = \text{const}$ . В соответствии с уравнением Ньютона, это вызовет течение жидкости с постоянным градиентом скорости

$$\partial v/\partial z = \tau/\eta = \text{const.} \quad (5.11)$$

Соответствующий линейный профиль скоростей течения  $v(z)$  показан на рис. 5.6. Скорость на поверхности пленки, как следует из (5.11), равна  $v(h) = \tau h/\eta$ . Средняя скорость течения составит, соответственно,  $v(h/2) = \tau h/2\eta$ , а поток жидкости в пленке, согласно [149],

$$q = \frac{\rho h \tau}{2\eta} = \frac{\rho h}{2\eta} \frac{\partial\sigma}{\partial x} = \frac{\rho h}{2\eta} \cdot \frac{\partial\sigma}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dx}. \quad (5.12)$$

Так как  $(\partial\sigma/\partial T) < 0$ , термокапиллярное течение смачивающих пленок всегда направлено в холодную сторону.

Если пленка соседствует, как на рис. 5.1, с менисками, находящимися при различной температуре  $T_1$  и  $T_2$ , то кроме термокапиллярного течения пленка будет участвовать также и в течении под действием градиента давления, вызванного различным капиллярным давлением менисков. Уравнение для этого потока можно найти из (5.1), используя выражение  $P = P_0 - P_\kappa$  и считая  $\nabla P_\kappa = (\sigma_1 - \sigma_2)/rL = \partial\sigma/\partial x \cdot r$ . Тогда:

$$q = \frac{\rho h^2}{3\eta r} \cdot \frac{\partial\sigma}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dx}, \quad (5.13)$$

где  $r$  — радиус кривизны менисков.

Как видно из сравнения уравнения (5.13) с (5.12), поток под действием термической разности капиллярных давлений в  $(3r/2h)$  раз меньше термокапиллярного. Так как толщина пленок  $h$  значительно меньше радиуса кривизны менисков, примерно равного радиусу пор, то при расчетах термического течения пленок вкладом термоменискового потока можно обычно пренебречь. В качестве численного примера укажем, что, напри-

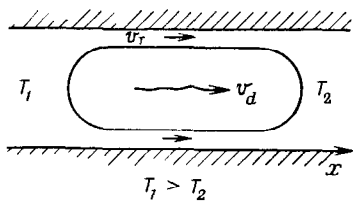
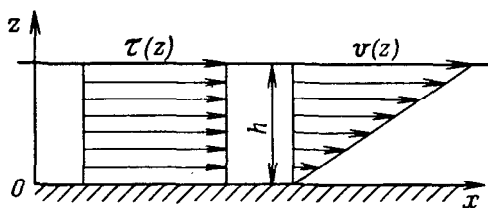


Рис. 5.6. Распределение напряжений сдвига  $\tau(z)$  и скоростей  $v(z)$  при термокапиллярном течении пленки

Рис. 5.7. К измерению скоростей термокапиллярного течения смачивающих пленок по перемещению пузыря газа

мер, для пленок неполярных жидкостей, устойчивых за счет молекулярных сил, отношение  $h/r$  составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  для  $r = 50$  мкм и  $2 \cdot 10^{-3}$  для  $r = 0,5$  мкм.

Термокапиллярное течение в неосложненном чистом виде удалось исследовать на смачивающих пленках неполярной жидкости — *n*-додекана [150]. Ее выбор определялся низкой летучестью, что позволило уменьшить вклад потока пара, и полным смачиванием поверхности стекла, что исключало влияние гистерезиса краевого угла. Кроме того, в случае неполярных жидкостей не проявляются ни электрические, ни структурные эффекты, что исключает сопутствующее влияние других механизмов термопереноса. Капилляр с введенным в него пузырьком воздуха (рис. 5.7) помещается в углублении металлической пластины, концы которой поддерживаются с помощью термостата и термоэлементов полупроводникового микрохолодильника при различной температуре. Это позволяло создавать и автоматически поддерживать градиенты температуры  $\nabla T$  на пластине до 20 град/см при средней температуре пузырька 8°C и выше. Скорости движения пузырька  $V$ , измерявшиеся компаратором, составляли от 3 до 25 мкм/ч, в зависимости от условий опыта. Измерения велись в течение 6—8 ч, так что общее смещение пузырька было не менее 100—250 мкм. Ошибка измерений смещения пузырька не превышала 1 мкм.

Применительно к геометрии капилляра выражение для скорости смещения пузырька  $V_T$  в результате термокапиллярного течения пленки, полученное из (5.12), имеет следующий вид:

$$V_T = \frac{2hq}{\rho r} = \frac{h^2}{\eta r} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dx}, \quad (5.14)$$

где  $r$  — радиус капилляра.

Кроме термокапиллярного переноса в пленке жидкости следует учесть диффузионный поток пара, также приводящий к смещению пузырька со скоростью:

$$V_d = \frac{v_m D}{RT} \cdot \frac{dp}{dx}, \quad (5.15)$$

где  $v_m$  — молярный объем жидкости (см<sup>3</sup>/моль);  $R$  — газовая постоянная;  $D$  — коэффициент диффузии пара через газ;  $p$  — парциальное давление пара *n*-додекана.

В неизотермических условиях градиент давления  $dp/dx$  (при  $r \geq 0,1$  мкм) равен градиенту давления насыщенного пара  $dp_s(T)/dx$ . Используя для  $p_s(T)$  уравнение Клапейрона — Клаузуса

$$\partial p_s / \partial T = \lambda_v / v_m T$$

и уравнение состояния идеального газа, получим:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{dp_s}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} = \frac{\lambda_v p_s}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (5.16)$$

( $\lambda_v$  — молярная теплота испарения  $n$ -додекана). Подстановка этого выражения в (5.15) приводит к следующему уравнению для  $V_d$ :

$$V_d = \frac{v_m \lambda_v D p_s}{R^2 T^3} \cdot \frac{dT}{dx} = \frac{\lambda_v D}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx}. \quad (5.17)$$

Здесь должны использоваться значения  $\lambda_v$ ,  $D$ ,  $v_m$  и  $p_s$ , отнесенные к средней температуре пузырька. Вследствие его малой длины ( $L=1 \div 3$  мм) разность температуры менисков не превышала нескольких градусов.

На рис. 5.8 приведены результаты одного из опытов в капилляре  $r=0,73$  мкм при средней температуре  $31^\circ\text{C}$ . Линейные зависимости  $x(t)$  позволяют рассчитать скорости смещения  $V=dx/dt$  и получить их зависимости от градиента температуры. Скорость смещения пузырька  $V$  (кривая 1) является, как и следует из теории, линейной функцией градиента температуры. Кривая 2 на рис. 5.8 соответствует рассчитанной по уравнению (5.17) скорости смещения пузырька, которая могла бы быть вызвана только диффузией пара. Разность между этими кривыми отвечает вкладу термокапиллярного течения в пленке. По величине  $V_T$ , используя уравнение (5.14), можно найти среднюю толщину пленки  $h$ , зная радиус капилляра  $r$ . Толщины пленок в проведенных экспериментах изменялись от 2,5 нм в самом тонком из капилляров ( $r=0,4$  мкм) до 10 нм — в самом широком ( $r=17$  мкм). Как было показано выше, радиус капилляра (при полном смачивании) определяет также и расклинивающее давление пленки  $\Pi=\sigma/r$ . Это позволило получить также экспериментальную зависимость  $h(\Pi)$ , т. е. изотерму расклинивающего давления смачивающих пленок  $n$ -додекана. Она совпала с теоретической изотермой молекулярных сил  $\Pi=-A/(6\pi h^3)$ . Экспериментальное значение константы  $A$  получено равным  $-(1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-20}$  Дж, что близко к теоретическому значению этой константы  $A=-1,34 \cdot 10^{-20}$  Дж, рассчитанному по спектральным данным [26]. Такое совпадение показывает, что в уравнении (5.14) можно использовать вместо  $h$  его выражение, следующее из теоретической изотермы молекулярных сил:

$$V_T = \frac{(\partial\sigma/\partial T)}{\eta r^{1/3}} \left( \frac{-A}{6\pi\sigma} \right)^{2/3} \frac{dT}{dx}. \quad (5.18)$$

Включение изотермы  $\Pi(h)$  в уравнение термокапиллярного течения не оставляет в нем неизвестных величин. Параметр изотермы молекулярных сил  $A$  может быть рассчитан на основании спектральных характеристик жидкости и подложки (см. разд. 1.1).

Термокапиллярный поток проявляется тем сильнее, чем меньше поверхностное натяжение и вязкость жидкости и чем больше константа  $A$ , т. е. чем полярнее подложка. Так, для

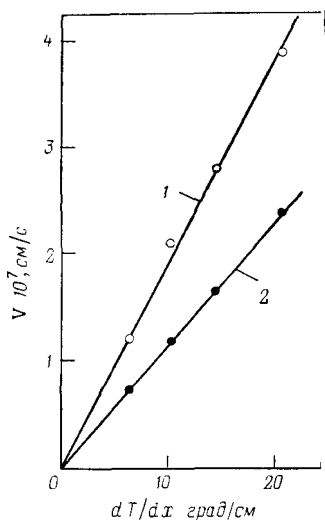


Рис. 5.8. Зависимость скорости смещения пузырька воздуха  $V$  в стеклянном капилляре от градиента температуры ( $l$ ):  $V=dx/dt$ ; радиус капилляра  $r=0,73$  мкм; кривая 2 — вклад диффузии пара

пленок на металлах значения  $A$  примерно на порядок выше, чем на диэлектрике — стекле или кварце. В этом случае скорость термокапиллярного течения в несколько раз больше. Термокапиллярное течение пленок дает тем больший вклад в общий тепмопоток, чем меньше радиус капилляров, и, следовательно, этот механизм массопереноса играет особо важную роль в тонкопористых телах. Так как диффузионный поток не зависит от  $r$ , то при достаточном снижении  $r$

термокапиллярное течение становится основным механизмом термопереноса в неполностью насыщенными жидкостью пористых тел.

В пленках полярных жидкостей, кроме термокапиллярного течения, может проявляться влияние также и термоосмоса.

Для термоосмотического потока применимо то же уравнение, что и для заполненных жидкостью щелей (см. разд. 4.5):

$$q = (\rho\chi/T) (dT/dx) \quad (5.19)$$

( $\chi$  — коэффициент термоосмоса). Сравним коэффициент при  $dT/dx$  в этом уравнении с соответствующим коэффициентом в уравнении (5.12). Их отношение равно:

$$\frac{2\eta\chi}{-hT(\partial\sigma/\partial T)} \approx 4 \cdot 10^{-4} \frac{\chi}{h}. \quad (5.20)$$

Подставляя сюда количественные данные для пленок воды ( $\eta=10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup>;  $\partial\sigma/\partial T=-1,7 \cdot 10^{-6}$  Н/(см·град);  $\chi=10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, [151]) получим, что термоосмотическое течение становится соизмеримым с термокапиллярными только при толщинах пленок  $h$  меньше 40 нм. Следует при этом иметь в виду, что в водных пленках термоосмотическое течение направлено в горячую сторону ( $\chi>0$ ). Таким образом, в тонких пленках термоосмотическое течение может тормозить термокапиллярный перенос и снижать термическую подвижность тонких пленок.

Однако приведенные выше значения  $\chi$ , по-видимому, сильно завышены из-за влияния термоэлектрических потоков. Измерения скоростей термоосмоса в тонких порах силикагелей приводят к значительно меньшим значениям  $\chi$ , порядка  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (см. разд. 4.5). Принимая это значение  $\chi$ , из (5.20) получим, что вклад термоосмотического течения в смачивающих пленках

воды должен быть много меньше вклада термокапиллярного течения.

Если термокапиллярное течение свойственно всем жидким пленкам, то термоосмотическое присуще только полярным жидкостям, структура которых меняется вблизи лиофильных подложек, вызывая изменения энтальпии граничных слоев, ответственные за эффект термоосмоса. В случае заряженных поверхностей пленки сильное влияние на термоперенос, как и в тонких порах (см. разд. 4.5), могут оказывать термоэлектрические потоки. В этой связи целесообразно обратиться к анализу экспериментальных результатов, полученных на модельных системах — пленках воды на поверхности капилляров. В первых опытах [149, 151] использовались стеклянные капилляры, на поверхности которых в силу более высокой, чем у кварца, гидрофильности поверхности, образовались, по-видимому, толстые  $\beta$ -пленки. В этих опытах не проявлялось заметно влияние гистерезиса краевого угла, но существенную роль могли играть термоэлектрические эффекты, вызванные зарядом поверхности стенки и усиленные его выщелачиванием. В результате после снятия градиента температуры наблюдалось самопроизвольное обратное течение пленок [152]. Причиной этого могло быть электроосмотическое течение пленки под действием возникшего при термопереносе потенциала течения. Это показывает, что термокапиллярное течение водных пленок может быть в заметной мере осложнено термоэлектроосмотическими эффектами. В капиллярах большего радиуса, т. е. при большой толщине пленок, преобладало (как это и следует из уравнения 5.20), термокапиллярное течение.

В другой серии экспериментов [153] использовались тонкие кварцевые капилляры, на поверхности которых образовались, в отличие от стекла, тонкие  $\alpha$ -пленки. В таких тонких слоях электровязкостные эффекты заметным образом не проявляются, но из-за неполного смачивания  $\alpha$ -пленок объемной водой измерениям термокапиллярного течения мешает гистерезис краевого угла. Отличие краевых углов наступающего  $\Theta_A$  и отступающего  $\Theta_R$  менисков приводит к возникновению в термокапиллярно текущей пленке обратноподвиженного течения под действием градиента давления, равного:

$$\nabla P = - \frac{2\sigma}{rL} (\cos \theta_A - \cos \theta_R). \quad (5.21)$$

Рассчитанные по уравнению (5.14) толщины пленок колебались от 5 до 12 нм, что близко к толщинам  $\alpha$ -пленок воды [26]. Разброс значений  $h$  мог быть связан с изменениями  $\Theta_A$  от 0 до  $10^\circ$  (при  $\Theta_R \approx 0$ ) в разных опытах.

На рис. 5.9 приведена температурная зависимость скорости смещения пузырька  $V$  для капилляра  $r=0,8$  мкм (кривая 1). Вкладу в термоперенос влаги диффузии пара соответствует кривая 2. Диффузионный перенос пара был в значительной ме-

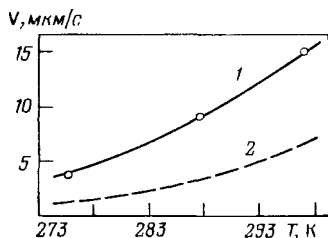


Рис. 5.9. Зависимость скорости смещения пузырька, заполненного азотом, в капилляре от температуры.

Градиент температуры  $\nabla T = 10$  град/см; радиус капилляра  $r = 0,8$  мкм; см. также пояснения в тексте

ре подавлен за счет заполнения пузырька азотом при давлении  $P = 4,6$  МПа при запайке капилляра. Измерения проведены при примерно одинаковом градиенте температуры — 10 град/см. Повышение скорости смещения пузырька при росте  $T$  связано с повышением скорости диффузии пара за счет роста давления насыщенного пара и коэффициента диффузии в соответствии с (5.17). Вклад термокапиллярного течения пленок (разность между кривыми 1 и 2) мало зависит от  $T$ , так как в интервале температур от 274 до 295 К параметры, входящие в уравнение (5.14), меняются незначительно.

### 5.3. Термокristаллизационное течение пленок

В тонких незамерзающих пленках воды на участке капилляра между менисками льда, поддерживаемыми при различной температуре, кроме термокапиллярного имеет место также и термокristаллическое течение пленок. В разд. 4.6 была изложена теория этого эффекта, связанного с теплотой фазового перехода лед — вода. Применительно к термокristаллизационному течению смазывающих пленок выражение для потока массы имеет вид [154]

$$q = \frac{\rho h^2 \lambda_i}{3\eta T} \cdot \frac{dT}{dx}, \quad (5.22)$$

где  $\lambda_i$  — теплота плавления льда, Дж/г.

Сравним скорости термокristаллизационного и термокапиллярного течения пленок при одинаковых градиентах температуры. Разделив друг на друга правые части уравнений (5.22) и (5.12), получим отношение потоков равным

$$(-\partial\sigma/\partial T) 3T / 2h\lambda_i.$$

Используя известные для воды значения  $(\partial\sigma/\partial T) = -1,7 \cdot 10^{-6}$  Н/см·град и  $\lambda_i = 3,6 \cdot 10^2$  Дж/г, получим, что при  $h = 10$  нм величина этого отношения составляет 0,02, а при  $h = 1$  нм — 0,2. Таким образом, в промерзших пористых телах пленочное течение под действием градиента температуры происходит главным образом вследствие термокristаллизационного механизма переноса.

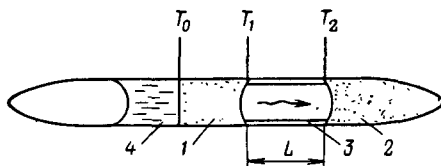


Рис. 5.10. Формирование пузырька газа на участке между менисками льда (1 и 2) в капилляре при измерении скоростей термокристаллизационного течения пленок (3):

4 — вода;  $T_0=273$ ; К — температура плавления льда

Измерения скоростей пленочного термокристаллизационного течения проводили в капиллярах (рис. 5.10) на участке между менисками льда, поддерживаемыми при различной температуре. Капилляры помещались в углублениях металлической плиты термоградиентной камеры [150, 153]. Пленка воды формировалась путем адсорбции пара на поверхности капилляра. В качестве реперной точки при нахождении средней температуры  $T_c$  пленки при проведении измерений использовалось положение границы раздела лед — вода в капилляре ( $T_0 = 273$  К). Системой терморегулирования можно было поддерживать различные градиенты температуры  $\nabla T$  и средние температуры  $T_c$ . Для подавления диффузии пара свободное пространство капилляра заполнялось азотом под давлением  $P$  до 2—3 МПа.

На рис. 5.11, а в качестве примера приведены результаты наблюдений за смещением менисков льда  $x$  за время опыта  $t$  в капилляре радиусом  $r=13,4$  мкм при средней температуре пленки  $-0,95^\circ\text{C}$ . Скорость смещения менисков  $V=dx/dt$  составляла в этих условиях около 10 мкм/ч. При понижении температуры до  $-2^\circ\text{C}$  скорость смещения падала до 5 мкм/ч и при  $-5,7^\circ\text{C}$  до 2 мкм/ч. В капилляре меньшего радиуса (рис. 5.11, б), где пленочное термокристаллизационное течение

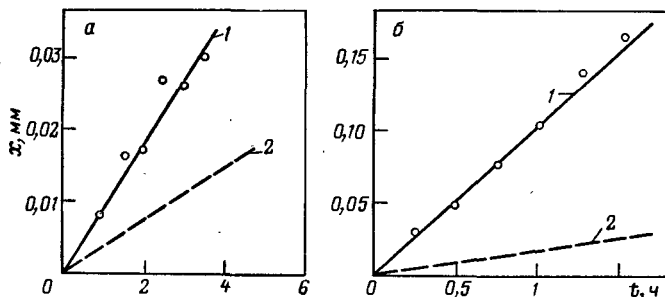


Рис. 5.11. Смещение менисков льда в капиллярах в результате переноса пара и термокристаллизационного течения пленок:

а —  $r=13,4$  мкм;  $L=1,07$  мм;  $t=-0,95^\circ\text{C}$ ;  $\nabla T=12,6$  град/см;  $P=1,05$  МПа;

б —  $r=2,5$  мкм;  $L=0,13$  мм;  $t=-0,56^\circ\text{C}$ ;  $\nabla T=12,4$  град/см;  $P=0,17$  МПа. См. также пояснения в тексте

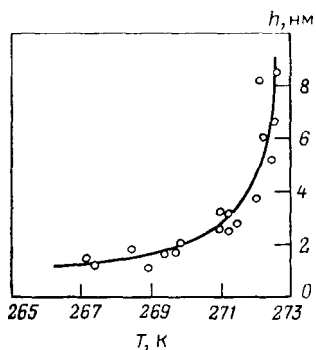


Рис. 5.12. Зависимость толщины  $h$  незамерзающих пленок воды на поверхности кварца, в контакте со льдом, от температуры  $T$

дает заметно больший вклад, а также при приближении к  $0^\circ\text{C}$  скорость смещения менисков льда растет, составляя уже около  $100\text{ мкм/ч}$ . Штриховыми линиями на рис. 5.11 показано рассчитанное по уравнению (5.15) смещение менисков, которое могло бы быть вызвано диф-

фузией пара. Значения коэффициента диффузии  $D$  определяли по уравнению

$$D = 0,217(1/P_T) \cdot (T/273)^{1,88}, \quad (5.23)$$

где  $P_T$  — давление парогазовой смеси в капилляре во время опыта, атм;  $T$  — средняя температура опыта.

Как видно из сравнения экспериментальных точек (линии 1) со штриховыми прямыми (2) на рис. 5.11, пленочное течение давало основной вклад в теплоперенос влаги.

По разности между измеренной скоростью смещения менисков льда  $V = dx/dt$  и рассчитанной по уравнению диффузии пара находили скорость термокристаллизационного течения пленок, которую сравнивали с теоретической, следующей из уравнения (5.22):

$$V_T = \frac{2\rho h^3 \lambda_i}{3\eta \rho_i T} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (5.24)$$

( $\rho_i$  — плотность льда;  $\eta$  — вязкость пленок). Принимая вязкость тонких пленок воды, как и воды в тонких порах, равной  $\eta = 1,5 \cdot \eta_0$ , где  $\eta_0$  — вязкость объемной воды при температуре опыта, можно из уравнения (5.24) определить толщину незамерзающих пленок.

Результаты этих расчетов представлены в виде кривой на рис. 5.12, где по оси абсцисс отложена температура  $T$ , а по оси ординат — толщина  $h$  незамерзающих пленок воды на поверхности кварцевых капилляров. Максимальные значения  $h$  близки по порядку величины к толщинам адсорбционных  $\alpha$  — пленок воды на поверхности кварца при комнатной температуре (см. рис. 2.6, б). При понижении температуры толщина пленок уменьшается, составляя около  $1,5\text{ нм}$  при  $-6^\circ\text{C}$ . Ход температурной зависимости  $h(T)$  качественно согласуется с полученной ранее Квливидзе и Курзаевым [125] температурной зависимостью толщины для незамерзающих прослоек воды между поверхностью льда и частицами аэросила (кривая 1 на рис. 4.17). Количественное сопоставление этих данных не имеет смысла по той причине, что они относятся к различным сис-

темам: незамерзающим адсорбционным пленкам, граничащим с газом, — в первом случае, и незамерзающим прослойкам между льдом и твердой поверхностью частиц — во втором. Еще большие значения толщин  $h$  были получены Флетчером [118] для пленок воды на поверхности льда. Их толщина составляет около 5 нм при  $-6^\circ\text{C}$ , возрастая до 10 нм при повышении температуры до  $-1^\circ\text{C}$ . Таким образом, толщина незамерзающих слоев воды существенным образом зависит от того, в контакте с какими фазами они находятся. Это связано с различной природой поверхностных сил, различными энергиями связи и способами ориентации молекул воды вблизи различных поверхностей.

Как и в случае термокапиллярного течения, можно сравнить скорости пленочного терموкристаллизационного переноса и диффузии пара. Используя уравнения (5.17) и (5.24), получим:

$$\frac{V_T}{V_d} = \frac{2\rho h^3 \lambda_i R T}{3\eta r \rho_i D v_m \lambda_s}, \quad (5.25)$$

где  $\lambda_s$  — теплота сублимации.

При атмосферном давлении и температуре вблизи  $0^\circ\text{C}$  отношение  $V_T/V_d$  при  $h=10^{-6}$  см получается равным примерно  $10^{-3}/r$ . Таким образом, при  $r \approx 10^{-3}$  см терموкристаллизационный и диффузионный потоки дают примерно одинаковый вклад в суммарный термопоток массы. При  $r < 10$  мкм — начинает преобладать терموкристаллизационное течение пленок, а при  $r > 10$  мкм — диффузия пара. При понижении температуры и меньшей толщине пленок вклад диффузии пара повышается. Так, при  $h=5$  нм равенство потоков в пленке и в фазе пара имеет место уже только при  $r=1$  мкм.

#### 5.4. Течение пленок под действием градиента концентрации

Появление напряжения сдвига  $\tau \neq 0$  на свободной поверхности пленки, приводящего ее в движение, может быть также следствием градиента концентрации раствора. В этом случае  $\tau = \partial\sigma/\partial x = (\partial\sigma/\partial C) (dC/dx)$ , где  $\partial\sigma/\partial C$  отражает зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенных веществ. Производная  $\partial\sigma/\partial C$  может быть найдена из уравнения Гиббса:

$$\Gamma = -(C/RT) (d\sigma/dC), \quad (5.26)$$

где  $\Gamma$  — величина адсорбции (моль/см<sup>2</sup>),  $C$  — отвечающая ей равновесная концентрация.

Уравнение для потока жидкости в пленке раствора имеет, в соответствии с (5.12), следующий вид:

$$q = \rho h \tau / 2\eta = - \frac{\rho h \Gamma R T}{2\eta} \cdot \frac{d \ln C}{C}. \quad (5.27)$$

При положительной адсорбции ( $\Gamma > 0$ ) течение пленок направлено в сторону снижающейся концентрации раствора. Особенно заметно проявляется это течение в случае растворов ПАВ, которым свойственны высокие значения  $d\sigma/dC$  (при концентрации ниже ККМ) и положительные значения  $\Gamma$ . Такое течение носит название эффекта Марангони — Гиббса. Этот эффект может иметь важное значение при испарении жидкостей, содержащих растворенные ПАВ. Так, концентрирование ПАВ на поверхности пористых тел при испарении приведет к появлению значительных градиентов концентрации, что вызовет течение пленок жидкости, направленное от поверхности вглубь образца.

Наличие градиентов концентрации при испарении раствора или градиентов температуры может вызвать значительный подъем пленки жидкости по поверхности плоских полупогруженных электродов, уравниваемый силой тяжести [155, 156]. Высота подъема пленки микронной толщины может составить при этом несколько сантиметров.

Влияние эффекта Марангони — Гиббса на утончение пенных и эмульсионных пленок хорошо исследовано как теоретически, так и экспериментально. Течение смачивающих пленок экспериментально изучено в значительно меньшей степени. Существенное влияние градиента концентрации ПАВ на массоперенос в неполностью насыщенном влагой песке и почвах показано в работе [157]. Скорость течения пленок составляла до 2—3 см в сутки.

В случае растворов электролитов, отрицательно адсорбирующихся на поверхности водных растворов, направление течения меняется на обратное — в сторону растущей концентрации. Однако, в силу низких значений  $d\sigma/dC$  (порядка  $10^{-3}$  Н·л/см·моль), скорость течения мала по сравнению с другими потоками, в частности с капиллярно-осмотическим, для которого, как и для термоосмоса, применимы уравнения, полученные для заполненных пор (см. разд. 4.3).

### 5.5. Пленочный электроосмос

В том случае, когда свободная поверхность пленки не несет заряда ( $\sigma_2 = 0$ ), для пленочного электроосмоса применимы полученные в разд. 4.2 электрокинетические уравнения. Уравнение Навье — Стокса для одномерного течения плоской смачивающей пленки при  $\sigma_2 = 0$  имеет следующий вид:

$$\rho_0 \cdot \nabla U = \eta (d^2 v / dz^2), \quad (5.28)$$

где  $U(x)$  — электрический потенциал;  $\rho_0(z)$  — объемная плотность заряда.

Аналитическое выражение для скорости электроосмоса было получено для случая сильного перекрытия ДЭС и малых  $\psi$ -потенциалов поверхности подложки [90]:

$$q = (\rho_0 \epsilon_0 \psi / 4 \pi \eta) [1 - (\tanh h / \chi h)] \nabla U \quad (5.29)$$

( $\kappa$  — обратный дебаевский радиус,  $\rho$  — плотность жидкости). В качестве граничных условий к уравнению (5.28) использованы обычные условия прилипания к подложке  $v=0$  при  $z=0$  и отсутствия напряжения сдвига на свободной поверхности  $dv/dz=0$  при  $z=h$ .

Электроосмотическое течение смачивающих пленок экспериментально исследовано Астраханцевой и Усъяровым [158], использовавшими тот же метод пузырька в капилляре (см. рис. 5.7). Они получили зависимости скорости смещения пузырька  $V$  в зависимости от  $\nabla U$ , состава и концентрации раствора. Получено качественное согласие с теорией электроосмоса. Количественная проверка теории потребует, наряду с измерением скорости электроосмоса, независимого определения  $\psi$ -потенциала и толщины пленок.

Как и в пористых телах, заполненных жидкостью, при разобщении влаги в порах пленками наблюдается электроосмотическое течение жидкости [159, 160]. При низкой степени заполнения порового пространства, когда капиллярная жидкость была разъединена пленочными участками, изменение скорости электроосмоса коррелировало с ростом влагосодержания. Это согласуется с уравнением (5.29), из которого следует, что при росте толщины пленок  $h$  значения  $q$  растут.

Принятое при выводе уравнения (5.29) условие равенства нулю поверхностного заряда (делающее возможным применение для пленок известных капиллярных решений) не всегда имеет место на практике. Так, Ексеровой и Захариевой [161] было экспериментально показано, что отрицательный заряд поверхности свободных пленок воды, обусловленный преимущественной адсорбцией ОН-ионов, может составлять при  $\text{pH} > 6$  примерно  $0,1 \text{ мкКл/см}^2$ . Адсорбция ионогенных ПАВ может приводить к еще более значительному изменению заряда свободной поверхности пленок.

Для решения уравнения (5.28) в этом случае используется выражение для распределения плотности заряда  $\rho_0(z)$  между поверхностями, имеющими различный заряд  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  и различный потенциал  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , где индекс 1 относится к поверхности подложки, а индекс 2 — к свободной поверхности смачивающей пленки. Изменяется и второе граничное условие, так как теперь на свободной поверхности пленки при  $z=h$  действует напряжение сдвига  $\tau(h) = \sigma_2 \cdot \nabla U$ , обусловленное взаимодействием поверхностного заряда  $\sigma_2$  с электрическим полем.

Аналитическое решение получено для случая малых потенциалов  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , не меняющихся при изменении толщины пленки. Скорость пленочного электроосмоса оказывается равной

$$q = \frac{\rho \epsilon_0 \psi_1}{4\pi\eta} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{\psi_2}{\psi_1} \right) \frac{(\text{ch } \kappa h - 1)}{\kappa h \cdot \text{sh } \kappa h} \right] \nabla U. \quad (5.30)$$

Анализ этого выражения показывает, что при  $\sigma_2 = 0$ , когда  $\psi_2 = \psi_1 / \text{ch } \kappa h$ , второй член в квадратных скобках становится ра-

вен  $\text{th } \kappa h / \kappa h$  и выражение для электроосмотического потока переходит в (5.28). Рассмотрим далее случай, когда потенциалы обеих поверхностей пленки отрицательны. Тогда при  $|\psi_2| > |\psi_1| / \text{ch } \kappa h$  заряд  $\sigma_2$  отрицателен и растет по абсолютной величине при увеличении разницы между  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Наличие отрицательного поверхностного заряда тормозит течение пленки, так как приложенное электрическое поле действует на поверхностный заряд  $\sigma_2 < 0$  и катионы, образующие ДЭС, в разном направлении. При некотором значении  $\sigma_2$  поток в пленке становится равным нулю. Условие  $q=0$  отвечает, как видно из (5.30), следующему соотношению потенциалов

$$\frac{\psi_2}{\psi_1} = \frac{\kappa h \text{ sh } \kappa h}{\text{ch } \kappa h - 1} - 1. \quad (5.31)$$

Так, при  $\kappa h = 1$  это отношение равно 1,16, в то время как переход к течению без поверхностного заряда ( $\sigma_2 = 0$ ) отвечает  $\psi_2 / \psi_1 = 0,648$ . При этом, естественно,  $q \neq 0$ . При  $|\psi_2| < |\psi_1| / \text{ch } \kappa h$  поверхностный заряд положителен, что приводит к ускорению течения пленки за счет дополнительного действия поля на поверхностный заряд  $\sigma_2 > 0$ , одноименный в этом случае со знаком заряда противоионов. Таким образом, заметного усиления электроосмотического течения в смачивающих пленках следует ожидать при  $\psi_2 \ll \psi_1$ , что и имеет обычно место для пленок воды [10]. Напротив, в смачивающих пленках, где  $\psi_2 \gg \psi_1$ , электроосмотическое течение ослаблено и может быть направлено в обратную сторону по отношению к движению противоионов ДЭС.

Для проверки уравнения (5.30) необходимы эксперименты со смачивающими пленками, заряд свободной поверхности которых можно было бы менять контролируемым образом, например за счет адсорбции ионогенных ПАВ.

## 6 | ТЕЧЕНИЕ ПАРА В ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

При анализе массообменных процессов в пористых телах, за исключением случая нелетучих жидкостей, следует учитывать также и перенос массы в виде пара. Этот механизм переноса становится преобладающим для летучих жидкостей с высоким давлением насыщенного пара (особенно при высокой температуре) и при низком массосодержании пористого тела.

### 6.1. Свободномолекулярное, вязкое течение и переходный режим

В зависимости от давления пара, присутствия других паров или газов и ширины пор течение пара подчиняется различным физическим закономерностям. При числах Кнудсена  $Kn = (\lambda/d) \gg 1$  (где  $\lambda$  — длина свободного пробега молекул,  $d$  — характерный поперечный размер канала) реализуется свободномолекулярное кнудсеновское течение, когда молекулы пара сталкиваются только со стенками канала. При полностью диффузном отражении молекул от стенок цилиндрического капилляра радиусом  $r$  поток пара равен [162—164]:

$$q = (8r/3) (\mu/2\pi RT)^{1/2} \nabla p = K_1 \cdot \nabla p \quad (\text{г/см}^2 \cdot \text{с}) \quad (6.1)$$

( $\mu$  — масса моля,  $p$  — давление пара). В это уравнение не входит вязкость, так как отсутствует обмен импульсами между молекулами. Они движутся с тепловыми скоростями, максвелловское распределение которых задано температурой  $T$  стенок. Такое течение имеет место при давлении пара (в вакууме) или давлении парогазовой смеси, удовлетворяющем условию  $Kn \geq 5$ . Длина свободного пробега связана с давлением  $p$  следующим приближенным соотношением:  $\lambda \approx 0,57 kT/\delta^2 p$ , где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\delta$  — радиус молекулы. Для воздуха при атмосферном давлении  $\lambda \approx 0,6$  мкм. Кнудсеновское течение может при этих условиях иметь место в тонкопористых телах с радиусом пор  $r < 50$  нм. Коэффициент проницаемости при кнудсеновском режиме течения  $K_1$  в уравнении (6.1) линейно снижается при уменьшении радиуса капилляра.

При выводе уравнения (6.1) Кнудсенom было использовано предположение о полностью диффузном отражении молекул от стенок капилляра. Молекула газа, согласно этому предположению, после столкновения удерживается некоторое время вблизи стенки в потенциальной яме, обусловленной действием сил молекулярного притяжения (адсорбируется), а затем испаряется в произвольном направлении, не сохраняя памяти о направлении движения при предшествовавшем падении. Это предположение оправдывается, однако, лишь частично. В общем случае следует учитывать, что диффузно отражается лишь часть молекул  $f$ , а другая часть  $(1-f)$  отражается зеркально, по закону упругого столкновения. В этом случае, как было показано Смолуховским, коэффициент  $K_1$  должен быть умножен на  $(2-f)/f$ . Значения  $f$  обычно мало отличаются от 1 и оказываются зависящими от молекулярной структуры подложки и ее гладкости. Так, для полированного стекла  $f = 0,9$ , для металлов  $f \approx 0,8$ . При полностью зеркальном отражении ( $f = 0$ ) капилляр не создает сопротивления течению газа; одновременно с  $f \rightarrow 0$  стремится к нулю и  $\nabla p$ .

Эксперименты с молекулярными пучками газа и капиллярами показали, что зеркальность отражения растет при умень-

шении угла падения молекул. Для кристаллических подложек обнаруживаются некоторые преимущественные направления зеркального отражения. При малых скоростях переноса  $f \rightarrow 1$ . Более быстрые молекулы имеют большую вероятность зеркального отражения. Упругое рассеяние преобладает у легких газов и у газов, имеющих меньшую энергию адсорбции.

Строгий учет всех этих факторов весьма затруднителен и требует детального статистического анализа явления взаимодействия молекул со стенками. Имея в виду близость значений  $f$  к единице, уравнение (6.1) можно считать достаточно хорошим для практических целей приближением.

Для тонких капилляров, когда молекулы, падающие под малыми углами, могут проходить через весь капилляр, отражаясь только зеркально, Дерягин и Федякин [165] получили вместо (6.1) выражение для потока, которое в силу зеркального отражения части молекул не зависит от радиуса капилляра и слабее зависит от перепада давления:

$$q = \frac{2\alpha_0 p \lambda}{L} \left( \frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{1/2} \cdot \ln \frac{p_1}{p_2},$$

где  $p_1$  и  $p_2$  — давление на концах капилляра длиной  $L$ ;  $\alpha_0$  — предельный угол зеркального отражения.

Это уравнение применимо при  $K_n > (1/\alpha_0)$ . Это ограничивает применение уравнения (6.1) областью чисел Кнудсена  $(1/\alpha_0) > K_n > 1$ . Для воды в капиллярах  $r < 0,1$  мкм  $\alpha_0 \approx 0,1$  рад или около  $6^\circ$ . В том случае, когда длина капилляра  $L$  соизмерима с его радиусом, часто используется интерполяционная формула Дэшмана:

$$q = \frac{(p_1 - p_2)}{1 + (3L/8r)} \cdot \left( \frac{\mu}{2\pi RT} \right)^{1/2}. \quad (6.2)$$

При  $(L/r) \rightarrow \infty$ , когда  $(p_1 - p_2)/L = \nabla p$ , она переходит в уравнение (6.1), а при  $(L/r) \rightarrow 0$  — в уравнение для истечения газа через отверстие в бесконечно тонкой стенке:

$$q = (p_1 - p_2) (\mu/2\pi RT)^{1/2}.$$

Компоненты смеси газов при свободномолекулярном режиме течения проходят независимо один от другого, так как их молекулы не сталкиваются между собою.

При  $K_n \ll 1$  молекулы пара сталкиваются практически только между собой, что приводит к вязкому течению пара. Отличие от уравнения Пуазейля для течения жидкостей состоит только в том, что учитывается сжимаемость газа, зависимость его плотности от давления. Это приводит к уравнению вида:

$$q = \frac{\mu r^2 (p_1^2 - p_2^2)}{16\eta r T L} = \frac{\mu r^2 p_c}{8\eta r T} \cdot \nabla p = K_2 \cdot \nabla p, \quad (6.3)$$

( $\eta$  — вязкость пара,  $p_c$  — среднее давление). Коэффициент проницаемости  $K_2$  при вязком режиме течения квадратично зави-

сит от радиуса капилляра и является кроме того функцией давления.

В тонких капиллярах, радиус которых соизмерим с  $\lambda$  (при  $0,1 > K_n > 0,01$ ), следует учитывать эффект скольжения, связанный с диффузным отражением молекул газа. Так как составляющая скорости движения диффузно отраженной молекулы в направлении оси капилляра равна нулю, а вторая половина молекул в пристенном слое, падающих на поверхность, имеет среднюю скорость упорядоченного движения  $v$ , то в среднем у стенки  $v_0 = v/2$ , где  $v_0$  — скорость скольжения. Без столкновений достигнут поверхности и отойдут от нее молекулы в пристенном слое толщиной  $\lambda$ . Тогда распределение скоростей  $v(z)$  будет вид, представленный на рис. 6.1. Эффект скольжения приводит к кажущемуся расширению канала капилляра примерно на величину  $\lambda$ . Ясно, что при  $r \gg \lambda$  этим эффектом можно пренебречь. При  $r \approx \lambda$  уравнение (6.3) принимает следующий вид [162]:

$$q = \frac{\mu r^2 p_c}{8\eta RT} \left( 1 + \frac{4\zeta}{r} \right) \nabla p, \quad (6.4)$$

( $\zeta \approx 1,38$ ). Эффект скольжения газов в капиллярах хорошо экспериментально изучен [166]. Однако при более строгом рассмотрении возникают те же трудности, что и при использовании уравнения (6.1), связанные с неполностью диффузным отражением молекул от стенок капилляров.

В области чисел Кнудсена порядка 1 молекулы одинаково часто сталкиваются как между собою, так и со стенками, что отвечает переходному режиму течения газа или пара. Для этого режима течения известны лишь приближенные или численные решения.

На рис. 6.2 штриховой кривой изображены зависимости величины отношения  $K/K_1$  от обратного числа Кнудсена. Здесь  $K$  — коэффициент проницаемости при переходном и вязком режимах течения и  $K_1$  — коэффициент проницаемости при кнудсеновском режиме. Расчеты проведены для паров воды при  $T = 300$  К. Для переходной области использованы данные работы [167]. Кривые построены в разных масштабах, с тем чтобы можно было охватить более широкую область чисел Кнудсена. Точками на рис. 6.2 показаны экспериментальные данные, полученные при испарении воды из тонких кварцевых капилляров радиусами  $r$  от 0,2 до 50 мкм [168]. Для исключения влияния пленочного течения измерения велись при низком относительном давлении пара и использовалась гидрофобизация поверхности капилляров.

При  $(1/K_n) > 5$  ( $K_n < 0,2$ ) полученные зависимости отвечают вязкому режиму течения. Зависимость  $K/K_1$  от  $1/K_n$  является здесь практически линейной, так как значения  $1/K_n$  пропорциональны среднему давлению пара  $p_c$ , от которого линей-

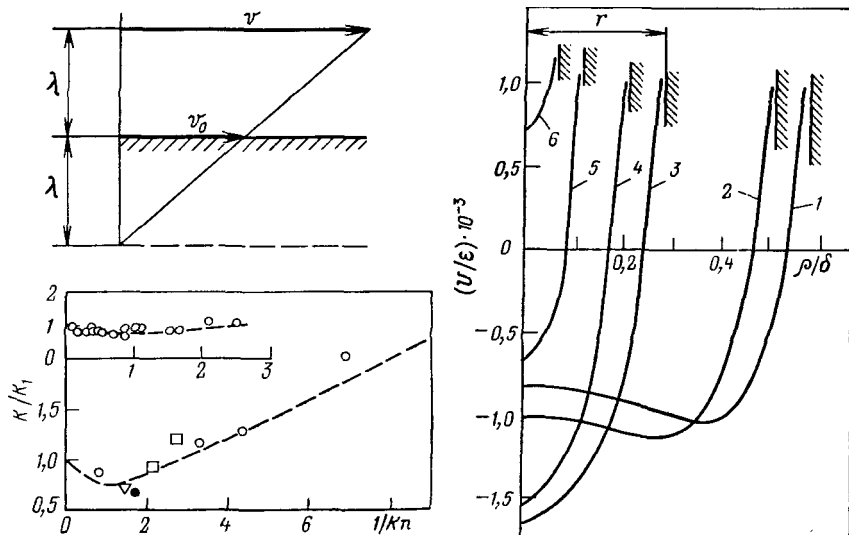


Рис. 6.1. Распределение скоростей при пристенном скольжении газа

Рис. 6.2. Зависимости отношения коэффициентов проницаемости  $K/K_1$  от обратного числа Кнудсена ( $1/Kn$ ) для паров воды в кварцевых капиллярах. Штриховые кривые — теоретические значения

Рис. 6.3. Радиальное распределение потенциальной энергии  $U/\epsilon = f(\rho)$  молекулы в канале капилляров различного радиуса:

$r/2\delta = 0,73$  (1); 0,882 (2); 0,956 (3); 1,03 (4); 1,25 (5) и 1,32 (6). Диаметр молекулы  $2\delta = 0,34$  нм

но зависит коэффициент  $K_2$  в уравнении (6.3). При  $Kn \approx 1$  значения  $K/K_1$  проходят через слабый минимум, появление которого было объяснено Дерягиным и Бакановым [169] специфическим механизмом выравнивания импульса молекул при соударениях без формирования профиля скоростей. Существование этой области течения делает формально возможным, в силу близости значения  $K/K_1$  к 1, применение уравнения свободно-молекулярного течения (6.1) с достаточной точностью ( $\approx 10\%$ ) в интервале чисел Кнудсена  $Kn \geq 0,5$ .

При меньших числах Кнудсена хорошо применимы уравнения вязкого течения. Это позволяет исключить в практических расчетах испарения воды переходный режим течения и использовать при  $Kn > 0,5$  уравнение (6.1) и при  $Kn < 0,5$  — уравнение (6.3). Полученные для воды экспериментальные результаты (рис. 6.2) подтверждают такую возможность. Для более летучей жидкости — четыреххлористого углерода — испарение из капилляров (при  $p_c = 1,3$  Н/см<sup>2</sup>) хорошо описывается уравнением вязкого течения [168]. Этому уравнению следует также и испарение воды из капилляров при высокой температуре (380 К) [170]. Однако при дальнейшем повышении скорости

испарения начинаются отклонения от уравнения (6.3) в сторону снижения значений  $K_2$ , связанные с понижением температуры испаряющего мениска. Для расчета скоростей испарения в этом случае должна решаться совместная задача массо- и теплообмена с учетом испарения жидкости и теплопроводности пористого тела.

Применимость уравнения (6.1) ограничена не только сверху ( $r < \lambda$ ), но и снизу. При размере пор, соизмеримом с радиусом действия сил притяжения молекул стенками, нарушается линейность траекторий движения молекул, использованная при выводе уравнения Кнудсена. Радиус капилляров, где начинает заметно проявляться действие молекулярных сил, составляет около десяти диаметров молекул. Однако при повышении температуры или при уменьшении энергии взаимодействия  $Q$  молекул со стенками (см. рис. 2.2) течение может сохраняться кнудсеновским. В этом случае (т. е. при  $Q \ll kT$ ) область применимости уравнения (6.1) расширяется.

Для расчета взаимодействия молекул пара с молекулами, составляющими материал стенок, используется, как было показано в гл. 3, потенциал Леннарда — Джонса (уравнение 3.1). Для плоских щелей интегрирование парных взаимодействий молекул ведет к потенциалу типа 3-9 (уравнение 3.2). Для цилиндрических капилляров зависимость потенциальной энергии молекулы от радиальной координаты  $U(\rho)$  имеет более сложный вид [171]. На рис. 6.3 приведены рассчитанные численными методами потенциальные кривые для капилляров различного радиуса  $r$ . Здесь по оси ординат отложены безразмерные значения энергии  $U/\epsilon$ , где  $\epsilon = 120 \text{ kT}$  — параметр потенциала (3.1). Расчеты проведены для микрокапилляров, где поля поверхностных сил перекрываются и потенциальная энергия отрицательна, отвечая притяжению, даже в центре канала, на наибольшем удалении от стенок. При приближении к стенкам капилляра притяжение сменяется отталкиванием, резко растущим (примерно как  $1/\rho^9$ ) при  $\rho \rightarrow r$ . В результате вблизи каждой из стенок образуется потенциальный минимум, отвечающий области наибольшей вероятности нахождения молекул (кривые 1 и 2). Это состояние можно считать (с тем большей степенью определенности, чем больше  $r$ ) местом локализации молекул, т. е. состоянием адсорбции. По мере уменьшения  $r$  (кривые 3 и 4) вместо двух минимумов  $U$  остается только один, и при этом более глубокий, потенциальный минимум в центре канала. Это отвечает переходу от состояния адсорбции молекул вблизи поверхности к состоянию адсорбции в центральной части микропор. В этом случае адсорбция перестает быть пропорциональной площади поверхности пор. Количество удерживаемых молекул определяется здесь общим объемом микропор и глубиной потенциального минимума, зависящей от  $r$ . Переход от адсорбции на поверхности к заполнению микропор происходит (для выбранных потенциалов, см. рис. 6.3) в интервале

значений  $r$  от 1 до 0,5 нм, что согласуется с определением микропор, предложенным Дубининым [16].

При выводе уравнения (6.1) учитывалась только короткодействующая, отталкивательная часть потенциала, приводящая к отскоку молекул от стенок. Ясно, что изменение потенциального поля в микропорах, по сравнению с кнудсеновским, должно найти отражение и в зависимости коэффициентов проницаемости  $K$  от радиуса капилляров.

Коэффициенты продольной самодиффузии  $D$  молекул в микрокапиллярах с потенциальными кривыми, проведенными на рис. 6.3, были рассчитаны методом Кирквуда как отношение среднего значения квадрата смещения молекулы к среднему времени пробега между столкновениями молекулы со стенками. Этот подход приводит к следующему выражению для  $D$  [171]:

$$D = kT / (m \langle \nabla U \rangle)^{1/2}, \quad (6.5)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $m$  — масса молекулы;  $\langle \nabla U \rangle$  — среднее по сечению капилляра значение квадрата производной  $dU/dr$ , пропорциональной силе взаимодействия молекулы со стенками.

Включение поля дальнедействующих сил вызывает искривление линейной траектории молекул, что и приводит к изменениям их подвижности в направлении оси капилляра.

Результаты расчетов  $D$  для микрокапилляров различного радиуса представлены на рис. 6.4. Значения  $D$  проходят через максимум при радиусе капилляра, близком к диаметру молекулы 2 $\delta$ . Этому размеру капилляра отвечает наиболее глубокий потенциальный минимум (кривая 3 на рис. 6.3). Локализация молекул в потенциальном желобе в центре канала обеспечивает высокую тангенциальную подвижность, что отвечает, по сути дела, вырождению трехмерного движения в одномерное. Дальнейшее сужение капилляра (кривые 5 и 6, на рис. 6.3) уменьшает подвижность молекулы из-за стерического фактора — более сильного «трения» о стенки.

Расчеты показали, что «выключение» поля поверхностных сил (путем повышения температуры, когда  $\epsilon \ll kT$ ) приводит, при проведении вычислений тем же методом, к коэффициенту кнудсеновской диффузии. Для сравнения с уравнением (6.1) последнее можно преобразовать к диффузионному виду типа

$$q = (\mu D_k / RT) \cdot \nabla p = K_1 \cdot \nabla p, \quad (6.6)$$

где  $D_k$  — коэффициент кнудсеновской диффузии, равный

$$D_k = (8r/3) (RT/2\pi\mu)^{1/2} = (8r/3) (kT/2\pi m)^{1/2}. \quad (6.7)$$

К этому виду зависимости  $D_k(r)$  переходит уравнение (6.5) при  $kT \gg \epsilon$ . В этом случае искривление траекторий происходит уже только в тонком, малом по сравнению с  $r$  пристенном слое. В результате течение удовлетворяет уравнениям (6.1, 6.6).

Соответственно, как показали расчеты, меняется в случае микрокапилляров и температурная зависимость коэффициента

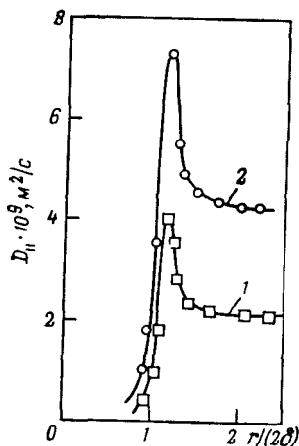
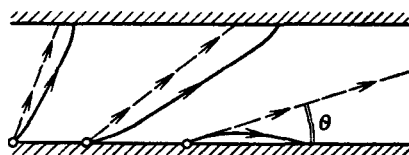


Рис. 6.4. Зависимости коэффициента продольной диффузии  $D_{||}$  от безразмерного радиуса капилляра  $r/2\delta$ :

$T=20$  К (1), 40 К (2);  $\varepsilon=120$  кТ

Рис. 6.5. Изменение траекторий движения молекулы в тонких каналах под влиянием сил молекулярного притяжения



диффузии. Как видно из (6.5),  $D$  линейно зависит от температуры, в то время как в более широких —  $D_k$  пропорционально  $T^{1/2}$ , что следует из (6.7). Переход от одной зависимости  $D(T)$  к другой происходит в области  $T$  между 100 и 800 К.

Зависимость, аналогичную приведенным на рис. 6.4 зависимостям  $D(r)$ , проходящим через максимум при  $r \approx 2\delta$ , дали расчеты, проведенные для щелевой поры методом молекулярной динамики. В этом случае использовалась более реалистическая модель строения стенок поры, имеющих дискретную молекулярную структуру [172].

Николсон и Петропулос [173—174] в результате численного решения уравнения движения получили набор возможных траекторий молекулы в поле поверхностных сил для плоского и цилиндрического каналов различного размера и протяженности. Это позволило рассчитать затем поток молекул в капиллярах и сравнить его с кнудсеновским. На рис. 6.5 схематически изображены различные виды траекторий в зависимости от угла  $\theta$  вылета молекулы со стенки после ее диффузного отражения. Штриховыми линиями показаны кнудсеновские [при  $U(\rho)=0$ ] траектории, а сплошными — искривленные в результате действия сил молекулярного притяжения со стороны стенок. Наиболее заметно искажаются длиннопробежные кнудсеновские траектории. При очень малых  $\theta$  происходит переход от движения в объеме канала к движению по его поверхности. Вклад поверхностной диффузии растет при уменьшении радиуса капилляров как:

$$K/K_1 = 1 + (A/r^2), \quad (6.8)$$

где константа  $A$  зависит от интенсивности поля поверхностных сил [174].

Влияние поверхностной диффузии, как видно из (6.8), увеличивает поток по сравнению с кнудсеновским. Удлинение тра-

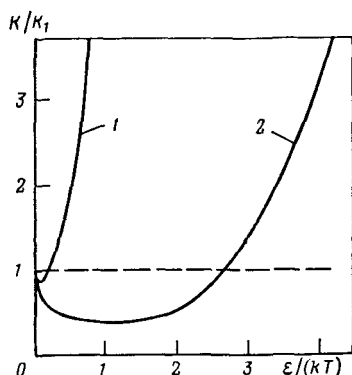


Рис. 6.6. Результаты расчетов отношения коэффициентов проницаемости  $K/K_1$  как функции  $\epsilon/kT$  для микрокапилляров:

1 —  $r=3,68\delta$ ; 2 —  $r=22,16\delta$

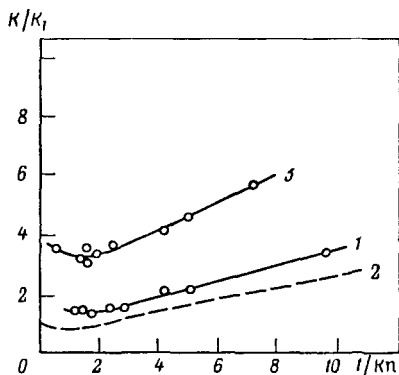


Рис. 6.7. Зависимости  $K/K_1$  от обратного числа Кнудсена ( $1/Kn$ ), полученные при испарении воды из кварцевых капилляров в недосыщенный пар:

1 —  $p/p_s=0,92$ ; 3 —  $p/p_s=0,99$ ; 2 — теоретическая зависимость для течения пара

екторий по сравнению с кнудсеновскими (рис. 6.5), напротив, уменьшает величину  $K/K_1$ . На рис. 6.6 приводятся результаты расчетов  $K/K_1$  в функции  $\epsilon/kT$  — безразмерного потенциала в уравнении Леннарда — Джонса для микрокапилляров двух различных радиусов [173]. При  $\epsilon \rightarrow 0$  значения  $K$  стремятся к кнудсеновскому коэффициенту  $K_1$ . Рост энергии взаимодействия молекул со стенками приводит вначале к снижению значений  $K/K_1$  из-за эффекта искривления траекторий, а затем к росту потока вследствие повышения вклада поверхностной диффузии. Рост поверхностной диффузии связан с увеличением числа молекул вблизи поверхности капилляра при увеличении  $\epsilon/kT$ . Чем тоньше капилляр (кривая 1 на рис. 6.6), тем раньше начинает проявляться влияние поверхностной диффузии. В рассмотренных случаях еще можно было говорить о поверхностной диффузии, так как переход к центральному движению в микрокапилляре происходит при  $r \approx \delta$ .

Влияние поверхностной диффузии адсорбированных молекул в тонкопористых телах исследовалось многими авторами. Существенный вклад этого эффекта установлен достоверно. Однако сложность геометрии порового пространства реальных тел затрудняет перенесение результатов, полученных для одного типа адсорбентов, на другие пористые тела. Численные расчеты для различных модельных структур пористого тела дают хорошее согласие с экспериментами лишь для малых степеней заполнения адсорбционных слоев [175].

В этой связи приведем здесь результаты, полученные для отдельных тонких цилиндрических капилляров с простой, допускающей сравнение с теорией, геометрией порового прост-

ранства. На рис. 6.7 показаны результаты измерения отношения  $K/K_1$  для паров воды в условиях, когда адсорбция молекул воды на поверхности капилляров не превышает монослоя (кривая 1). Как видно из сравнения со штриховой кривой 2, отвечающей течению пара без адсорбции, значения  $K/K_1$  превышают теоретические. Разница между кривыми 2 и 1 отвечает поверхностному потоку в адсорбционной пленке. При еще более высоком относительном давлении пара  $p/p_s \approx 0,99$  (когда толщина  $\alpha$ -пленок составляет 3—4 нм, см. рис. 2.6, б) значения  $K/K_1$  превышают теоретические уже в несколько раз (кривая 3). Но этот случай относится уже не к поверхностной диффузии, а к течению смачивающих пленок, которое будет рассмотрено в гл. 7.

## 6.2. Диффузия пара через газ

Когда свободные от жидкости поры заполнены не только паром, но и газом, например воздухом, условия переноса пара меняются. Если давление парогазовой смеси в порах равно давлению  $P_0$  в окружающей пористое тело среде, то изотермический перенос пара при парциальном давлении  $p \ll P_0$  описывается уравнениями диффузии через неподвижный газ. Стационарный поток массы при этом равен (в  $\text{г/см}^2 \cdot \text{с}$ ):

$$q = -D \cdot \nabla C = -(\mu D/RT) \cdot \nabla p, \quad (6.9)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии пара через газ;  $C = \mu p/RT$  — концентрация пара,  $\text{г/см}^3$ .

Решение нестационарных задач основывается на применении закона сохранения массы. Для одномерных задач этот закон записывается в виде

$$\partial C/\partial t = -\partial q/\partial x. \quad (6.10)$$

Изменение потока пара  $\partial q$  на элементарном участке пористого тела  $\partial x$  равно изменению концентрации пара  $\partial C$  на этом участке за время  $\partial t$ . Подстановка в (6.10) выражения для производной потока по координате  $\partial q/\partial x$  из (6.9) приводит к известному уравнению нестационарной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (6.11)$$

Решение этого уравнения дает распределение концентрации пара в пространстве и во времени  $C(x, t)$ , что позволяет затем определить локальные значения потоков  $q(x, t)$  с помощью уравнения (6.9). В ряде случаев возникает необходимость учета зависимости коэффициента диффузии от концентрации пара  $D(C)$ .

Так как  $D \approx (1/3) \lambda c_s$ , где  $\lambda$  — длина свободного пробега и  $c_s$  — средняя тепловая скорость, то значения  $D$  в общем случае уменьшаются с ростом давления и снижении температуры. Так,

для водяного пара в воздухе применимо эмпирическое выражение (5.23) для коэффициента диффузии [176].

Если пар диффундирует в сухое пористое тело, то диффузия пара сопровождается его адсорбцией на поверхности пор. Уравнения (6.9, 6.11) дополняются в этом случае членом, учитывающим изменение количества адсорбированного вещества:

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (6.12)$$

(где  $a$  — масса адсорбированного вещества в единице объема пор, г/см<sup>3</sup>). Связь между  $a$  и  $C$  должна быть задана изотермой адсорбции  $a=a(C)$ . Применительно к капиллярной модели, когда  $a=r\Gamma/2$ , где  $\Gamma$  — адсорбция, г/см<sup>2</sup>,  $r$  — радиус капилляра, вместо (6.12) получим:

$$(2RT/r\mu) \frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(\rho) \frac{\partial \rho}{\partial x} \right] \quad (6.13)$$

(концентрация  $C$  выражена через парциальное давление пара  $\rho = CRT/\mu$ ).

В качестве примера рассмотрим кинетику проникновения пара в первоначально пустой бесконечно протяженный капилляр из объема, где поддерживается постоянная концентрация пара  $C_0 = \text{const}$  [177]. Для произвольной изотермы  $a(C)$  и произвольной зависимости  $D(C)$  решение уравнения (6.12) с начальным условием  $C(x, 0) = 0$  и граничным условием  $C(\infty, t) = 0$  является автомодельным. Так как величины  $C$  и  $a$  зависят при этом только от  $\xi = x/2(D_0 t)^{1/2}$ , где  $D_0 = D(C_0)$ , то (6.12) переходит в обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{d}{d\xi} \left[ \frac{D(C)}{D_0} \cdot \frac{dC}{d\xi} \right] + 2\xi \left( \frac{r}{2} \frac{d\Gamma}{d\xi} + \frac{dC}{d\xi} \right) = 0, \quad (6.14)$$

решение которого в общем случае требует применения численных методов.

Для линейных изотерм  $a(C)$  и  $D = \text{const}$  решение (6.14) может быть получено в аналитическом виде. Уравнение для потока массы в капилляр имеет в этом случае такой же вид, что и при диффузии пара в отсутствие адсорбции, но с некоторым эффективным коэффициентом диффузии  $D^* > D$  [177]:

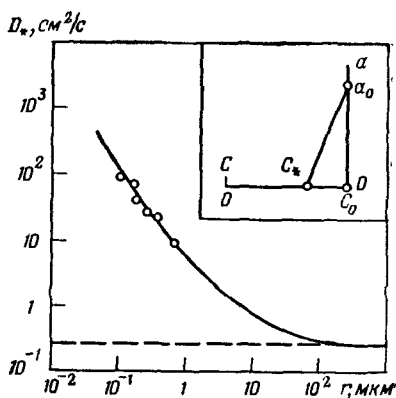
$$q = -D_0 \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} = C_0(D_*/\pi t)^{1/2}; \quad D_* = \pi(\rho A/2C_0)^2, \quad (6.15)$$

где константа  $A$  зависит от параметров изотермы адсорбции.

На рис. 6.8 приведены результаты обработки экспериментальных наблюдений за диффузией паров воды в тонкие кварцевые капилляры, сопровождающейся полимолекулярной адсорбцией [178]. Точки на графике, построенном в логарифмических координатах, дают полученную из опытов зависимость  $D^*$  от радиуса капилляров  $r$ . Значения  $D^*$  определены из (6.15)

Рис. 6.8. Зависимость эффективного коэффициента диффузии  $D_*$  паров воды от радиуса капилляров:

$T=299$  К;  $C_0=2,44 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>; см. также пояснения в тексте



на основании измеренного потока массы  $q$  в функции времени  $t$ . Сплошная кривая построена по результатам решения уравнения (6.14) для изотермы адсорбции, состоящей из двух линейных участков (см. рис. 6.8). Выбранные значения  $\alpha_0 = h_0 r g / 2$  при  $h_0 = 4$  км и  $C^*/C_0 = 0,97$  соответствуют экспериментальной изотерме  $\alpha$ -пленок воды (см. рис. 2.6, б). Горизонтальной штриховой линией показаны значения коэффициента диффузии пара через воздух по уравнению (5.23):  $D = 0,26$  см<sup>2</sup>/с.

Как видно из рис. 6.8, адсорбция резко увеличивает поток массы  $q$ . Значения  $D^*$  растут при уменьшении  $r$ , превышая  $D$  более чем на два порядка при  $r = 0,1$  мкм. В кварцевых капиллярах такого радиуса полимолекулярная адсорбция является основным механизмом, управляющим кинетикой массообмена с окружающей средой. Адсорбция пара стенками капилляров поддерживает высокие градиенты концентрации у входа в капилляр. В то же время адсорбция препятствует глубокому проникновению пара. Граница адсорбции, где  $C = C^*$ , в капилляре с  $r = 0,07$  мкм продвинулась за 100 ч всего на 2,2 см, а в капилляре с  $r = 0,22$  мкм — на 3,7 см. В отсутствие адсорбции точка, где  $C = C^*$ , сместилась бы за то же время на много большее расстояние. В капиллярах радиусом более 100 мкм влияние адсорбции практически перестает ощущаться, здесь  $D^* = D$ .

В общем случае влияние поверхностной диффузии учитывается введением в уравнение (6.12) эффективного коэффициента диффузии, имеющего следующий вид [179]:

$$D_* = D + \beta D_s, \quad (6.16)$$

где  $\beta = \partial \alpha / \partial C$  — параметр изотермы адсорбции;  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии.

Например, для воды, адсорбированной на поверхности кварца, при разных степенях заполнения монослоя  $\theta$  коэффициент поверхностной диффузии  $D_s$  равен:

$\theta$	0,15	1	2
$D_s$ , см <sup>2</sup> /с	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$

Уравнения диффузии (6.9—6.11) применимы и в слабо не-изотермических условиях, когда можно считать, что различная

температура менисков (см. рис. 5.7) только задает различное парциальное давление пара. Градиент давления в этом случае определяется как

$$\partial p / \partial x = (\partial p_m / \partial T) \cdot (dT / dx)$$

( $p_m$  — давление насыщенного пара над менисками). Для капилляров  $r \geq 0,1$  мкм можно не вводить поправку на понижение давления над вогнутыми менисками и считать  $p_m = p_s$ . Используя далее уравнение Клапейрона — Клаузиуса,  $\partial p_s / \partial T = \lambda_v \cdot p_s(T) / RT^2$ , вместо (6.9) получим:

$$q_T = \frac{\mu D \lambda_v p_s(T)}{(RT)^2} \cdot \frac{d \ln T}{dx}, \quad (6.17)$$

где  $\lambda_v$  — теплота испарения;  $T$  — средняя температура на участке измерений.

Более строгие расчеты требуют введения поправок на термодиффузию пара и тепловое скольжение. Влияние термодиффузии — перераспределения компонентов парогазовой смеси под действием градиента температуры — обычно малое. В нагретой области обычно повышается концентрация более легких компонентов смеси, например, водяного пара — в воздухе. Так, при разности температуры в  $\Delta T = 10^\circ$  изменение концентрации водяного пара не превысит 0,4 %.

Тепловое скольжение, природа которого аналогична рассмотренному выше изотермическому скольжению газа (см. разд. 6.1), может вносить более заметный вклад. Если цилиндрический капилляр радиуса  $r$  сообщает два конечных объема газа, то следствием теплового скольжения, под действием которого газ переносится в более нагретый резервуар, явится, в стационарном состоянии, возникновение постоянной разности давлений газа  $\Delta p_T$ . При этом суммарный поток газа равен нулю: количество переносимого за счет теплового скольжения газа равно количеству переносимого газа в обратном направлении вязким потоком под действием  $\Delta p_T$ . Уточненное Дерягиным и Бакановым [180] уравнение Максвелла для скорости теплового скольжения приводит к следующему выражению для термомолекулярного эффекта:

$$\Delta p_T / \Delta T = 12,2 R \eta^2 / (\mu p r^2), \quad (6.18)$$

где  $\eta$  — вязкость газа;  $\Delta T$  — разность температур.

Приравнивая скорость скольжения  $v_0$  средней скорости пуазейлевского потока, из (6.18) получим:

$$v_0 = (D/3T) \nabla T \quad (6.19)$$

Так, для водяного пара в воздухе при нормальных условиях скорость скольжения при  $\nabla T = 10$  град/см составит около 0,003 см/с. При равных градиентах температуры диффузионный поток пара по уравнению (6.17) более чем в 50 раз превосходит поток пара, обусловленный тепловым скольжением.

Уравнение (6.9) применимо также и в том случае, когда различна концентрация раствора под менисками (см. рис. 5.7), что приводит к появлению градиента давления пара

$$\partial p / \partial x = (\partial p / \partial C) (dC / dx).$$

Как известно, давление насыщенного пара над растворами снижается с ростом концентрации в соответствии с уравнением Рауля:

$$p = p_s \exp(-\gamma C_p / \rho),$$

где  $\rho$  — плотность жидкости;  $C_p$  — концентрация раствора, г/см<sup>3</sup>;  $\gamma$  — коэффициент активности.

В результате получим:

$$q = (v_m D p_s \gamma / RT) \exp(-C_p \gamma / \rho) (dC / dx). \quad (6.20)$$

Поток пара зависит при этом не только от градиента концентрации, но и от концентрации раствора  $C_p$ , стоящей в показателе экспоненты и определяющей меру снижения давления пара по сравнению с давлением насыщенного пара  $p_s$  над чистым растворителем.

Испарение из тонкопористых тел при атмосферном давлении может идти либо в диффузионном, либо в кнудсеновском режимах — в зависимости от среднего радиуса пор  $r$ . Как было показано в разд. 6.1, кнудсеновская диффузия имеет место при  $r \leq 50$  нм. Проследим, как будут меняться коэффициенты проницаемости, входящие в уравнение кнудсеновской диффузии (6.6) и в уравнение диффузии пара через фазу газа (6.9). В первом случае коэффициент  $K_1$ , определяемый уравнениями (6.6, 6.7), равен

$$K_1 = (8r/3) (\mu / 2\pi RT)^{1/2};$$

во втором случае

$$K_d = \mu D / RT.$$

Отношение этих коэффициентов для воды при  $T = 300$  К, когда  $D = 0,25$  см<sup>2</sup>/с, получается равным  $K_1/K_d = 1,6 \cdot 10^5 r$ . При  $r = 62,5$  нм это отношение равно 1. Это означает, что коэффициент паропроницаемости при  $r \geq 2 \div 3$  нм растет линейно с увеличением  $r$  в соответствии с приведенным выше выражением для  $K_1$ , пока значения  $r$  не станут равными 50 нм. При  $r > 50$  нм на смену приходит механизм диффузионного переноса, когда коэффициент проницаемости становится не зависящим от  $r$ . Следовательно, в тонкопористых телах при атмосферном давлении скорость испарения при  $r < 50$  нм будет снижаться в связи с переходом к кнудсеновскому механизму переноса.

Однако если испарение идет в среду, где давление газа меньше атмосферного, то ситуация может быть иной, а именно — значения коэффициента проницаемости  $K$  превысят значения  $K_d$  при  $r > 62,5$  нм. В результате значения  $K$  пройдут через

максимум при значении  $r$ , отвечающем переходу от кнудсеновского к диффузионному режиму переноса пара. Так, при давлении  $P_0 = 0,02$  МПа, когда  $\lambda = 3$  мкм и концу кнудсеновского режима отвечает  $r = 0,3$  мкм, отношение  $K_1/K_d$  составит 4,8. Это означает, что при  $r \approx 0,3$  мкм значения  $K$  пройдут через максимум, после чего начнут снижаться вследствие перехода к значениям  $K_d < K_{\max}$ , отвечающим диффузии через газ. При давлении  $P_0$ , большем атмосферного, напротив, переход к диффузионному режиму переноса через газ произойдет раньше, при меньшем радиусе пор. Так, при  $P_0 = 0,5$  МПа кнудсеновское течение пара будет иметь место только при  $r \leq 13$  нм. При  $r > 13$  нм испарение будет определяться значениями  $K_d$  со сниженным примерно в 5 раз (см. уравнение 5.23) коэффициентом диффузии  $D$ . Приведенные данные показывают, как можно управлять скоростью переноса пара за счет изменения давления газа в окружающей тонкопористое тело среде.

### 6.3. Диффузия пара в неоднородном электрическом поле

Если пористое тело или отдельный капилляр находятся в неоднородном электрическом поле (НЭП), то на дипольные молекулы пара действует сила, равная  $f = p_e \cdot \nabla E$ , где  $p_e$  — дипольный момент молекулы и  $E$  — напряженность электрического поля. Под действием этой силы дипольные молекулы приобретают составляющую скорости, направленную в сторону возрастающих значений  $E$  и равную  $v = Df/kT$  (в см/с). В этом случае к диффузионному потоку пара добавляется конвективный поток  $q = vC$ . Суммарный поток пара становится равным [181]:

$$q = -D \cdot \nabla C + vC = -D \cdot \nabla C + (Dp_e/kT) \nabla E = -D_* \cdot \nabla C \quad (6.21)$$

( $D_*$  — эффективный коэффициент диффузии). В зависимости от знака  $\nabla E$  НЭП может ускорять перенос пара ( $D_* > D$  при  $\nabla E > 0$ ) или замедлять его. Особенно заметно влияние НЭП проявляется, как видно из (6.21), при малых  $\nabla C$  и для полярных жидкостей с высоким дипольным моментом молекул, таких, как вода, глицерин, спирты. За счет НЭП можно вызвать перенос пара и в отсутствие градиента его давления.

Аналогичные эффекты имеют место в неоднородных магнитных полях. Сила, действующая на молекулу пара, равна в этом случае  $f = p_m \cdot \nabla B$ , где  $B$  — напряженность магнитного поля и  $p_m$  — магнитный момент молекулы. Парамагнитные молекулы втягиваются в область больших значений  $B$ , а диамагнитные выталкиваются. Выражение для потока пара имеет тот же вид, что и (6.21) с заменой  $p_e \cdot \nabla E$  на  $p_m \cdot \nabla B$ .

В качестве примера применения уравнения (6.21) рассмотрим решение той же задачи диффузии пара в капилляр при

наложении НЭП. Для упрощения примем  $D = \text{const}$  и пренебрежем влиянием адсорбции пара.

Уравнение нестационарного массопереноса примет следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (6.22)$$

(где  $v = fD/kT$ ). При тех же начальных и граничных условиях:  $C(0, t) = C_0$ ;  $C(x, 0) = 0$ ;  $C(\infty, t) = 0$  для потока пара в капилляр получим [181]:

$$q = -D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} + vC_0 = q_v + q_c = C_0(D/\pi t)^{1/2} \exp(-v^2 t/4D) + \\ + vC_0 \left[ 1 - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(vt^{1/2}/2D^{1/2}) \right]. \quad (6.23)$$

При  $v=0$  уравнение переходит в (6.15) для диффузионного потока пара. В начальные моменты времени ( $t \rightarrow 0$ ) поток обусловлен преимущественно диффузией пара ( $q_v \gg q_c$ ). Напротив, при  $t \rightarrow \infty$  работает только НЭП,  $q_v \rightarrow 0$ . При  $f > 0$  вхождение пара в капилляр может быть заметно ускорено. Это подтверждено сравнительными исследованиями кинетики адсорбции паров на силикагеле КСС-4 со средним размером пор  $r = 2,2$  нм. В НЭП с  $\nabla E = 8,5 \cdot 10^8$  В/м<sup>2</sup> время установления адсорбционного равновесия сокращалось на 23%. В то же время такие поля не изменяли равновесную изотерму адсорбции, влияя только на кинетику. Это связано с тем, что приложенное внешнее электрическое поле было много меньше полей межмолекулярных сил, ответственных за адсорбцию.

Действием НЭП можно не только ускорить, но и замедлить адсорбцию. Так, при  $f < 0$  ( $\nabla E < 0$ ) может установиться стационарное состояние, при котором пар не будет входить в пористое тело. В этом случае в любом сечении капилляра

$$q = -D(dC/dx) - vC = 0,$$

что приводит, при  $v = \text{const}$  к не зависящему от времени распределению концентрации пара в капилляре

$$C = C_0 \exp(-vx/D). \quad (6.24)$$

Хотя в окружающей капилляр среде поддерживается постоянная концентрация  $C_0$ , пар не сможет заполнить капилляр и проникает только в ближайшую к устью часть вследствие выталкивания молекул пара НЭП.

При  $f > 0$  стационарное состояние отвечает экспоненциальному росту концентрации

$$C = C_0 \cdot \exp(vx/D),$$

что вызовет при приближении давления пара к  $p_s$  вначале полимолекулярную адсорбцию, а затем и капиллярную конденса-

цию. Снятие внешнего НЭП приведет к испарению конденсата и установлению начальной постоянной концентрации  $C_0$ .

Наиболее строгую проверку влияния НЭП на диффузию паров удалось провести путем наблюдений за скоростями испарения воды из капилляров достаточно большого радиуса  $r=10-20$  мкм, когда влиянием поверхностной диффузии можно было пренебречь [182]. Капилляры помещали в термостатируемую стеклянную камеру, где могло поддерживаться с помощью насыщенных растворов солей различное постоянное относительное давление пара  $p_0/p_s$ . В камеру вводили два электрода, плоский и игольчатый, создававших НЭП, ускоряющее испарение воды из капилляра (как на рис. 5.4). Распределение напряженности поля  $E$  и значений  $\nabla(E^2)$  находили измерениями методом диэлектрического шарика. За скоростью испарения наблюдали с помощью катетомера, измеряя расстояние  $L$  от устья капилляра до отступающего мениска.

Для каждого фиксированного значения  $L$  поток массы, в соответствии с (6.9), равен

$$q = (\mu D / RT) (p_s - p_0) / L \quad (\text{г/см}^2 \cdot \text{с}), \quad (6.25)$$

где  $p_s$  — давление пара над мениском;  $p_0$  — давление пара в камере.

Скорость смещения мениска  $V = dL/dt$  связана с  $q$  простой зависимостью:  $V = q/\rho$ , где  $\rho$  — плотность жидкости. Подставляя  $q = \rho(dL/dt)$  в (6.25) и проведя интегрирование, для квазистационарных условий испарения, получим:

$$L^2 = (2\mu D / \rho RT) (p_s - p_0) t. \quad (6.26)$$

Зависимость  $L(t)$  линеаризуется в координатах  $L^2(t)$ , что позволяет по заданным условиям опыта значениям  $p_s$ ,  $p_0$  и  $v_m = \mu/\rho$  — молярному объему жидкости, определить величину коэффициента диффузии пара. На рис. 6.9 приведены полученные результаты. На графике по оси абсцисс отложено время испарения  $t$ , а по оси абсцисс значения  $L^2$ . Полученные экспериментальные зависимости, в соответствии с уравнением (6.26), явля-

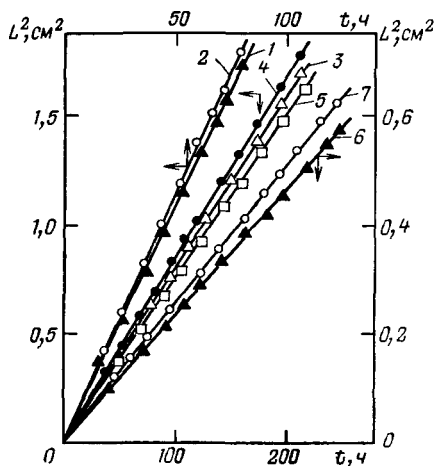
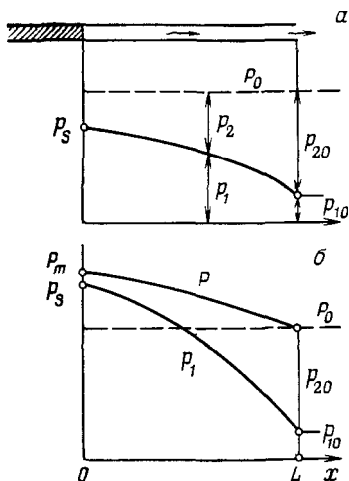


Рис. 6.9. Влияние НЭП на испарение воды из кварцевых капилляров в воздух при атмосферном давлении:

Радиус капилляров  $r=10-13$  мкм. Влажность воздуха  $p/p_s=0,324$  (1, 2); 0,78 (3, 4, 5); 0,92 (6, 7). Кривые 1, 3, 6 — без НЭП. Кривые 2, 4, 7 — в НЭП с  $E=2,3 \cdot 10^4$  В/см,  $\nabla E=7,8 \cdot 10^4$  В/см<sup>2</sup>. Кривая 5 — в НЭП с  $E=2,1 \cdot 10^4$  В/см;  $\nabla E=7,7 \cdot 10^4$  В/см<sup>2</sup>.

Рис. 6.10. Распределение парциального давления пара  $p$  и давления парогазовой смеси  $P$  при стационарном испарении из капилляра жидкости при температуре ниже (а) и выше (б) точки кипения



ются линейными и проходят через начало координат. Кривыми 1, 3 и 6 показаны результаты измерений без НЭП. Рассчитанные по наклону графиков коэффициенты диффузии  $D=0,255 \text{ см}^2/\text{с}$  совпадают с рассчитанными по уравнению (5.23).

Включение НЭП, как было показано на рис. 5.4, увеличивает скорость испарения (кривые 2, 4, 7 на рис. 6.9). Соответствующие значения эффективного коэффициента диффузии на 5—10%, выше, чем  $D$ . Экспериментальные данные совпадают с результатами расчетов по уравнению (6.21), в котором для молекул водяного пара принято  $p_e=1,84 \text{ Д}$ . Согласие результатов экспериментов с теорией получено хорошим, в том числе и при смене положения электродов, когда НЭП тормозит испарение (кривая 5 на рис. 6.9).

Влияние НЭП проявляется заметнее при малых скоростях испарения (при высоких  $p_0/p_s$ ), что также согласуется с теорией. Применение НЭП в этих условиях может заметно интенсифицировать испарение из пористых тел.

#### 6.4. Течение парогазовых смесей

В том случае, когда парциальное давление пара  $p$  нельзя считать малым по сравнению с общим давлением парогазовой смеси  $P_0$ , диффузия пара и газа становится взаимной. Наложение градиента концентрации пара вызовет встречную диффузию газа, что изменит способ расчета массообменных процессов.

Рассмотрим стационарный перенос пара в капилляре (рис. 6.10) на участке между мениском и окружающей средой, где поддерживается постоянное давление парогазовой смеси  $P_0=p_{20}+p_{10}$ , где  $p_{20}$  и  $p_{10}$  — парциальные давления газа и пара, соответственно. Давление пара над мениском будем считать равным давлению насыщенного пара  $p_s(T) > p_{10}$ .

Под действием градиента концентрации

$$dC_1/dx = (dp_1/dx)/RT$$

пар диффундирует от мениска к устью капилляра. Градиент концентрации газа

$$dC_2/dx = -dC_1/dx = (dp_2/dx)/RT$$

вызывает встречную диффузию газа из окружающей среды в сторону мениска. Если жидкость насыщена данным газом, ее поверхность можно считать непроницаемой для молекул газа. Вследствие этого концентрация газа у мениска растет и давление парогазовой смеси повышается, что вызовет вязкое течение всей парогазовой смеси в сторону устья [183, 184]. Поэтому в уравнения массопереноса для пара  $q_1$  и газа  $q_2$  должны войти члены, учитывающие как диффузионный, так и вязкий потоки:

$$G_1 = q_1/\mu_1 = -(D/RT) (dp_1/dx) - (r^2 p_1/8\eta RT) (dP/dx); \quad (6.27)$$

$$G_2 = q_2/\mu_2 = (D/RT) (dp_1/dx) - (r^2 p_2/8\eta RT) (dP/dx). \quad (6.28)$$

где  $G_1$  — поток пара, моль/см<sup>2</sup>с;  $G_2$  — поток газа;  $P(x) = p_1(x) + p_2(x)$  — давление парогазовой смеси в капилляре и  $\eta$  — ее вязкость.

В членах, учитывающих вязкое течение, стоит не общее, а парциальное давление  $p_1$  и  $p_2$ , так как  $G_1$  и  $G_2$  учитывают потоки отдельных компонентов. Сумма вязких членов в (6.27) и (6.28) даст приведенное выше уравнение (6.3) для вязкого течения всей парогазовой смеси. Диффузионная составляющая в (6.28) для удобства дальнейших расчетов выражена через  $dp_1 = -dp_2$ .

В стационарных условиях (при  $L = \text{const}$ ) поток газа  $q_2 = 0$ , а  $q_1 = \text{const}$ . Сложив почленно (6.27) и (6.28), получим:

$$q_1 = -(\mu_1 r^2 P/8\eta RT) (dP/dx). \quad (6.29)$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от  $x=0$  до  $x=L$ , где  $L$  — длина свободной части капилляра, приводит к следующему выражению

$$q_1 = \mu_1 r^2 (P_m^2 - P_0^2)/16\eta RTL. \quad (6.30)$$

Здесь  $P_m$  — неизвестное пока давление парогазовой смеси вблизи мениска. Для его определения разделим уравнение (6.27) на  $p_1$ , а (6.28) — на  $p_2$  и вычтем второе уравнение из первого. Так как  $G_2 = 0$  и вторые члены правой части этих уравнений теперь одинаковы, в результате получим:

$$q_1 = -\frac{D\mu_1}{RT} \left( \frac{p_1}{p_2} + 1 \right) \frac{dp_1}{dx}.$$

Используя известную обратную зависимость (см. уравнение 5.23) коэффициентов диффузии от давления  $DP = D_0 P_0$ , где  $D_0$  — коэффициент диффузии в окружающей капилляр среде, после преобразований получим:

$$q_1 = -\frac{D_0 P_0 \mu_1}{RT[1 - (p_1/P)]} \cdot \frac{d(p_1/P)}{dx}.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$q_1 = \frac{D_0 P_0 \mu_1}{RTL} \ln \frac{1 - (p_0/P_0)}{1 - (p_s/P_m)}. \quad (6.31)$$

Приравнивание правых частей выражений (6.30) и (6.31) дает недостающее уравнение для нахождения  $P_m$  — давления парогазовой смеси у мениска (рис. 6.10).

Расчеты, проведенные для воды [184], показывают, что при  $T < T_k$  (где  $T_k$  — температура кипения) значения  $P_m$  мало отличаются от  $P_0$  для капилляров  $r > 1$  мкм. При этом условии, т. е. при  $P_m = P_0$ , уравнение (6.31) переходит в известное уравнение Стефана:

$$q_1 = \frac{D_0 P_0 \mu_1}{RTL} \ln \frac{P_0 - p_0}{P_0 - p_s} \quad (6.32)$$

Таким образом, система уравнений (6.31, 6.30) включает в себя уравнение Стефана как частный случай, когда капилляры достаточно широки и отсутствует градиент давления парогазовой смеси (рис. 6.10, а). Постоянство общего давления  $P = P_0 = \text{const}$  по длине капилляра перестает выполняться в тонких капиллярах, где велико вязкое сопротивление течению парогазовой смеси, что и приводит к решению задачи, отличному от уравнения (6.32).

Как видно из уравнения (6.30), при  $P_m > P_0$  перенос пара осуществляется в основном вязким потоком. Роль диффузии сводится к накоплению газа вблизи мениска и созданию здесь повышенного давления парогазовой смеси.

В широких капиллярах для отвода диффузионно накапливающегося у мениска газа достаточно исчезающе малого перепада давления. В тонких капиллярах необходим больший перепад давления, что изменяет скорость переноса пара, становящуюся зависимой от давления  $P_m > P_0$ . Давление  $P_m$  особенно значительно превышает  $P_0$  при  $T \geq T_k$  (рис. 6.10, б). Если в широких капиллярах ( $r \geq 3$  мкм при  $100^\circ\text{C}$ ,  $r \geq 0,3$  мкм — при  $120^\circ\text{C}$  — для воды) значения  $P_m$  практически совпадают с давлением насыщенного пара  $p_s$  при данной температуре  $T$ , то в узких капиллярах давление  $P_m$  превышает  $p_s$ , и при этом тем значительнее, чем меньше радиус капилляра. Так, при  $100$ — $120^\circ\text{C}$  суммарное давление  $P_m$  превышает  $p_s$  в 1,5—2 раза. Такое повышение давления, имеющее место, например, при высокотемпературной сушке, может являться причиной взрывного разрушения пористых тел.

Поправка, дополнительно учитывающая диффузионное скопление парогазовой смеси, лишь незначительно меняет полученные количественные оценки [184].

На рис. 6.11, а приведены экспериментально полученные скорости испарения воды из капилляров в воздух при атмосферном давлении [185] при температуре несколько ниже  $T_k$  ( $86^\circ$  и  $92^\circ\text{C}$ ), а на рис. 6.11, б — выше  $T_k$  ( $107^\circ\text{C}$ ). Графики построены в координатах  $L(t^{1/2})$ , где  $L$  — положение мениска в капилляре и  $t$  — время. Так как  $q_1 = \rho_1(dL/dt)$ , то, в квазистационарном приближении, уравнения (6.30) — (6.32) после интегрирования приводят, как было показано выше (уравнение

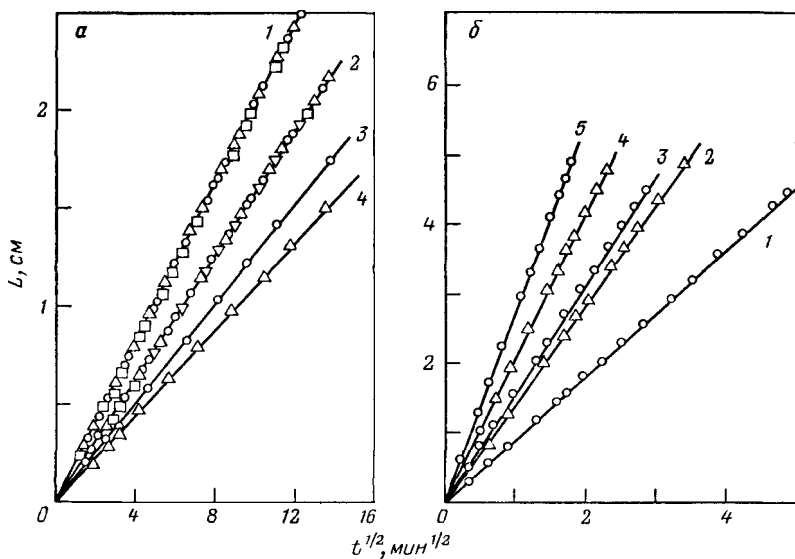


Рис. 6.11. Смещение мениска ( $L$ ) во времени при испарении воды из кварцевых капилляров:

$a$  —  $T=365$  К (1) и 359 К (2–4); радиусы капилляров  $r$  (мкм): 1 — 10,6; 8,6; 5,7; 4,3 и 14; 2 — 11,5; 6,1; 5,6 и 3,4; 3 — 0,31; 4 — 0,21;

$b$  —  $T=380$  К; радиусы капилляров  $r$  (мкм): 1 — 1,65; 2 — 3,7; 3 — 4,6; 4 — 6,3; 5 — 8,9

6.26), к линейной зависимости смещения мениска  $L$  от  $t^{1/2}$ . Как видно из рис. 6.11, это приближение хорошо выполнялось. По угловым коэффициентам полученных зависимостей можно было рассчитать значения так называемой постоянной испарения  $C=q_1 L/\rho_1$ , не зависящей от положения мениска в капилляре. Сравнение этого выражения для  $C$  с приведенными выше уравнениями массопереноса дает для стефановского режима

$$C = \frac{D_0 P_0 v_m}{RT} \ln \frac{P_0 - p_0}{P_0 - p_s} \quad (6.33)$$

и для вязкого режима течения

$$C = \frac{r^2 v_m}{16 \eta RT} (P_m^2 - P_0^2), \quad (6.34)$$

где  $v_m = \mu_1/\rho_1$  — молярный объем жидкости.

При сравнении экспериментальных значений  $C$  с теоретическими по (6.33) и (6.34) было принято  $P_0 = 0,1$  МПа,  $v_m = 18$  см<sup>3</sup>/моль;  $p_{01} = 0$ ;  $D_0 = 0,364$  см<sup>2</sup>/с — при 359 К и 0,377 — при 365 К. Вязкость парогазовой смеси определялась путем усреднения по парциальным давлениям пара  $p_1$  и сухого воздуха  $p_2$ :

$$\eta = (\eta_1 \cdot p_{1c} + \eta_2 p_{2c}) / (p_{1c} + p_{2c}),$$

где использованы средние по длине капилляра значения  $p_{1c}$  и  $p_{2c}$  и известные значения вязкости пара  $\eta_1$  и воздуха  $\eta_2$  [186].

Для капилляров радиусами  $r > 1,4$  мкм при 365 К и  $r > 3,4$  мкм при 359 К (кривые 1 и 2 на рис. 6.11, а) получено хорошее согласие наклона графиков  $L(t^{1/2})$  с теоретическим — по уравнению (6.33). Отклонения от уравнения Стефана начинают наблюдаться лишь в более тонких капиллярах:  $r = 0,31$  мкм и  $r = 0,21$  мкм (кривые 3 и 4 на рис. 6.11, а). Исходя из наклона этих графиков, по уравнению (6.31) можно было определить величину отношения  $P_m/p_s$ . Она составила 2,26 в первом случае и 2,8 — во втором. Таким образом, давление парогазовой смеси в тонких капиллярах действительно значительно превышает давление насыщенного пара  $p_s$ , составлявшее при 365 К около 0,08 МПа.

Еще большей величины отношение  $P_m/p_s$  достигает при  $T > T_k$  (рис. 6.12, б). Однако в этом случае начинает проявляться влияние охлаждения мениска, связанного с поглощением теплоты испарения. Это приводит к уменьшению скорости испарения по сравнению с теорией в связи со снижением давления насыщенного пара над мениском. Эффект понижения скорости испарения наблюдается при  $T > T_k$ , он растет при повышении  $T$  и увеличении радиуса капилляра [187, 188].

Аналогичные приведенным выше решения получены и для случая испарения жидкости из конических капилляров. При этом рассчитано изменение времени испарения по сравнению с испарением из цилиндрического канала [189]. Эти решения могут быть использованы при расчетах времени сушки пористых тел с анизотропной структурой, созданной либо условиями формирования образцов, либо неоднородной усадкой. К изотропным пористым телам, поры которых имеют периодические микроскопические расширения и сужения, применима модель цилиндрического капилляра с некоторым эффективным средним радиусом.

Н. И. Гамаюнову с сотр. [190—192] удалось получить решение более сложной задачи испарения бинарных жидких смесей, состоящих из компонентов с различной летучестью. В этом случае учитываются потоки двух компонентов пара и поток газа, находящегося в окружающей среде. Кроме того, из-за различной летучести компонентов пара, изменяется их концентрация в жидкой фазе в области мениска, что приводит к изменению также и парциального давления этих компонентов над мениском. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что зависимости  $L(t^{1/2})$  становятся при этом нелинейными (рис. 6.12). Вначале происходит испарение с более высокой скоростью более летучего компонента (*n*-гексана), затем процесс испарения контролируется переносом менее летучего компонента (*n*-октан). Штриховые кривые на рис. 6.12 рассчитаны численными методами на основе полученных решений. При малом отличии летучестей компонентов экспериментальные зави-

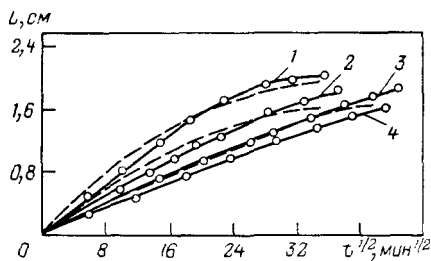


Рис. 6.12. Смещение мениска ( $L$ ) во времени при испарении бинарной жидкой смеси *н*-гексан — *н*-октан при различных соотношениях компонентов (%): 1 — 80 : 20; 2 — 60 : 40; 3 — 40 : 60; 4 — 20 : 80;  $T=300,5$  К

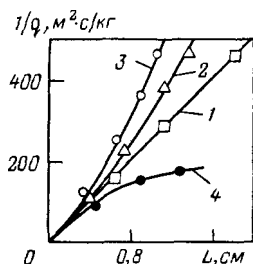


Рис. 6.13. Зависимости обратной скорости испарения воды ( $1/q$ ) из капилляра от  $L$  при наложении различного по величине и знаку градиента температуры  $\nabla T$ :

$\nabla T$  (град/см) = 0 (1); -3 (2); -6 (3); 3 (4)

симости  $L(t^{1/2})$  приближаются к линейным. То же происходит и при повышении температуры, но причина этого состоит в резком сокращении периода времени, необходимого для удаления основной массы более летучего компонента. После короткого нелинейного участка устанавливается практически линейная зависимость смещения мениска  $L$  от  $t^{1/2}$ .

Для однокомпонентных жидкостей исследовано влияние градиента температуры на испарение из капилляров [193]. Наложение градиента температуры также приводит к нелинейным зависимостям  $L(t^{1/2})$ . На рис. 6.13 точками показаны экспериментальные результаты для воды. Графики построены в координатах  $(1/q)(L)$ , где  $q$  — поток массы,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ . В соответствии с уравнениями (6.30—6.32) в этих координатах изотермические зависимости должны быть линейными (кривая 1). При этом наклон графика пропорционален параметру  $C$  (уравнения 6.33, 6.34). При растущей в направлении потока пара температуре ( $\nabla T > 0$ ) происходит замедление испарения (значения  $1/q$  растут — кривые 2 и 3), а при падающей температуре — ускорение испарения (кривая 4). При достаточно больших градиентах температуры в последнем случае возможна конденсация пара в капилляре на таком расстоянии от мениска, где температура становится ниже температуры перехода пара в жидкость.

Сплошные кривые 1—4 на рис. 6.13 рассчитаны численными методами. Они получены на основе тех же уравнений для потоков (6.27, 6.28), в которых учтены температурные изменения плотности пара, коэффициентов диффузии и вязкости парогазовой смеси по длине канала капилляра [193]. Решения получены при условии малости и постоянства градиентов температуры  $[\nabla T \cdot L / T_m] \ll 1$ , где  $T_m$  — температура мениска. Замедление испарения при  $\nabla T > 0$  связано с ростом коэффициента взаимной

диффузии  $D$ , что приводит к снижению градиента давления парогазовой смеси и к соответствующему снижению значений  $q$ .

Кинетика переноса пара в капиллярах при испарении твердого вещества, образующего стенки и дно каналов, рассмотрена в монографии Павлюкевича с сотрудниками [164].

## 7 | СОВМЕСТНЫЙ ПЕРЕНОС ЖИДКОСТИ И ПАРА

Рассмотрим теперь двухфазное течение в порах, когда имеет место совместный перенос в фазе пара и в фазе жидкости, т. е. в капиллярном конденсате и смачивающих пленках. Проявление переноса в адсорбционной фазе (см. гл. 6) ограничивается микропористыми телами, размеры пор которых соизмеримы с размерами молекул; кинетические закономерности переноса в адсорбционных слоях характеризуются коэффициентами поверхностной диффузии. В отличие от этого при рассмотрении массопереноса в смачивающих пленках и конденсате могут быть использованы макроскопические характеристики, входящие в уравнения гидродинамики: сдвиговая вязкость и плотность жидкостей.

### 7.1. Пленочное течение и диффузия пара

Решение задачи совместного переноса пара и пленочной жидкости получено впервые в работах [194, 195] применительно к испарению из отдельных тонких капилляров. При этом тонкими можно считать такие капилляры, радиус которых  $r$  соизмерим с толщиной  $h$  смачивающих пленок. Для воды и водных растворов электролита в капиллярах с высоким зарядом поверхности значения  $h$  для  $\beta$ -пленок достигают 0,1—0,3 мкм (см. рис. 2.6, а). В этих условиях «тонкими» могут считаться капилляры радиуса-мн до 10 мкм.

В том случае, когда  $\beta$ -пленки неустойчивы и на поверхности остаются  $\alpha$ -пленки, толщина которых не превышает 0,01 мкм (см. рис. 2.6, б), тонкими в указанном выше смысле являются капилляры радиусом менее 0,1—0,3 мкм. Таков же примерно интервал радиусов пор, когда проявляется влияние пленочного течения на испарение низкомолекулярных неполярных жидкостей. Полимерные жидкости и растворы полимеров могут образовывать значительно более толстые устойчивые пленки толщиной до нескольких микрометров. «Тонкими» в этом случае являются капилляры радиусом до 100 мкм.

Таким образом, вклад пленочного течения может проявляться в капиллярах различного радиуса — в зависимости от тол-

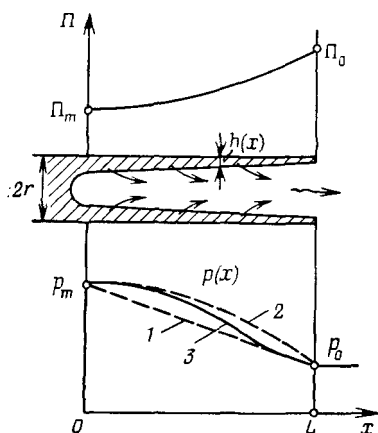


Рис. 7.1. К расчетам совместного переноса пара и смачивающих пленок при испарении из капилляра

Пояснения см. в тексте

щины смачивающих пленок, определяемой действующими в них поверхностными силами, суммированными в изотерме расклинивающего давления  $\Pi(h)$ .

Покажем, как решаются задачи совместной диффузии пара и пленочного течения применительно к изотермическому испарению жидкости из капилляра в среду химически не реагирующего с жидкостью газа (например, воз-

духа), где поддерживается постоянное парциальное давление недосыщенного пара  $p_0/p_s < 1$ . Рассмотрим, как и обычно, стационарное решение, когда постоянное положение мениска  $L$  поддерживается за счет непрерывного подвода жидкости по каналу капилляра (рис. 7.1).

Для произвольного сечения капилляра с координатой  $x$  можно записать потоки пара  $Q_d$  и пленочной жидкости  $Q_f$  через это сечение, выраженные в г/с, на основе уравнений (6.9) и (5.2):

$$Q = Q_d + Q_f = -\frac{\pi\mu D[r - h(p)]^2}{RT} \cdot \frac{dp}{dx} + \frac{2\pi r h^3(p)\rho}{3\eta} \cdot \frac{d\Pi}{dx} = \text{const.} \quad (7.1)$$

Постоянство значений  $Q$  и их независимость от  $x$  следует из условия неразрывности потока. При этом давление пара  $p$  и расклинивающее давление  $\Pi$  взаимосвязаны условием локального термодинамического равновесия смачивающей пленки и пара (2.1). Это условие выполняется при неравенстве  $L \gg r$ , ограничивающем проведенное ниже решение. При  $L \sim r$  давление пара является функцией не только продольной, но радиальной координаты, что требует решения более сложной двухмерной задачи массообмена.

Выражая с помощью (2.1) величину  $\Pi$  через  $p$  и интегрируя (7.1) в пределах от  $x=0$  до  $x=L$ , получим:

$$Q(L) = \frac{\pi\mu D}{RTL} \left[ r^2(p_m - p_0) - 2r \int_{p_m}^{p_0} h(p) dp + \int_{p_m}^{p_0} h^2(p) dp \right] - \frac{2\pi r p RT}{3\eta \rho_m L} \int_{p_m}^{p_0} \frac{h^3(p)}{p} dp = \frac{\pi r^2 \mu D_* (p_m - p_0)}{RTL}, \quad (7.2)$$

где  $D_*$  — эффективный коэффициент диффузии, учитывающий дополнительный вклад пленочного течения.

Для расчетов по этому уравнению должна быть известна зависимость  $h(p)$  или заменяющая ее изотерма расклинивающего давления  $\Pi(h)$ . Проведя интегрирование в пределах, например, от  $x=0$  или  $x=L$  до любого текущего значения  $x$ , можно найти, зная  $h(p)$ , распределение толщин пленок  $h(x)$  или распределение давления пара  $p(x)$  по длине канала капилляра. При этом в качестве граничного условия при  $x=0$  используется давление  $p_m$ , заданное уравнением Кельвина:

$$p_m = p_s \exp(-2\sigma v_m \cos \theta / rRT), \quad (7.3)$$

где  $\theta$  — краевой угол;  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости.

В капиллярах с  $r \geq 0,1$  мкм можно без большой ошибки принимать  $p_m \approx p_s$ .

При использовании в уравнении (7.2) изотерм расклинивающего давления плоских пленок  $\Pi(h)$  следует вводить поправку, учитывающую искривление поверхности пленки на внутренней поверхности капилляров. При этом толщина пленки [за счет действующего в ней капиллярного давления, равного  $\sigma/(r-h)$ ], увеличивается по сравнению с пленкой на плоской поверхности. Соответственно, положительное расклинивающее давление пленки  $\Pi_m$  понижается примерно вдвое с  $2\sigma/(r-h)$  до  $\sigma/(r-h)$ .

Для практических расчетов используют упрощенное решение (7.2), принимая  $h \ll r$ . Это условие в большинстве случаев хорошо выполняется. Так, для изотерм вида  $\Pi = A/6\pi h^3$  отношение  $h/r$  в капиллярах с  $r=1$  мкм составляет  $3 \cdot 10^{-3}$ , не превышая 0,012 при  $r=0,1$  мкм и 0,06 при  $r=0,01$  мкм. При этом условии из (7.2) получим:

$$\begin{aligned} Q(L) &= \frac{\pi r^2 \mu D (p_m - p_0)}{RTL} + \frac{2\pi r}{3\eta L} \int_{\Pi_m}^{\Pi_0} h^3(\Pi) d\Pi = \\ &= \frac{\pi r^2 \mu D_* (p_m - p_0)}{RTL}. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Так как толщина пленок обычно определяется из изотерм расклинивающего давления, в этом уравнении сделан переход от давления пара к расклинивающему давлению пленок с помощью уравнения (2.1). Из него следует:

$$dp = -(p v_m / RT) d\Pi. \quad (7.5)$$

Дальнейшая конкретизация уравнения (7.4) требует задания аналитической формы изотерм  $\Pi(h)$ . Так, для неполярных жидкостей можно использовать изотерму молекулярных сил  $\Pi = A/6\pi h^3$ , что приводит для  $r \geq 0,1$  мкм после интегрирования к следующей зависимости:

$$Q(L) = \frac{\pi r^2 \mu D (p_s - p_0)}{RTL} + \frac{r A}{9\eta L} \ln(\Pi_0 / \Pi_m), \quad (7.6)$$

где  $A > 0$  — константа Гамакера;  $\Pi_0 = (RT/v_m) \ln(p_s/p_0) - (\sigma/r)$ ;  $\Pi_m = \sigma/r$ .

В ряде случаев аппроксимация степенной изотермой вида  $\Pi = A_0/h^3$  возможна и для водных пленок [194, 195]. Значения эмпирической константы  $A_0$ , пригодной для приближенных оценок скоростей испарения воды, составляет  $5 \cdot 10^{-21}$  Дж [196].

Скорость испарения  $Q$  выражается в уравнении (7.1) через формально взаимно независимые потоки пара и жидкости. Первый член в правой части уравнения можно получить из закона диффузии, игнорируя пленочный перенос, второй член — выражает пленочный поток в отсутствие диффузии пара. Однако в действительности оба потока взаимодействуют, так как иначе не выполнялось бы условие локального равновесия (2.1). В отсутствие пленочного потока давление пара падало бы вдоль капилляра строго линейно (кривая 1 на рис. 7.1). При чисто пленочном потоке давление пара над текущей пленкой изменялось бы нелинейно (кривая 2 на рис. 7.1). Взаимодействие потоков приводит к промежуточному закону распределения  $p(x)$  (кривая 3 на рис. 7.1), способ нахождения которого обсуждался выше.

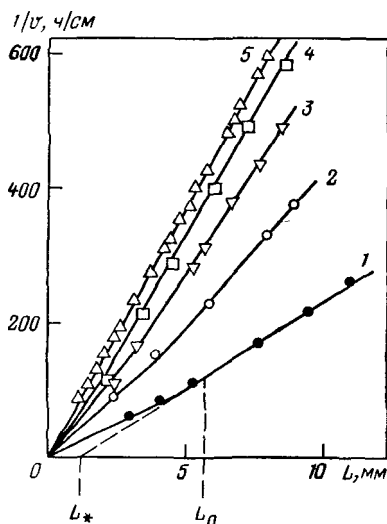
Вблизи мениска значение  $dp/dx$  меньше среднего градиента, равного  $(p_m - p_0)/L$ . Здесь, в соответствии с (7.1), преобладает вклад второго члена. Основной перенос осуществляется посредством пленок, так как вблизи мениска они имеют наибольшую толщину. По мере приближения к устью капилляра толщина пленок падает (при  $p/p_s \leq 0,9 - 0,95$  — до толщины монослоя), и вклад диффузии пара в общий поток становится основным. Взаимодействие потоков выражается при этом в том, что жидкость по всей длине капилляра испаряется из пленки, поддерживая над ней равновесное давление пара. Испарение при наличии смачивающих пленок идет не столько с поверхности мениска, сколько с поверхности примыкающих к нему пленок. Жидкость «отсасывается» пленками из-под мениска, вызывая его смещение. Зона испарения растягивается внутри капилляра на тем большее расстояние  $L_0$ , чем выше давление  $p_0/p_s$  в окружающей среде. Приблизненно (полагая, что пленки вырождаются при  $p/p_s \leq 0,95$ ) относительная протяженность зоны испарения равна:

$$L_0/L = 0,05/[1 - (p_0/p_s)].$$

Так, при  $p_0/p_s = 0,5$  зона испарения составляет десятую часть, а при  $p_0/p_s = 0,9$  занимает половину длины свободной части капилляра. При  $p_0/p_s > 0,95$  испарение идет со всей поверхности пленок в капилляре, и пленочное течение является в этом случае основным механизмом переноса.

Влияние пленочного переноса на скорость испарения воды из капилляров во влажный воздух подтверждается прямыми измерениями [197—202]. Для проведения этих измерений в работе [199] использована термостатируемая камера, в которой над растворами насыщенных солей размещаются капилляры. Питание системы терморегулирования от батарей аккумулято-

Рис. 7.2. Зависимости обратной скорости испарения воды ( $1/v$ ) из капилляров различного радиуса ( $r$ ):  
 $r$  (мкм) = 0,75 (1); 2,5 (2); 7,3 (3); 12,5 (4); 26 (5); влажность воздуха в окружающей среде  $\varphi_0 = p_0/p_s = 0,96$



ров позволяло обеспечивать непрерывное термостатирование в течение нескольких месяцев с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . Смещение менисков измеряется горизонтальным компаратором с точностью  $\pm 1$  мкм. Наблюдения ведутся при темнопольном освещении через стеклянное окно в крышке камеры.

При испарении в воздух, где относительное давление пара  $p_0/p_s \leq 0,75$ , скорость испарения воды не зависит от радиуса капилляров и ее величина совпадает с рассчитанной по уравнению только диффузии пара. Влияние пленочного течения здесь ощутимым образом не проявляется.

При более высокой влажности воздуха пленочное течение ускоряет испарение воды в тем большей степени, чем меньше радиус капилляра. В качестве примера на рис. 7.2 приведена зависимость обратной скорости испарения  $1/v$  от расстояния  $L$  между мениском и устьем капилляра. В соответствии с уравнением (7.2) скорость смещения мениска  $v = dL/dt$  равна

$$v(L) = Q/\pi r^2 \rho = v_m D_* (p_m - p_0)/(RTL). \quad (7.7)$$

Из этого уравнения следует, что зависимости  $1/v$  от  $L$  должны быть линейными как при наличии, так и в отсутствие пленочного течения. В последнем случае  $D_* = D$ , и скорость испарения не должна зависеть от радиуса капилляра. Когда пленочное течение влияет на испарение,  $D_* > D$  и, поскольку значения  $D_*$ , как видно из (7.4), зависят от  $r$ , становится зависящей от  $r$  также и скорость испарения. Как видно из рис. 7.2, скорости испарения растут при уменьшении  $r$ , что свидетельствует о нарастании вклада пленочного переноса. Однако эти линейные зависимости не проходят через начало координат. Их продолжение отсекает на оси  $L$  отрезки тем большей величины, чем меньше радиус капилляра. Это явление, установленное вначале в работах [203, 204], объясняется особенностью изотерм расклинивающего давления пленок воды на поверхности кварца — возможностью образования за отступающим мениском метастабильных  $\beta$ -пленок, прорывающихся при снижении  $p/p_s$  и



капилляра, повышая тем самым скорость испарения примерно в  $L/(L-L^*)$  раз.

При этом следует заметить, что сосуществование  $\beta$ - и  $\alpha$ -пленок в капилляре является кинетическим, так как метастабильная фаза должна переходить при прямом контакте в термодинамическое устойчивое состояние  $\alpha$ -пленок. В тонком капилляре  $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу мешает необходимость отвода избыточного количества вещества, связанного с большой разностью толщин  $\beta$ - и  $\alpha$ -пленок. При увеличении радиуса капилляра возможна реализация  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода повышается, что приводит к уменьшению значений  $L^*$ , а при  $r \geq 25$  мкм — к полному исчезновению  $\beta$ -пленок в капилляре (см. рис. 7.2). Полученные из многих опытов экспериментальные зависимости  $L^*$  от  $r$  подтверждают сделанный вывод. При  $r > 1$  мкм значения  $L^*$  закономерно снижаются, падая до нуля при  $r \geq 15-20$  мкм.

Для оценки вклада переноса в  $\alpha$ -пленках воспользуемся уравнением (7.8) и выражением для  $D^*$  из уравнения (7.4). В расчетах использована экспериментальная изотерма  $h(\Pi)$  Дерягина и Зорина [206] для  $\alpha$ -пленок. На рис. 7.4 точками показаны зависимости от  $r$  относительного повышения скорости испарения, записанного в виде отношения  $(D^*-D)/D$ , где  $D$  — коэффициент диффузии пара. Сплошными кривыми 1 и 2 показаны результаты расчетов. Согласно экспериментальным и теоретическим данным может быть получено, если принять, что вязкость  $\alpha$ -пленок повышена примерно в пять раз по сравнению с объемной вязкостью воды. Однако столь значительное повы-

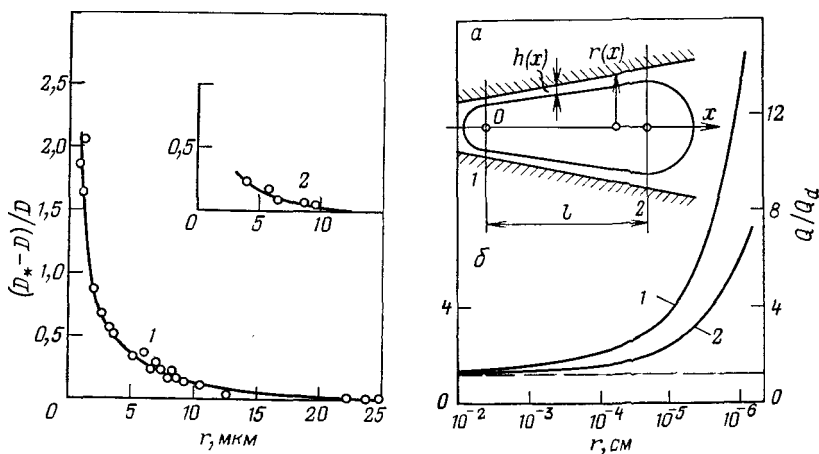


Рис. 7.4. Влияние вклада течения  $\alpha$ -пленок в испарение из капилляров различного радиуса  $r$  при различной влажности воздуха:

$\varphi_c = p_0/p_s = 0,96$  (1) и  $0,86$  (2)

Рис. 7.5. Расчетная схема (а) и зависимости отношения потока массы  $Q$  к потоку пара  $Q_d$  от радиуса цилиндрических капилляров  $r$ :

1 — для декана; 2 — для гексана

шение вязкого сопротивления течению является скорее всего результатом несплошности  $\alpha$ -пленок — наличием локальных утончений, создающих более значительное гидродинамическое сопротивление по сравнению с плоской, ровной пленкой некоторой осредненной толщины. Возможность такого «прерывного» состояния  $\alpha$ -пленок обсуждалось в работах [207, 208].

Теория и опыты показывают, что  $\alpha$ -пленочное течение может заметно повысить скорость испарения воды из капилляров  $r < 5$  мкм при относительной влажности окружающего газа  $p_0/p_s > 0,85$ . Так, при  $r = 1$  мкм и  $p_0/p_s = 0,96$  скорость испарения возрастает в 3—4 раза. Снижение значений  $D^*$  при росте  $r$  связано с тем, что, как видно из уравнения (7.1), поток пара  $Q_d$  пропорционален  $r^2$ , а пленочный поток  $Q_f$  линейно зависит от  $r$ . Спонтанный переход  $\beta \rightarrow \alpha$  хорошо наблюдается при испарении воды из конических капилляров [209].

В неизотермических условиях следует дополнительно учитывать влияние термокапиллярного течения пленок. Решение задачи совместного переноса жидкости и пара в неизотермических условиях получено для участка конического капилляра (рис. 7.5), когда пленка участвует одновременно в течении под действием разности капиллярных давлений менисков и термокапиллярном течении [210]. Уравнение (7.1) дополняется в этом случае членом  $Q_t$ , учитывающим термокапиллярное течение смачивающих пленок. Использование условия локального равновесия (2.1), где  $p = p(x, T)$ , приводит к следующей записи уравнения для теплостроков:

$$Q = Q_d + Q_f + Q_t = -\frac{\pi \rho D(r-h)^2}{RT} \nabla p - \frac{2\pi r \rho h^3 RT}{3\eta v_m} \times \\ \times \left( \frac{\nabla p}{p} - \frac{\nabla p_s}{p_s} + \frac{\nabla T}{T} \ln \frac{p_s}{p} \right) + \frac{\pi r \rho h^2}{\eta} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \nabla T, \quad (7.9)$$

где  $\nabla p$  и  $\nabla T$  — градиенты давления пара и температуры.

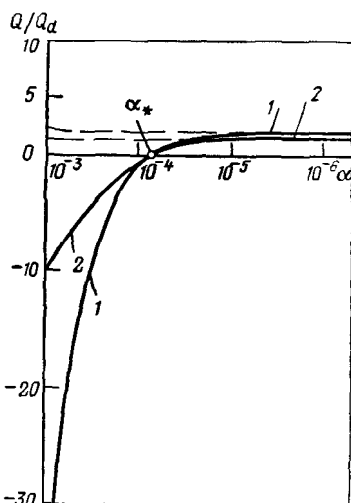
Граничные условия на менисках 1 — при  $x=0$  и 2 — при  $x=l$ , где  $l$  — длина пузырька, записываются в виде

$$p(0) = p_1 = p_{s1} \cdot \exp(-2\sigma_1 v_m / r_1 RT_1); \\ p(l) = p_2 = p_{s2} \cdot \exp(-2\sigma_2 v_m / r_2 RT_2),$$

где  $p_{s1}$  и  $p_{s2}$  — давление насыщенного пара при температуре менисков  $T_1$  и  $T_2$ .

Решение уравнения (7.9) получено численными методами для постоянных градиентов температуры  $\nabla T$  (от  $-1$  до  $-100$  град/см) и степенной изотермы расклинивающего давления вида  $\Pi = A_0/h^3$ , принимая, что  $A_0 = 10^{-20}$  Дж и не зависит от температуры. Расчеты проведены для двух жидкостей: летучей — типа гексана ( $p_s = 120$  мм рт. ст.) и менее летучей жидкости типа декана ( $p_s = 2,7$  мм рт. ст. при  $20^\circ\text{C}$ ). Изменение радиуса канала капилляра задавалось уравнением  $r = r_1 + \alpha x$ , где  $\alpha$  — конусность капилляра. Отношение  $l/r$  изменялось от 10

Рис. 7.6. Зависимости  $Q/Q_a$  от конусности капилляра  $\alpha$  для декана (1) и гексана (2). Средний радиус капилляра на участке пузырька  $r=1$  мкм, длина пузырька  $l=100$  мкм,  $\nabla T=-1$  град/см



для больших  $r$  до  $l/r=10^3$  — для малых и средних радиусов капилляра.

На рис. 7.5, б показаны полученные зависимости отношения суммарного потока  $Q$  к потоку пара  $Q_a$  для цилиндрических капилляров ( $\alpha=0$ ) различного радиуса. Отношение  $Q/Q_a$  становится заметно больше 1 при  $r < 5$  мкм. Вклад термокапиллярного пленочного течения растет при уменьшении радиуса капилляров, причем особенно заметно для менее летучей жидкости. В связи с практически линейной зависимостью всех потоков от  $\nabla T$  и постоянством средней температуры не обнаруживается зависимости значений  $Q/Q_a$  от градиента температуры.

Рассчитанная зависимость отношения потоков  $Q/Q_a$  от конусности капилляра  $\alpha$  приведена на рис. 7.6. При малой конусности величина отношения  $Q/Q_a$  практически постоянна и отвечает полученной для цилиндрических капилляров. Повышение конусности приводит к развитию обратно направленных потоков в пленке ( $Q_f$ ) под влиянием растущей разности капиллярных давлений менисков и к некоторому торможению по той же причине потока пара. При  $\alpha=\alpha^*$  происходит полная взаимная компенсация тепмопотоков обратными потоками жидкости и пара от широкого мениска к узкому. Для выбранных условий ( $r_1=1$  мкм,  $\nabla T=-1$  град/см) это значение  $\alpha^*$  близко к  $10^{-4}$ . Такие циркуляционные потоки могут иметь место в неполностью насыщенных жидкостью пористых телах и специально создаются, например, в тепловых трубах [211].

При  $\alpha > \alpha^*$  направление потоков меняется на обратное, т. е. в сторону горячего мениска, в связи с преобладанием над остальными потоками пленочного течения  $Q_f$  под действием растущей разности капиллярных давлений менисков. Для менее летучей жидкости этот эффект проявляется, естественно, сильнее.

В пористых телах, где капилляры имеют переменный радиус, пузырьки воздуха, перемещающиеся под действием градиента температуры в горячую сторону, могут защемляться в расширении поры при таком локальном значении ее конусности  $\alpha=\alpha^*$ , когда  $Q=0$ . Значение  $\alpha^*$  зависит от среднего радиуса пор, свойств жидкости и  $\nabla T$ . Чем меньше радиус капилляра, тем

сильнее проявляется влияние конусности. Так, при том же  $\nabla T = -1$  град/см, но при  $r_1 = 0,01$  мкм значения  $\alpha^*$  снижаются примерно на два порядка. Для торможения теплотоков становится достаточной даже малой ( $\alpha^* = 3 \cdot 10^{-8}$ ) конусности капилляров.

В том случае, когда рассматриваются процессы массообмена внутри пористых тел, решение задачи совместного переноса пара и смачивающих пленок упрощается. Хорошей моделью элемента структуры пористого тела может служить в этом случае участок капилляра между менисками, покрытый смачивающими пленками (см. рис. 5.3). При небольших размерах пузырька перепад давления на менисках мал, что позволяет использовать средние значения толщины пленки. Вынося в уравнении (7.4)  $\bar{h} = \text{const}$  за знак интеграла и учитывая, что  $(p_1 - p_2)/p_1 \ll 1$ , вместо (7.4) получим:

$$Q = \left( \frac{\pi r^2 \mu D}{RT} + \frac{2\pi r \rho h^3 RT}{3\eta v_{mp}} \right) \frac{dp}{dx}. \quad (7.10)$$

Поток через единицу площади сечения пор получается из (7.10) равным

$$q = \left( \frac{\mu D}{RT} + \frac{2\rho h^3 RT}{3\eta v_{mp} r} \right) \frac{dp}{dx}. \quad (7.11)$$

В следующей главе это уравнение будет использовано для расчетов коэффициентов массопроводности пористых тел в функции массосодержания.

## 7.2. Пленочное течение при испарении в атмосферу собственного пара

При испарении в атмосферу собственного пара в уравнении (7.1) должно быть изменено выражение для потока пара. Так как в этом случае могут реализоваться различные режимы течения (см. разд. 6.1), удобнее вместо выражения для потоков использовать, как и ранее, отношения коэффициентов проницаемости  $K$  к коэффициенту проницаемости  $K_1$  для свободно-молекулярного течения пара (уравнение 6.1).

Для совместного течения пара и смачивающих пленок тогда получим:

$$K/K_1 = (K_d/K_1) + (K_l/K_1) = \frac{K_d}{K_1} - \frac{\rho RT (2\pi RT/\mu)^{1/2}}{4\eta v_m r^2 (p_m - p_0)} \int_{p_m}^{p_0} \frac{h^3(p)}{p} dp. \quad (7.12)$$

Способы расчета отношения  $K_d/K_1$ , учитывающие различные режимы течения пара, были приведены в разд. 6.1. Для воды отношение  $K_d/K_1 \approx 1$  можно считать практически выполняющимся при  $K_p > 0,5$ .

Для изотермы расклинивающего давления вида  $\Pi = A/(6\pi h^3)$  после интегрирования и с учетом кривизны поверхности пленки

получим [205, 212]:

$$\frac{K}{K_1} = \frac{K_d}{K_1} + \frac{\rho A (2RT/\pi\mu)^{1/2}}{24\eta r^2 (p_m - p_0)} \cdot \ln \left[ \frac{(v_m \sigma / rRT) - \ln(p_0/p_s)}{(v_m \sigma / rRT) - \ln(p_m/p_s)} \right]. \quad (7.13)$$

Уравнения (7.12, 7.13) проверялись экспериментально. На рис. 7.7 показана схема использованной установки. Стеклоанная, термостатируемая водяными рубашками камера 1 откачивается через патрубок 2 форвакуумным насосом через ловушку с жидким азотом. Капилляры помещаются в держателе 3, который винтом при вращении пришлифованной пробки 4 перемещается по вертикали в прорези кронштейна 5. Ножом 6 можно поворотом пробки последовательно срезать верхние участки капилляров. Это позволяет на одних и тех же капиллярах проводить несколько экспериментов. Камера закрыта плоскопараллельным стеклом 7, через которое с помощью катетометра (для  $r > 0,3$  мкм) или микроскопа 8 (для  $r < 0,3$  мкм) ведут измерения смещения мениска при испарении. Стекло дополнительно термостатируется водяной рубашкой 9.

Определенное давление пара в камере  $p_0/p_s$  создается за счет разности температуры  $\Delta T$  в камере  $T_1$  и в термостатируемой при  $T_2 < T_1$  ампуле 10 с исследуемой жидкостью. Отклонения от постоянных значений  $\Delta T$ , регистрируемых дифференциальной термпарой, не превышали 0,05°, что позволяло поддерживать значения  $p_0/p_s$  с точностью  $\pm 0,003$ .

Экспериментально полученные при испарении в атмосферу собственного пара зависимости  $1/v = f(L)$  имеют тот же вид, что и при испарении во влажный воздух (см. рис. 7.2). На начальной стадии испарение следует линейной зависимости, а затем наклон графиков меняется и их продолжение отсекает на оси  $L$  отрезки, равные  $L_*$  — длине метастабильной  $\beta$ -пленки. Для широких капилляров значения  $L_*$  лежат между 0,5 и 1 мм. Этот эффект свойствен не только воде, но и другим полярным жидкостям, например, этанолу. Значения  $L_*$  составляют в этом случае около 3 мм при  $p/p_s = 0,94$  в капилляре  $r = 8,7$  мкм. Уменьшение радиуса капилляров приводит к постепенному сокращению длины участка  $\beta$ -пленки воды  $L_*$ . Наконец, при  $r < 0,25$  мкм (рис. 7.8)  $\beta$ -пленки уже не образуются:  $L_* = 0$ . Испарение следует линейной зависимости  $L^2$  от  $t$ , проходящей через начало координат в соответствии с

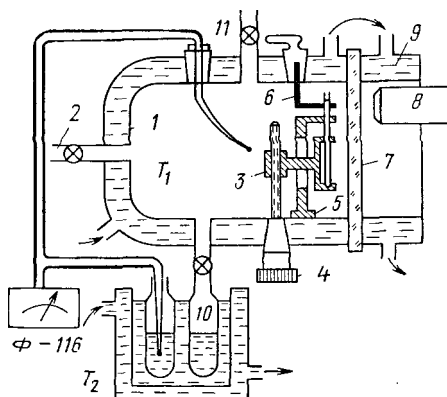


Рис. 7.7. Схема установки для измерения скоростей испарения жидкостей из капилляров в вакуум и атмосферу собственного пара

Пояснения см. в тексте

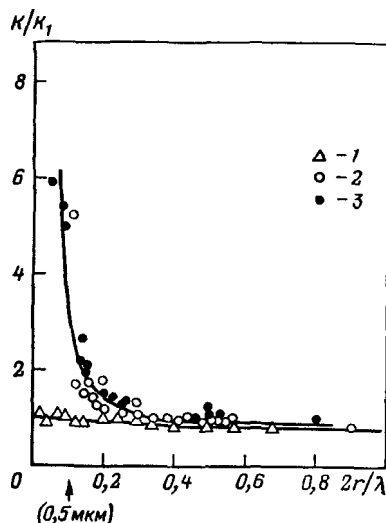
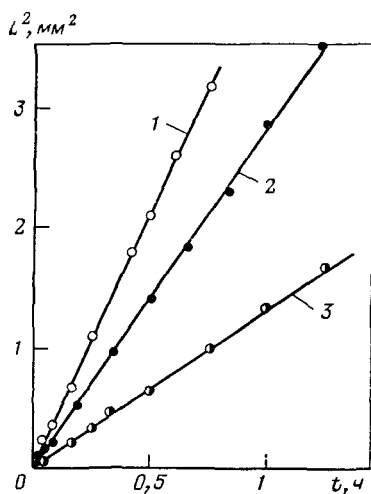


Рис. 7.8. Зависимость от времени ( $t$ ) смещения мениска ( $L^2$ ) в процессе испарения воды из капилляров:

$r$  (мкм) = 0,215 (1); 0,21 (2); 0,112 (3);  $p_0/p_s = 0,96$ ;  $T = 296$  К

Рис. 7.9. Зависимость отношения  $K/K_1$  от обратного числа Кнудсена:

$1/Kn = 2r/\lambda$ ;  $p_0/p_s = 0,75$  (1); 0,97 (2); 0,98 (3)

уравнением (6.26). Давление пара в таких капиллярах ниже критического  $p_p/p_s$ , отвечающего границе существования  $\beta$ -пленок (см. рис. 2.6, а).

Сопоставление этих результатов с приведенными на рис. 7.2 показывает, что значение  $L^*$  в функции радиуса капилляров должны проходить через максимум. При  $r \rightarrow \infty$  делается невозможным сосуществование метастабильной и стабильной ( $\beta$  и  $\alpha$ ) фаз пленки, а при  $r \rightarrow 0$  метастабильное состояние вообще не реализуется. Максимум значений  $L^*$  приходится, в зависимости от внешних условий, на область радиусов от 1 до 10 мкм.

Аномалии испарения (т. е. перелом графиков испарения, связанный с образованием  $\beta$ -пленок) исчезают при гидрофобизации капилляров, когда адсорбция пара не превышает монослоя. Испарение в этом случае точно следует законам переноса только пара (см. рис. 7.3, б). Напротив, введение веществ, стабилизирующих  $\beta$ -пленку, приводит к росту значений  $L^*$ . Так, для растворов олеата натрия длина участка  $L^*$  в капиллярах  $r = 10$ —20 мкм возрастает в 2—3 раза по сравнению с испарением чистой воды.

Количественное сравнение результатов расчетов по уравнению двухфазного потока (7.12) с экспериментальными данными для капилляров различного радиуса приводится на рис. 7.9. Здесь по оси абсцисс отложено обратное число Кнудсена

$1/K_p = 2r/\lambda$ , а по оси ординат — отношение коэффициентов проницаемости  $K/K_1$ . Сплошные кривые рассчитаны теоретически при  $T = 296$  К и  $p_0/p_s = 0,975$  по уравнению (7.12) с использованием, как и ранее (см. рис. 7.4), экспериментальной изотермы  $h(p/p_s)$  Дерягина и Зорина [206], подтвержденной впоследствии Хеллом [213] для  $\alpha$ -пленок воды на кварце. Согласие теории с экспериментальными точками 2 и 3, относящимися к опытам, проведенным при  $p_0/p_s$ , равном 0,97 и 0,98, удается получить, приняв для  $\alpha$ -пленок значения вязкости  $\eta = 4 \cdot 10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup>, в 4 раза превышающие значения вязкости объемной воды. Возможные причины такого роста гидродинамического сопротивления  $\alpha$ -пленок уже обсуждались выше.

Кривой, проходящей по точкам 1 на рис. 7.9, показаны теоретически рассчитанные значения  $K_d/K_1$  для потока пара. В исследованной области радиусов капилляров и давлений пара они близки к 1, что отвечает свободно-молекулярному течению пара. При  $2r/\lambda > 0,5$  отклонения всех экспериментальных точек от этой кривой малы — здесь влияние течения  $\alpha$ -пленок практически не проявляется. Его вклад заметно растет при уменьшении  $r$ . Так, в капиллярах радиусами 0,1—0,2 мкм экспериментальные значения  $K$  превышают кнудсеновские  $K_1$  в 5—6 раз.

При более низком относительном давлении пара в камере  $p_0/p_s = 0,75$  (точки 1) полученные значения  $K/K_1$  совпадают с  $K_d/K_1$ . Как и при испарении во влажный воздух, при  $p_0/p_s \leq 0,75$  пленочное течение не проявляется заметным образом даже в очень тонких капиллярах. Это связано с тем, что толщина пленок на большей части поверхности капилляра не превышает монослоя. Полимолекулярные пленки образуются лишь на коротком участке вблизи мениска, где давление пара  $p/p_s \geq 0,95$ .

На рис. 7.10 сравниваются скорости испарения воды из гидрофильных (исходных) и гидрофобизованных капилляров строго одинакового радиуса. В гидрофобных капиллярах испарение определяется только диффузией пара и следует линейной зависимости  $L^2$  от  $t$  по уравнению (6.26). Для гидрофильных капилляров скорость испарения выше за счет течения образующихся за отступающим мениском  $\beta$ -пленок. Влияние течения  $\alpha$ -пленок не проявлялось из-за большого по сравнению с их толщиной радиуса капилляров.

На той же экспериментальной установке исследовано испарение из капилляров неполярной жидкости — декана, для которого может быть применимо уравнение (7.13) с константой Гамакера  $A = 1,57 \cdot 10^{-20}$  Дж. Скорости испарения декана следуют при этом линейным зависимостям  $L^2$  от  $t$ , проходящим через начало координат, так как изотерма расклинивающего давления пленок декана монотонна и не имеет, в отличие от воды, областей метастабильности.

На рис. 7.11 построена рассчитанная по уравнению (7.13) зависимость  $K/K_1$  от обратного числа Кнудсена. В расчетах

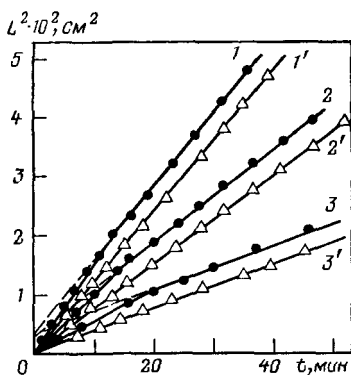


Рис. 7.10. Влияние гидрофобизации поверхности на скорость испарения воды из капилляров:

1—3 — гидрофильные капилляры; 1'—3' — гидрофобизованные капилляры;  $r$  (мкм) = 2,2 (1, 1'); 1,35 (2, 2'); 0,76 (3, 3') при  $p_0/p_s = 0,95$

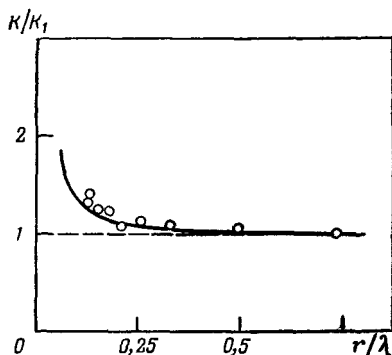


Рис. 7.11. Сравнение экспериментальных данных для декана (точки) с теоретической зависимостью  $K/K_1$  ( $r/\lambda$ ):

$p_0/p_s = 0,955$ ;  $T = 295$  К

приняты объемные значения вязкости и поверхностного натяжения декана. Экспериментальные точки, полученные для капилляров радиусами от 1,5 до 0,175 мкм при  $p_0/p_s = 0,95—0,96$ , лежат вблизи теоретической кривой. Как видно из этих данных, пленочное течение неполярных жидкостей способно повышать скорости их испарения из капилляров  $r \leq 0,2$  мкм на 30—40%. В еще более тонких капиллярах  $r \leq 0,05$  мкм скорости испарения могут возрастать за счет вклада пленочного течения более чем вдвое. В проведенных опытах толщина пленок декана в капилляре с  $r = 1$  мкм составляла  $h = 3,3$  нм — вблизи мениска и 1 нм — у устья капилляра при относительном давлении пара декана в камере  $p_0/p_s = 0,94$ .

Применительно к внутреннему массообмену на покрытом пленкой участке капилляра между менисками (см. рис. 5.7), когда толщину пленки можно принять постоянной, вместо (7.12) получим:

$$\frac{K}{K_1} = \frac{K_d}{K_1} + \frac{\rho h^3 RT (2\pi RT / \mu)^{1/2}}{4\eta v_m r^2 p_m}, \quad (7.14)$$

где  $p_m$  — среднее давление пара над менисками.

Для капилляров  $r \geq 0,1$  мкм значения  $p_m \approx p_s$ . Тогда, при аппроксимации изотерм раскливающего давления зависимостью  $\Pi = A_0/h^3$  уравнение (7.14) упрощается:

$$\frac{K}{K_1} = \frac{K_d}{K_1} + \frac{\rho A_0 RT (2\pi RT / \mu)^{1/2}}{4\eta v_m \sigma r p_s}, \quad (7.15)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение.

Как видно из этого выражения, вклад массопроводности, связанной с пленочным переносом, растет при уменьшении летучести жидкости (характеризуемой величиной  $p_s$ ), уменьшении радиуса капилляра и росте константы  $A_0$ , характеризующей интенсивность поля поверхностных сил.

В качестве примера приведем результаты некоторых количественных оценок по уравнению (7.15) для воды при 300 К, принимая  $A_0 = 5 \cdot 10^{-21}$  Дж. В капиллярах радиусом  $r = 1$  мкм значения  $K/K_1$  растут за счет дополнительного пленочного переноса примерно на 5%. При уменьшении радиуса капилляров значения  $K/K_1$  повышаются до 40% при  $r = 0,1$  мкм, а при  $r = 0,01$  мкм возрастают более чем в пять раз по сравнению с потоком пара.

### 7.3. Совместное течение пара, пленок и конденсата

Рассмотрим теперь взаимодействие потоков жидкости и пара при наличии конденсата, заполняющего узкие участки пор, и смачивающих пленок, покрывающих поверхность пор, свободных от конденсата. Наиболее характерные случаи такого взаимодействия изображены на рис. 7.12. Схема *а* отвечает здесь случаю, когда фаза пара раздроблена, разобщена капиллярным конденсатом, а схема *б* — случаю меньшего массосодержания, когда фаза пара непрерывна, а участки капиллярного конденсата, как и в первом случае, соединены пленочными мостиками.

Несмотря на внешнее различие схем, скорость массопереноса и в том, и в другом случае лимитируется диффузией пара. Диффузионное сопротивление оказывается значительно более высоким, чем вязкое сопротивление участков конденсата. Наличие конденсата приводит, как показано на рис. 7.12 сверху, к повышению локальных градиентов давления пара на участках поры, покрытых пленками, по сравнению со средним градиентом давления, характеризующимся линейным спадом давления по длине поры (штриховая линия). Такое упрощение позволяет рассчитывать скорость массообмена на основе рассмотренных в разд. 7.2 уравнений (7.11, 7.14), но с увеличением в  $N$  раз градиентом давления пара, где  $N = (l_v + l_c)/l_v$ . Здесь  $l_v$  — средняя протяженность участков, сво-

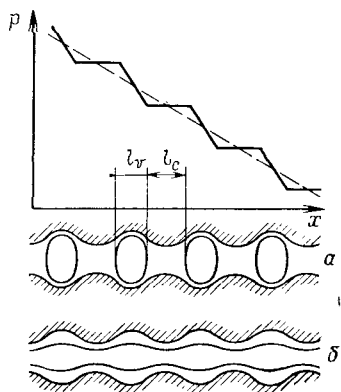


Рис. 7.12. Схема, иллюстрирующая совместный перенос пара, смачивающих пленок и конденсата в порах.

Пояснения см. в тексте

бодных от конденсата, и  $l_c$  — средняя протяженность участков конденсата. Приблизненно значение  $N$  можно просто считать равным доле порового пространства, занятой паром.

Возможность такого же подхода в случае неполного перекрытия пор, показанном на рис. 7.12, б, основывается на том, что над участками конденсата, в силу малого сопротивления вязкому течению, устанавливается практически постоянное давление пара.

Для оценки приведем сопоставление вязкого сопротивления конденсата  $1/K_c$  и диффузионного сопротивления  $1/K_d$ , без учета пленочного переноса, при равных градиентах давления. Так как в соответствии с (2.1)  $\nabla P = (RT/pv_m)\nabla p$ , то отношение  $1/K_c = \nabla p/q_c$  к  $1/K_d = \nabla p/q_d$  получается равным:

$$\omega = \frac{K_d}{K_c} = 8\eta p v_m^2 D / (rRT)^2. \quad (7.16)$$

Полагая, например, для воды при 300 К  $\eta = 10^{-3}$  Н·с/м<sup>2</sup>,  $p = p_s = 3,3 \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup>;  $v_m = 18$  см<sup>3</sup>/моль, для  $r = 1$  мкм, получим  $\omega = 3 \cdot 10^{-6}$ . Даже при уменьшении  $r$  до 0,01 мкм величина отношения  $\omega$  остается малой, порядка  $10^{-2}$ . Таким образом, если пленочного течения нет, то практически во всех случаях скорость массопереноса контролируется диффузионным сопротивлением переносу пара в местах разъединения конденсата фазой пара. По мере роста массосодержания пористого тела значения  $N$  растут, что приводит к росту массопроводности пористого тела. При  $N \rightarrow \infty$ , когда все поровое пространство заполнено конденсатом, проницаемость определяется уже только вязким сопротивлением течению жидкости в заполненных порах.

Основанные на этих представлениях расчеты совместного переноса пара, пленок и конденсата, были проведены также применительно к задаче паропроницаемости пористых тел [214—216].

#### 7.4. Испарение из сообщающихся капилляров

Влияние неоднородности порового пространства можно учесть с помощью относительно простой модели, состоящей из сообщающихся по всей длине капилляров различного радиуса. Такая двухкапиллярная модель (рис. 7.13) была введена в работе [217]. Она допускает дальнейшее усложнение за счет увеличения числа капилляров разного диаметра.

Рассмотрим массоперенос в системе сообщающихся капилляров, находящихся в поле тяжести при испарении жидкости в окружающую среду, где поддерживается постоянное относительное давление пара  $p_0/p_s$  или относительная влажность воздуха  $\phi_0 = p_0/p_s < 1$ . Начальное состояние отвечает полному заполнению всех капилляров. Если  $\phi_0$  меньше относительного давления пара  $\phi_1$  над менисками предельной кривизны  $r_1$  в широких капиллярах, то испарение приведет к опусканию в широких капиллярах уровня менисков. До тех пор пока разность капиллярных

Рис. 7.13. Двухкапиллярная модель пористого тела.

Пояснения см. в тексте

давлений  $P_1$ — $P_2$  менисков в узких и широких капиллярах  $\Delta P = P_2 - P_1 = 2\sigma(r_1 - r_2)/r_1 r_2$  достаточна для подтягивания на высоту  $x_1$  такого количества воды, которое может испариться из узких капилляров, положение менисков в этих капиллярах сохранится вблизи поверхности (рис. 7.13, а). Количество жидкости, испаряющейся с поверхности узких капилляров, равно

$$q_2 = \mu p_s D F_2 (\varphi_2 - \varphi_0) / RT x_0, \quad (7.17)$$

где  $F_2$  — площадь поверхности и  $\varphi_2$  — относительное давление пара в узких капиллярах;  $x_0$  — диффузионный слой над поверхностью пористого тела. Величина потока  $q_2$  задается внешними условиями ( $\varphi_0$ ) и размерами узких капилляров ( $\varphi_2$ ).

Поток жидкости, перетекающей из широких капилляров в узкие, определяется из уравнения Пуазейля:

$$q = r_2^2 F_2 (\Delta P - \rho g x_1) / 8 \eta x_1. \quad (7.18)$$

Отрыв каймы менисков в узких капиллярах произойдет при  $q_2 \geq q$ . Из этого условия легко найти координату мениска в широких капиллярах  $x_1 = x_k$ ;

$$x_k = \frac{2\sigma(r_1 - r_2)}{r_1 r_2} \left( \frac{8\eta q_2}{r_2^2 F_2} + \rho g \right)^{-1} \quad (7.19)$$

В тонкопористых телах можно пренебречь влиянием силы тяжести, что приводит к более простому виду этого уравнения:

$$x_k = \sigma r_2 F_2 (r_1 - r_2) / 4 r_1 q_2 \eta. \quad (7.20)$$

При  $x < x_k$  испарение будет идти с практически постоянной скоростью, так как мениски в узких капиллярах остаются на поверхности пористого тела. При  $x > x_k$  произойдет отрыв менисков от поверхности, что приведет к резкому снижению скорости испарения. Период постоянной скорости будет сохраняться, как видно из (7.20), тем дольше (т. е. широкие капилляры опустошатся на большую длину  $x_k$ ), чем больше отличаются радиусы капилляров и чем меньше скорость испарения.

Отрыв менисков от поверхности может произойти и раньше, если характерная длина  $L$  пористого тела меньше  $x_k$ . При  $x > x_k > L$  мениски в узких и широких капиллярах отступают одновременно. При этом жидкость отсасывается из широких капилляров в узкие, откуда будет продолжаться испарение, но с меньшей скоростью. Частично испарение будет идти и с поверхности менисков в широких капиллярах. Но этот поток

$$q_1 = \mu p_s D F_1 (\varphi_1 - \varphi_0) / RT (x_1 + x_0) \quad (7.21)$$

при площади широких капилляров  $F_1 \simeq F_2$  много меньше  $q_2$  из-за большего (на величину  $x_k$ ) расстояния между уровнем менисков и поверхностью пористого тела.

После опорожнения широких капилляров (рис. 7.13, б) испарение из рассмотренной модели будет идти так же, как из одиночного капилляра (см. разд. 7.1 и 7.2).

В работе [218] осуществлено дальнейшее уточнение этой модели путем включения в рассмотрение, кроме диффузии пара и перетока жидкости из широких капилляров в узкие, также и пленочного течения на поверхности всех капилляров. В этой же работе показана хорошая применимость двухкапиллярной модели для расчета скорости испарения воды из бипористой керамической пластины с размерами пор  $r_1 = 1,5 \cdot 10^{-4}$  см и  $r_2 = 10^{-5}$  см.

## 8 | НЕСТАЦИОНАРНЫЙ МАССОПЕРЕНОС. ИСПАРЕНИЕ, СУШКА

В предыдущих главах с целью выяснения механизмов массопереноса в пористых телах с участием пленок и конденсата рассматривались преимущественно стационарные процессы. На практике мы имеем, как правило, дело с нестационарными процессами, в связи с чем возникают задачи прогноза и расчета кинетики массообмена. За исключением очень быстрых, взрывных процессов в теории тепло- и массообмена обычно используется квазистационарный подход. В пористых телах этот подход применим, поскольку тонкие поры представляют значительное гидродинамическое сопротивление. Вследствие этого перенос осуществляется с малыми, по сравнению с массообменом в трубах и открытых потоках, скоростями, что позволяет в каждый момент времени рассчитывать скорость массообмена как в стационарном процессе при данном мгновенном распределении массосодержания и температуры. Такой подход значительно упрощает расчеты и позволяет воспользоваться для мгновенных скоростей тепло- и массообмена уже обсуждавшимися выше стационарными решениями. Этот подход и будет использован здесь для описания процессов испарения из пористых тел и процессов сушки. Необходимо однако помнить, что квазистационарное приближение применимо лишь в тех случаях, когда скорости массообмена не очень велики.

### 8.1. Испарение растворов электролита

Расчеты скоростей испарения влаги из пористых тел основываются обычно на физических характеристиках чистой воды: ее давлении пара, плотности и вязкости. В технических и природ-

ных пористых телах находящаяся в порах влага представляет собою раствор сложного состава. При испарении происходит концентрирование раствора, в ряде случаев сопровождающееся выпадением кристаллов, что влияет на кинетику.

При стационарном испарении раствора с поверхности заполненного жидкостью пористого тела расчеты распределения концентрации раствора  $C(x)$  по глубине строя ведутся на основе уравнения конвективной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8.1)$$

( $D$  — коэффициент диффузии растворенного вещества в пористом теле). Задание постоянства скорости испарения и соответствующей скорости подпитки  $v = \text{const}$  не означает в данном случае, что процесс является стационарным: распределение концентрации непрерывно меняется во времени  $t$ .

Решение уравнения (8.1) для концентрации в поверхностном слое  $C^*$  при граничных условиях  $C(x, 0) = C_0$ ;  $C(\infty, t) = C_0$  и при условии сохранения массы нелетучего компонента в объеме пористого тела имеет вид [219]:

$$(C^*/C_0) = 2 + (v^2 t / D). \quad (8.2)$$

Это уравнение справедливо во всем интервале значений  $t$  за исключением начального периода  $t_0$ , в течение которого значения  $C^*$  растут до  $2C_0$ . Затем концентрация линейно нарастает во времени до тех пор, пока значения  $C^*$  не превысят концентрацию насыщенного раствора и не начнется выпадение кристаллов.

Распределение концентрации по глубине и во времени (при  $t > t_0$ ) дается следующим уравнением:

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = 1 + \left( 1 + \frac{v^2 t}{D} - \frac{vx}{D} \right) \exp(-vx/D). \quad (8.3)$$

При  $x=0$  оно переходит в выражение (8.2), при  $x \rightarrow \infty$   $C \rightarrow C_0$ . Концентрация раствора в порах и на поверхности растет тем значительнее, чем выше скорость испарения и чем меньше коэффициент диффузии.

Полученные решения экспериментально проверены в опытах с водонасыщенным кварцевым песком (0,2—0,5 мм) и радиоактивной меткой электролита  $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$  [219]. Вследствие очень низкой концентрации метки и малых скоростей испарения ( $v < 2 \cdot 10^{-5}$  см/с) концентрирование раствора на поверхности песка можно было наблюдать длительно. По наклону линейного графика  $(C^*/C_0)t$  было определено значение  $D = 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, близкое к табличному значению коэффициента молекулярной диффузии для данного электролита.

Если испарение идет из ненасыщенного влагой пористого тела, то значения  $D$  снижаются, что связано с переходом от диффузии в порах к диффузии в тонких пленках на поверхности

частиц песка, разъединяющих капиллярную влагу. Так, при влажности песка менее 8% значения  $D$  уменьшаются на порядок.

Задачи нестационарного испарения растворов из капилляров в условиях непрерывного смещения поверхности испарения решались П. П. Золотаревым [220]. Применительно к растворам электролита (нелетучий компонент) и малым скоростям испарения, что и имеет место в тонких капиллярах, концентрация раствора у отступающего мениска должна, согласно теории, оставаться постоянной и равной

$$C_m/C_0 = 1 + (\alpha L/D)^{1/2}, \quad (8.4)$$

где  $\alpha$  — коэффициент испарения, связывающий положение мениска в капилляре  $L$  и время  $t$  от начала испарения:  $\alpha = L^2/4t$ . Значение коэффициента  $\alpha$  не зависит от времени и определяется только внешними условиями:

$$\alpha = v_m p_s D_0 (\varphi_m - \varphi_0) / 2RT \quad (8.5)$$

где  $D_0$  — коэффициент диффузии пара через газ;  $\varphi_m = p_m/p_s$  — давление пара над мениском и  $\varphi_0 = p_0/p_s$  — давление пара в окружающей среде.

В ходе испарения из капилляра скорость испарения  $v = \alpha/2L$  непрерывно снижается из-за увеличения расстояния  $L$  между мениском и устьем капилляра. Как показал Золотарев, между скоростью концентрирования растворенного вещества и его диффузионным отводом в глубь капилляра устанавливается динамическое равновесие, что приводит к постоянству концентрации у мениска.

Этот вывод теории проверен в экспериментах [221] с капиллярами радиусом от 1 до 20 мкм, из которых испаряли растворы KCl различной концентрации: от  $10^{-2}$  моль/л до  $C_0 = 3,2$  моль/л, что близко к концентрации насыщенного раствора  $C_n = 3,57$  моль/л. Измерения проводили при постоянных значениях  $\varphi_0$  (0,75; 0,85 или 0,94) в камере длительного термостатирования с питанием системы терморегулирования от аккумуляторов [150]. Это позволяло вести непрерывные измерения скоростей испарения в течение нескольких суток. Смещение  $L(t)$  менисков в горизонтально размещенных сериях капилляров измерялось компаратором с точностью до 1 мкм.

На рис. 8.1 представлены некоторые из полученных зависимостей  $L^2$  от  $t$ , которые при постоянстве условий испарения должны быть линейными, следуя теоретической зависимости (6.26) или  $L^2 = 4\alpha t$ . Как видно из графиков, они действительно являются линейными, как для воды (кривая 1), так и для концентрированного раствора (кривая 2). Для воды значения  $\alpha$ , найденные по наклону графиков  $L^2(t)$ , точно совпадают с теоретическими по уравнению (8.5), с использованием известных для воды значений  $v_m = 18$  см<sup>3</sup>/моль;  $D = 0,257$  см<sup>2</sup>/с и  $\varphi_m = 1$ . Практически не отличалась от воды и скорость испарения раствора низкой концентрации  $C_0 = 10^{-2}$  моль/л.

Иначе обстоит дело в случае более концентрированных растворов. Хотя зависимости  $L^2(t)$  и остаются линейными, ско-

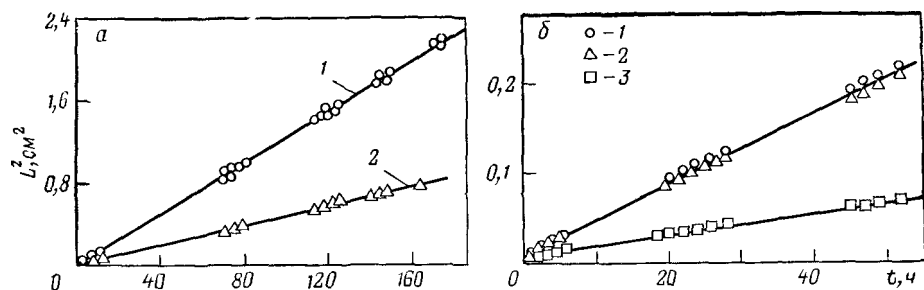


Рис. 8.1. Сравнение скоростей испарения воды и водных растворов KCl из капилляров:

$r=20$  мкм;  $T=300$  К; а —  $\phi_0=0,75$ ; 1 — вода; 2 — раствор KCl ( $C_0=3,2$  М); б —  $\phi_0=0,94$ ; 1 — вода; 2, 3 — растворы KCl,  $C_0=10^{-2}$  М (2) и 1 М (3)

рость испарения падает, что связано с уменьшением давления пара над мениском. Значения  $\phi_m$ , рассчитанные по уравнению (8.5), снижаются до 0,84—0,96 — в зависимости от скорости испарения и концентрации исходного раствора  $C_0$ . Линейность зависимостей  $L^2(t)$  подтверждает постоянство значений  $\phi_m$  и правильность уравнения (8.4). При  $\phi_0=0,85$  и 0,94, когда скорости испарения были невелики, отличие концентрации  $C_m$ , рассчитанной по табличным значениям снижения давления над раствором KCl, от экспериментально найденной концентрации  $C_m$  не превышало 15%. Большее расхождение имеет место при более высокой скорости испарения при  $\phi_0=0,75$ , когда приближение (8.4) становится неприменимым и нужно пользоваться более сложными выражениями для  $C_m$  [220].

Таким образом, теория испарения растворов электролита хорошо подтверждается экспериментально. Испарение бинарных жидких смесей с летучими компонентами было рассмотрено в разд. 6.4.

При испарении из капилляров концентрированных растворов КОН и  $K_2CO_3$  в атмосферу недосыщенного пара наблюдается выползание соли на наружную поверхность капилляра, что обнаруживается по появлению здесь кристаллов. Этот эффект связан с течением смачивающих пленок по поверхности капилляра, выносящих соли к устью капилляра. Такие пленки, как показали измерения их толщин на тонких металлических нитях [222], оказываются весьма устойчивыми. Их равновесная толщина при расклинивающем давлении  $P=1,6 \cdot 10^3$  Н/м² составляет для КОН 50—70 нм — на поверхности медных нитей и 30—40 нм — на поверхности нитей из никеля при  $C_0=10$ —15 моль/л. Большая толщина пленок, интенсифицирующая транспорт концентрированного раствора в капиллярах, связана, как можно предположить, с отклонением структуры концентрированных растворов от гомогенности — образованием вкраплений с различным составом. Флуктуации состава раствора нарастают при приближении к концентрации насыщения  $C_n$ .

Масштаб флуктуаций при  $C_0 \rightarrow C_n$  становится соизмеримым с толщиной пленок  $h$ . Это приводит к тому, что утончение пленки сопровождается перекрытием и перестройкой структурно-неоднородных участков. Это делает свободную энергию пленок и, следовательно, ее расклинивающее давление (см. гл. 1) зависящими от  $h$ . Аналогичные эффекты обнаруживаются и в тонких, порядка 10 нм, прослойках концентрированных растворов (3 М  $MgCl_2$ , 5 М  $CaCl_2$ ) между твердыми поверхностями [223].

Процесс выпадения кристаллов в устье капилляров при испарении водных растворов бихромата калия наблюдался визуально в работе [224]. Выпадающие кристаллы сужали сечение канала капилляра, что уменьшало скорость испарения. Однако при этом, в соответствии с (8.4), должна уменьшаться концентрация соли  $C_m$  вблизи мениска. Значение  $C_m$  может стать меньше  $C_n$ , что приведет к частичному растворению образовавшегося кристалла. Уменьшение объема кристалла снова увеличит скорость испарения, что приведет к росту  $C_m$  и при достижении значений  $C_n$  — снова к росту объема кристалла. Таким образом, переход к стационарному состоянию системы может идти в режиме осцилляций объема кристалла.

Теория этого явления развита в работе [225]. Полученные решения позволяют определить пути управления кинетикой кристаллизации растворов при испарении из пористых тел. Для подавления кристаллообразования необходимо уменьшать скорость испарения или длину капилляров  $L$ , облегчая тем самым диффузионный отвод накапливающейся у мениска соли. Опасность выпадения кристаллов снижается также и при уменьшении концентрации порового раствора. Условие выпадения кристаллов приближенно может быть записано в виде

$$v_0 \leq (D/L) \ln (C_n/C_0). \quad (8.6)$$

Оно определяет величину скорости испарения  $v_0$ , превышение которой может вызвать образование кристаллов в устье капилляров.

## 8.2. Испарение растворов полимера

Теория испарения растворов из капилляров, рассмотренная в предыдущем разделе, не учитывает влияния пленочного течения. Испарение из пленок может существенным образом изменить распределение растворенных веществ при испарении и изменить концентрацию  $C_m$  вблизи мениска. Этот эффект не был обнаружен в опытах с растворами электролита по той причине, что в случае концентрированных растворов толщина пленок мала. В случае растворов низкой концентрации их влияние на испарение практически не проявляется (см. рис. 8.1, б), нет поэтому и заметного влияния пленок на перераспределение концентрации раствора. Исключение составляют эксперименты с радиоактивной меткой [219]. Здесь отчетливо наблюдается вынос

радиоактивной метки пленочным потоком на поверхность песка низкой влажности при испарении из него раствора. В отсутствие пленочного переноса, если бы происходил перенос только в фазе пара, метка должна была бы концентрироваться под фронтом отступающих менисков, т. е. в глубине образца. На самом же деле вся нелетучая метка собирается в ходе испарения на поверхности и, следовательно, доставляется сюда потоком жидкости. В разд. 8.5 будут подробнее обсуждены результаты применения метода радиоактивного индикатора для анализа механизма процессов внутреннего массообмена при испарении и сушке.

Влияние пленочного переноса на испарение растворов должно проявляться тем заметнее, чем больше толщина пленок. Устойчивые смачивающие пленки толщиной порядка 1 мкм образуют, как известно [26], растворы полимеров. Большая толщина этих пленок связана с образованием толстых адсорбционных слоев полимера на обеих поверхностях пленки и проявлением их стерического отталкивания.

Экспериментально изучалось испарение из стеклянных капилляров радиусами от 2,5 до 120 мкм растворов полидиметилсилоксана (ПМС) с молекулярной массой 500—5000 в этаноле [226]. Для этого использовалась методика, описанная в разд. 8.1. Если бы скорость испарения контролировалась только диффузией паров спирта (ПМС нелетуч), то зависимость  $L^2$  от  $t$  должна была бы следовать линейному уравнению

$$\Delta L^2 = L^2 - L_0^2 = 2\mu D_c t (p_m - p_0) / \rho (1 - C) RT = 4\alpha t, \quad (8.7)$$

где  $\mu = 46$  — молекулярная масса растворителя,  $\rho$  — его плотность;  $L_0$  — начальное положение мениска раствора в капилляре, отвечающее  $t = 0$ .

Так как смещение мениска обусловлено только испарением спирта, в знаменателе стоит безразмерная массовая концентрация растворителя  $(1 - C)$ , г/г. Здесь  $C$  — обозначает соответствующую массовую долю полимера. В растворах низкой концентрации этой поправкой можно было пренебречь.

На рис. 8.2 приведены результаты, полученные при испарении спирта и растворов в сухой воздух при атмосферном давлении ( $p_0 = 0$ ). При испарении спирта (кривые 1) зависимости  $\Delta L(t)$  оставались на всем протяжении испарения линейными и проходили через начало координат. Влияние пленочного течения спирта не проявляется в связи с  $p_0/p_s = 0$ . Рассчитанные из уравнения (8.7) при  $C = 0$  и  $p_m/p_s$  значения коэффициентов диффузии спирта через воздух  $D_c$  практически совпадают с табличными.

Скорость испарения растворов много ниже скорости испарения растворителя. При этом графики  $\Delta L^2(t)$  состоят из двух линейных участков. Переход к замедленной скорости испарения происходит при некотором значении  $L = L_p$ .

Прежде чем перейти к обсуждению результатов опытов с растворами ПМС, рассмотрим данные относительно толщин твердых полимерных пленок, остающихся на поверхности ка-

пилляров после окончания испарения. Сам этот экспериментальный факт говорит о том, что при испарении за отступающим мениском остается достаточно толстая пленка раствора. Толщина пленок измерялась в нескольких местах по длине капилляра с помощью микроскопа МБИ-6. Вначале капилляр просматривался сбоку в проходящем свете и проводилась оценка равномерности покрытия его поверхности пленкой по длине. Затем с целью более точного измерения толщины пленки капилляр обламывали, и измеряли с помощью окуляр-микрометра его диаметр и толщину пленки в нескольких срезах. Измерения показали, что толщина  $h$  затвердевшей пленки полимера практически постоянна по длине капилляра и зависит только от его радиуса. Полученная экспериментально зависимость  $h$  от диаметра капилляра представлена на рис. 8.3. С понижением капиллярного давления мениска  $P_k = 2\sigma/r$  толщина пленки  $h$ , как видно из графика, растет ( $\sigma$  — поверхностное натяжение раствора).

Постоянство толщины пленки по длине капилляра показывает, что значения  $h$  не зависят от скорости отступления мениска при испарении. Это возможно при условии, что в контакте с мениском формируется равновесная смачивающая пленка, толщина которой определяется условием равенства давления жидкости в формируемой пленке и под мениском:  $\Pi(h^*) = \sigma/(r-h^*)$ . Здесь  $\Pi$  — расклинивающее давление плоской пленки и  $h^*$  — толщина остающейся за отступающим мениском жидкой пленки раствора.

Заметим, что при значительно более быстром движении мениска, например, когда раствор выдавливался из капилляра газом, на поверхности возникали волнистые неравновесные пленки, как это наблюдалось также и в других экспериментах с вязкими жидкостями [227]. Вязкость исследованного раствора полимера при  $C = 0,47$  составляла  $\approx 1,5 \cdot 10^{-2}$  Па·с при 25 °С. Такие же волнистые пленки образуются иногда в условиях

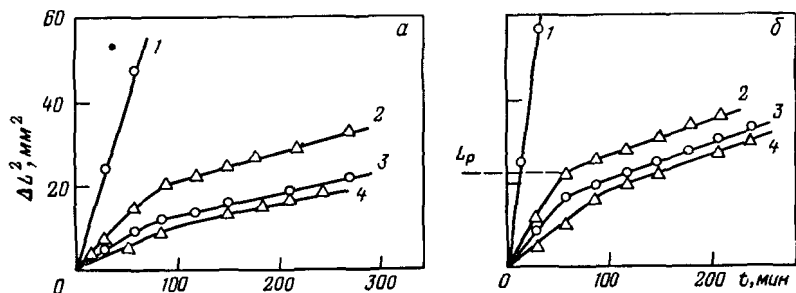
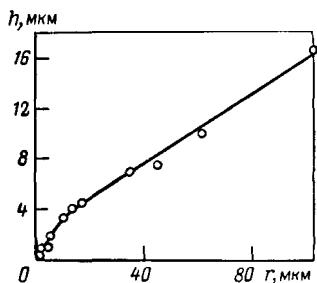


Рис. 8.2. Кинетика испарения спирта (1) и растворов ПМС (2—4) из капилляров различных радиусов:

( $C_0$ )<sub>ПМС</sub> = 0,47% (масс.); а — при 45 °С;  $r$  (мкм) = 2,5 (1, 2); 13 (3); 120 (4);

б — при 60 °С;  $r$  (мкм) = 2,5 (1, 2); 10 (3); 120 (4)

Рис. 8.3. Зависимость толщины сухой пленки полимера  $h$  на поверхности стеклянных капилляров от их радиуса



больших скоростей испарения, отвечающих высокой температуре и малым значениям  $L$ , т. е. вблизи устья капилляра.

Вернемся теперь к обсуждению скоростей испарения растворов (см. рис. 8.2, кривые 2—4). Здесь становится неприменимым уравнение (8.7), так как испарение идет не только с поверхности мениска, но также и с поверхности остающейся за ним пленки. Так как изотермы  $\Pi(h_*)$  смачивающих пленок точно неизвестны (данные на рис. 8.3 относятся к «сухой» пленке и  $h < h_*$ ), провести количественные расчеты пленочного течения пока не представляется возможным. Ограничимся в связи с этим качественным обсуждением полученных данных.

Рассмотрим два этапа испарения раствора, отличающихся наклоном графиков. На начальном, первом этапе значения  $\alpha$ , характеризующие интенсивность испарения, выше, чем на втором, и растут с уменьшением радиуса капилляра. Это можно объяснить прежде всего влиянием адсорбции полимера на стенках капилляра. Чем меньше его радиус, тем заметнее понижается в результате адсорбции начальная концентрация раствора  $C$  в капилляре. Соответственно должно снижаться, как следует из (8.4), значение  $C_m$  и расти давление пара над мениском  $p_m$ , что увеличивает скорость испарения. Кроме того, интенсификация испарения из более тонких капилляров объясняется влиянием пленочного переноса.

Однако даже в самых тонких капиллярах скорость испарения чистого растворителя была значительно выше скорости испарения раствора полимера. Это означает, что концентрация раствора в капилляре и после адсорбции оставалась все еще достаточно высокой, в результате чего значения  $p_m$  были ниже значений  $p_s$  для спирта.

Второй этап испарения растворов полимера при  $L > L_p$  (см. рис. 8.2) характеризуется более низкими значениями  $\alpha$ , практически не зависящими (в отличие от первого периода) от радиуса капилляров.

Заметим, что для растворов низкомолекулярных веществ, в согласии с теорией, перехода ко второму этапу вообще не наблюдалось (см. рис. 8.1). Графики  $L^2(t)$  при испарении растворов электролитов не меняли наклона на протяжении всего опыта. Изменение наклона графиков  $\Delta L^2(t)$  при  $L > L_p$  для растворов полимеров связано, как можно предположить, с влиянием застудневания, начинающегося при повышении концентрации раствора вблизи мениска до некоторого критического

значения  $C_{тр}$ . Можно ожидать, что значение  $C_{тр}$  близки к 0,75—0,80, так как достижение этой концентрации сопровождается резким ростом вязкости раствора (примерно на порядок). Структурирование раствора вблизи мениска приводит к снижению значений коэффициента диффузии полимера через раствор  $D$  в уравнении (8.4) и затруднению диффузионного отвода накапливающегося у испаряющего мениска полимера в глубь капилляра. При испарении растворов ПМС различной концентрации из широких капилляров ( $r \approx 1 \div 2$  мм) было также обнаружено резкое снижение скорости испарения при  $C_0 \geq 0,75 \div 0,80$ .

В этих условиях устанавливается более высокое, но также постоянное значение  $C_{рт} > C_m$ , отвечающее новым условиям баланса массы на мениске. Это значение определяется уже не радиусом капилляра, а природой раствора: характером межмолекулярных связей, молекулярно-массовым распределением. Как видно из рис. 8.2, наклон второго участка графиков практически одинаков для капилляров разных радиусов.

В тонких капиллярах (где толщина жидкой пленки  $h^*$ , соизмерима с  $r$ ) вследствие адсорбции части полимера на стенках начальная концентрация раствора ниже 0,47. Поэтому для перехода раствора вблизи мениска в структурированное состояние здесь требуется испарить относительно большее количество растворителя. Действительно, как видно из рис. 8.2, значения  $L_p$  закономерно снижаются при увеличении радиуса капилляра. Величины  $L_p$  зависят также и от температуры. Понижение температуры ускоряет переход раствора вблизи мениска в структурированное состояние как в связи с падением значений  $D$  и ухудшением условий диффузионного отвода полимера, так и в связи с повышением вероятности образования межмолекулярных связей.

Графики  $\Delta L^2(t)$  для широких капилляров (при  $r \gg h^*$ ), где влияние адсорбции перестает сказываться, практически совпадают. Переход ко второму этапу испарения не связан здесь с влиянием адсорбции полимера и наличием пленок на поверхности капилляров.

Таким образом, испарение растворов полимера осложняется структурообразованием, что приводит к более резкому снижению скоростей испарения, чем в случае растворов низкомолекулярных веществ. Толщина нанесенной полимерной пленки определяется капиллярным давлением мениска и снижается при уменьшении радиуса капилляров. В пористых телах, где размеры пор переменны, толщина пленки должна быть больше в более широкой части пор, что может привести к сужению распределения их по размерам. Образование пленок полимера при испарении может быть использовано для модификации поверхности пористых тел, а также для создания прочных композиционных структур при полимеризации раствора в ходе удаления растворителя в точках контакта частиц дисперсного материала.

Для развития количественной теории испарения растворов полимеров, адсорбирующихся на поверхности пор, необходимо получение изотерм расклинивающего давления смачивающих пленок растворов различной концентрации.

### 8.3. Влияние ПАВ на испарение воды из пористых тел

Поверхностно-активные вещества часто применяются в качестве депрессоров испарения с открытой поверхности [228]. Монослой ПАВ образует на поверхности воды барьер, который должен преодолеваться молекулами при переходе из жидкости в фазу пара. Эффект является кинетическим и сводится к понижению при испарении давления пара  $\Delta p$  над покрытой адсорбционным слоем ПАВ поверхности воды. В состоянии равновесия давление пара равно давлению насыщенного пара над раствором. При низкой концентрации молекул ПАВ в объеме воды это давление не отличается от  $p_s$  чистой воды.

В соответствии с теорией Герца — Кнудсена скачок давления пара при скорости испарения с поверхности  $v$  (см/с) равен

$$\Delta p = (v\rho/\alpha_0)(2\pi RT/\mu)^{1/2} \quad (8.8)$$

( $\alpha_0$  — коэффициент конденсации). Его величина зависит от высоты потенциального барьера  $\epsilon$ :  $\alpha_0 \simeq \exp(-\epsilon/kT)$ . Для воды при нормальных условиях  $\alpha_0 = 0,04 \div 0,05$ , что отвечает  $\epsilon$  около  $3kT$ . Это близко к энергии межмолекулярной водородной связи в воде. Повышение температуры приводит к небольшому росту значений  $\alpha_0$ . Для растворов электролита характерно повышение  $\alpha_0$  тем большее, чем сильнее действие иона на структуру воды. Так, при концентрации КОН 40% (масс.)  $\alpha_0$  повышается до 0,2, а для CsCl 60% (масс.) — до 0,11 [229].

Для воды при  $v \leq 10^{-5}$  см/с значения  $\Delta p = p_s - p_0$  малы и скорость испарения  $v$  определяется только диффузией пара в окружающую среду. Давление пара над поверхностью жидкости  $p_0$  равно давлению насыщенного пара  $p_s$ . Поэтому влияние коэффициента конденсации на массоперенос в пористых телах, где значения  $v$  малы, обычно не ощущается. Оно может проявляться, например, на начальных стадиях испарения в вакуум. Большую роль однако может играть в этом случае понижение температуры испаряющей поверхности.

При наличии адсорбционных слоев ПАВ на поверхности резко, на несколько порядков, снижается коэффициент конденсации. Поэтому при тех же условиях испарения, что и в случае чистой воды, скачок давления пара  $\Delta p$  становится значительным, и испарение идет не в диффузионном, а в кинетическом режиме. Скорость испарения  $v$  становится зависящей прежде всего от величины коэффициента  $\alpha_0$ . Так, для насыщенного монослоя цетилового спирта значение  $\alpha_0$  составляет  $3,5 \cdot 10^{-5}$  [230].

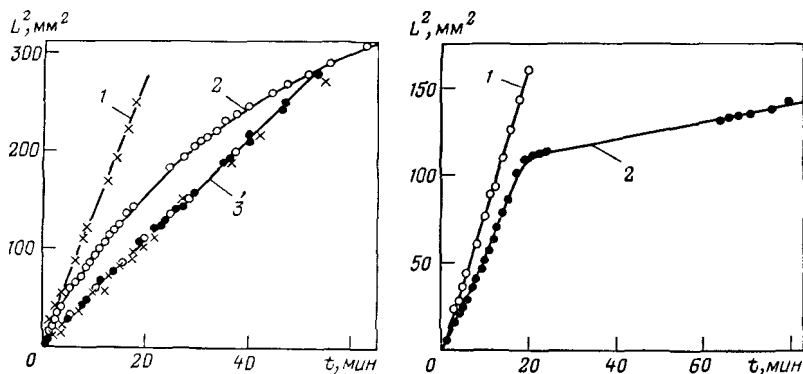


Рис. 8.4. Кинетика испарения  $L^2(t)$  воды и водных растворов синтамида-5 из капилляра:

1 — вода;  $p/p_s=0$ ,  $r=8,2$  мкм; 2 — раствор синтамида-5 ( $C=0,25\%$ ),  $p/p_s=0$ ,  $r=8,2$  мкм; 3 — вода и растворы синтамида;  $C(\%)=0,05$ ;  $0,1$  и  $0,25$ ;  $p/p_s=0,54$ ;  $r=7,4$  мкм

Рис. 8.5. Кинетика испарения  $L^2(t)$  воды (1) и воды с добавкой цетилового спирта (2) из капилляра:

$r=7,6$  мкм;  $p_0/p_s=0,48$

Для исследования влияния ПАВ были поставлены эксперименты с использованием кварцевых капилляров радиусом  $10—20$  мкм [231].

На рис. 8.4 приведены полученные результаты для испарения чистой воды (кривая 1) и  $0,25\%$ -го раствора неионогенного ПАВ — синтамида-5 (кривая 2) из капилляров строго одинакового диаметра  $d=16,4$  мкм. Капилляры с водой и раствором ПАВ помещались в вакуумной камере (см. рис. 7.7) рядом на одной подставке. Кривые 1 и 2 относятся к испарению в вакууме ( $p/p_s=0$ ,  $\alpha=5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с). Вначале они практически совпадают, затем в капилляре с раствором ПАВ наблюдается постепенное замедление испарения. Его можно объяснить концентрированием ПАВ у поверхности мениска.

При вдвое меньшем коэффициенте испарения ( $\alpha=2 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с), когда в камере поддерживалось относительное давление водяного пара  $p/p_s=0,54$ , различий в скорости испарения воды и водных растворов ПАВ различной концентрации уже не обнаруживается (кривая 3). По-видимому, в этом случае молекулы ПАВ успевают отводиться от поверхности мениска в глубь капилляра за счет диффузии. Аналогичные результаты были получены и для еще меньших скоростей испарения при  $p/p_s=0,915$  ( $\alpha=0,37 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) и  $p/p_s=0,95$  ( $\alpha=1,2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с), причем не только для синтамида-5, но и для ионогенного ПАВ (ЦТАБ) с концентрацией  $C=0,25$  и  $0,5\%$ .

Не обнаружено влияния синтамида-5 ( $C=0,05 \div 0,25\%$ ) и на скорости испарения из капилляров в сухой воздух, когда

значения  $\alpha$  были еще ниже и составляли всего  $3,3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. Эта серия экспериментов проводилась в термостатируемой установке с аккумуляторным питанием.

Таким образом, исследованные ПАВ тормозят испарение воды лишь при достаточно высокой скорости испарения  $\alpha \geq 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с. На практике такие скорости достигаются редко, поэтому механизм действия ПАВ, применяемых в качестве депрессоров испарения влаги из пористых тел, состоит не в уменьшении скорости испарения воды, а в гидрофобизации поверхности пор, что подтверждают выводы работ [232, 233].

Для проведения дальнейших экспериментов было выбрано нерастворимое в воде ПАВ — цетиловый спирт (ЦС), адсорбция которого на поверхности воды особенно резко снижает коэффициент конденсации [230]. Однако при этом возникли трудности с нанесением ПАВ на поверхность мениска в узких капиллярах. Вначале ЦС наносили на всю поверхность капилляров из раствора в этаноле. Для этого капилляр заполняли 0,5 ÷ ÷ 1%-м раствором, затем выдавливали раствор шприцем, оставляя на поверхности капилляра тонкую смачивающую пленку, и высушивали капилляр. После этого его наполняли водой и запаивали. За испарением начинали наблюдать, обламывая капилляр в камере по заполненной водой части, так что вначале на мениске не было ЦС.

Результаты одного из этих опытов приведены на рис. 8.5. Видно, что вначале скорости испарения из чистого и обработанного ЦС капилляра совпадают. Затем по мере заполнения поверхности мениска молекулами ЦС за счет их диффузии с поверхности капилляра скорость испарения немного снижалась. Как было показано в [230], резкое снижение коэффициента концентрации происходит после заполнения монослоя. В условиях проведенного опыта этому отвечает, как можно предположить, резкий спад скорости испарения на 20-й мин.

В дальнейшем ЦС наносили на поверхность капилляра локально. Для этой цели раствором ЦС в этаноле заполнялась лишь часть капилляра, причем границу раствора со свободной частью отмечали, нанося метку на наружную поверхность капилляра. Затем испаряли спирт из капилляра, предварительно запаянного со стороны свободной от раствора части. Таким образом, на внутренней поверхности капилляра создавали участок, покрытый ЦС.

После этого заполняли капилляр чистой водой и следили за испарением ее со стороны капилляра, не заполнявшейся раствором. Как видно из рис. 8.6, до тех пор, пока мениск не подходил к покрытому ЦС участку, скорость испарения из капилляров (кривые 1—3) была равна скорости испарения воды из контрольного, не обработанного ЦС капилляра (кривая 4). В момент достижения отступающим мениском участка, покрытого ЦС, испарение резко тормозилось вследствие перехода ЦС с поверхности капилляра на поверхность мениска. Видно, что

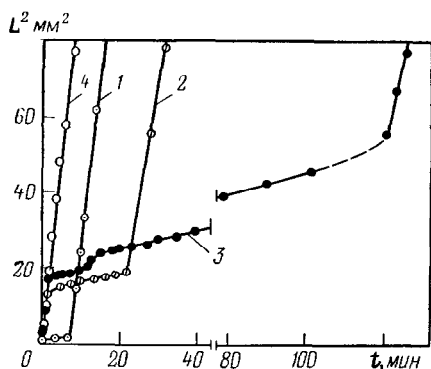


Рис. 8.6. Кинетика испарения  $L^2(t)$  воды из капилляров с локально нанесенным слоем цетилового спирта (1—3) и из чистого капилляра (4).

Расстояние слоя ЦС от устья капилляра  $z$  (мм) = 0,8 (1); 4,23 (2); 6,14 (3)

торможение испарения действительно наступало при расстоянии от мениска до устья  $L = z$ .

Отличие результатов состоит в том, что в первом случае (см. рис. 8.5) концентрация ЦС формировалась лишь после прохождения мениском достаточно большого расстояния. Во втором случае (см. рис. 8.6) ЦС после высушивания этанола локально осаждался на поверхности капилляра в значительно большем количестве. Поэтому насыщение монослоя достигалось здесь быстро, при контакте мениска со слоем ЦС, осажденным на поверхности капилляра.

Интересно, что после прохождения мениском покрытого ЦС участка восстанавливается начальная скорость испарения, отвечающая скорости испарения чистой воды (см. рис. 8.6). Это значит, что мениск освобождается от ПАВ за счет обратной диффузии молекул ЦС на чистую поверхность капилляра. Резкий переход к начальной скорости испарения свидетельствует о быстром нарушении плотного монослоя ЦС. Не исключено, что ПАВ «стягиваются» с мениска пленкой жидкости, остающейся за отстающим мениском.

Эффективное торможение испарения связано с резким снижением коэффициента испарения  $\alpha_0$  монослоем ЦС. По уравнению (8.8) можно было найти значение  $\alpha_0$ , используя полученные значения скорости испарения и  $\Delta p = p_s - p_0$ , где  $p_0$  — давление пара в окружающей капилляр среде. Диффузионным сопротивлением течению пара в капилляре между мениском и устьем можно было пренебречь. Для различных участков графиков на рис. 8.6 значения  $\alpha_0$  составили от  $1,8 \cdot 10^{-4}$  до  $2,7 \cdot 10^{-4}$ . В другом опыте с капилляром диаметром 17,5 мкм ( $z = 4$  мм,  $p/p_s = 0,54$ ) были получены близкие значения  $\alpha_0 = 2,9 \div 3,1 \cdot 10^{-4}$ .

Полученные из наблюдений за испарением из капилляров значения  $\alpha_0$  на два порядка ниже значений  $\alpha_0$  для чистой воды ( $0,03 \div 0,04$ ), но примерно на порядок выше значений, полученных для ЦС в работах [230]. По-видимому, условия формирования слоя ПАВ на мениске, контактирующем с поверхностью кварца, также адсорбирующей ЦС, несколько отличаются от условий в случае изолированных капель.

Представляют интерес дальнейшие исследования испарения растворов ПАВ из еще более тонких капилляров с тем, чтобы проследить за влиянием ПАВ на пленочное течение по их по-

верхности. Если ПАВ гидрофобизуют поверхность капилляров, следует ожидать уменьшения скорости испарения в связи с устранением пленочного переноса. Если же ПАВ стабилизирует смачивающие пленки, улучшая смачивание, то скорости испарения могут возрастать. В этом состоит возможность управления процессами внутреннего массообмена путем введения добавок ПАВ. В технологии сушки влияние ПАВ проявляется главным образом через изменение структуры и реологических свойств пористых тел за счет изменения сил, действующих между частицами. Более подробно процессы структурообразования будут рассмотрены в следующей главе.

#### 8.4. Испарение в поле коронного разряда

В разд. 5.1 и 6.2 было рассмотрено влияние неоднородного электрического поля на диффузию пара и пленочное течение. При дальнейшем повышении напряженности электрического поля возникает коронный разряд, что меняет механизм испарения из капилляров [234] и интенсифицирует сушку пористых тел [235]. Схема измерений была прежней (см. рис. 5.4) за исключением того, что на электроды подавалась более высокая разность потенциалов, до  $5 \cdot 10^6$  В/м, и электроды ориентировались по-разному относительно капилляра.

Действие поля коронного разряда (ПКР) приводит к значительно большему ускорению испарения по сравнению с неоднородным электрическим полем (см. рис. 6.9). Это ускорение нельзя объяснить просто дальнейшим повышением напряженности  $E$  и градиента  $\nabla E$  электрического поля, так как скорость испарения растет быстрее, чем растут значения  $\nabla E$ , определяющие, согласно уравнению (6.21), скорость диффузии пара. Повышение скорости испарения при относительной влажности воздуха в окружающей среде  $\varphi_0 \leq 0,75$  (когда влияние пленочного течения мало) связано с конвективным действием ПКР и снижением  $\varphi$  непосредственно вблизи устья капилляров. За этот счет скорость испарения повышалась в 1,2 раза при  $\varphi_0 = 0,34$  и в 1,6 раза — при  $\varphi_0 = 0,75$ . Над устьем капилляров значения  $\varphi$  составляли соответственно 0,21 вместо  $\varphi_0 = 0,34$  и  $\varphi = 0,6$  вместо  $\varphi_0 = 0,75$ .

При более высокой влажности воздуха ( $\varphi_0 \geq 0,8$ ) характер влияния ПКР меняется качественно. Скорость удаления воды из капилляра меняется во времени не монотонно. Для опыта, результаты которого приведены на рис. 8.7, испарение идет вначале (кривая 1, участок а), следуя теории, учитывающей диффузию пара и пленочное течение. Для сравнения кривой 2 показан ход испарения в тех же условиях, но в отсутствие ПКР. Однако через 3,5 ч смещение мениска в ПКР резко ускорялось (кривая 1, участок б). Одновременно в микроскоп катетометра, с помощью которого ведется измерение смещения мениска  $L(t)$ , наблюдается образование перед мениском участков конденсата длиной 0,1—0,3 мм (как это показано внизу на рис. 8.7). При

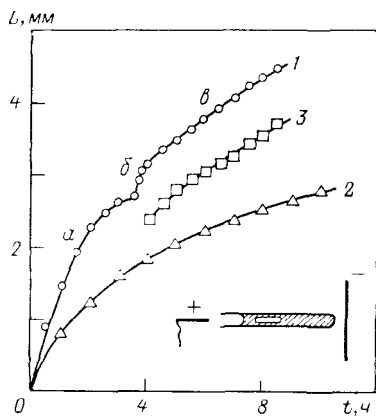


Рис. 8.7. Смещение мениска основного столбика воды  $L$  во времени  $t$  при испарении во влажный воздух в поле коронного разряда (1) и в отсутствие поля (2):  $\varphi_0=0,8$  (1);  $r=3,2$  мкм;  $T=297,4$  К;  $E=2,7 \cdot 10^6$  В/м;  $\nabla E=1,2 \cdot 10^9$  В/м<sup>2</sup>; см. также пояснения в тексте

$L < 4$  мм конденсат образуется преимущественно вблизи устья капилляра. Если же мениск успел отступить на большее расстояние  $L$ , то конденсат образуется не далее, чем в 3—4 мм от отступающего мениска. Расстояние от устья до участка испарения

уменьшается на величину длины столбика конденсата и захваченного пузырька воздуха, что и объясняет эффект резкого ускорения испарения. Скорость смещения основного мениска  $dL/dt$  при этом поддерживается примерно постоянной (кривая 1, участок  $\delta$ ), несмотря на увеличение расстояния между мениском и устьем. Это связано с тем, что массообмен между основной жидкостью и столбиком конденсата осуществляется не в фазе пара, а по смачивающей пленке. При этом длина столбика конденсата непрерывно растет (кривая 3 на рис. 8.7), а пузырек воздуха смещается в глубь капилляра. Аналогичные эффекты имеют место не только для воды, но также для этиленгликоля и бутанола. В то же время эффект отсутствует для неполярного бензола.

Образование конденсата и своеобразное «дробление» жидкости в канале капилляра вызваны действием на смачивающие пленки вблизи отступающего мениска пондеромоторной силы  $f$ , пропорциональной  $\nabla(E^2)$  в соответствии с уравнением (5.8). Вытягивание пленки полем приводит к ее постепенному утолщению и затем к смыканию с образованием столбика конденсата. То, что этот эффект связан с пленочным течением, подтверждают измерения, выполненные с водными растворами  $10^{-2}$  моль/л KCl. При такой концентрации электролита толщина пленок резко снижается, что не позволяет заметным образом проявиться действию поля на пленки. В этом случае ПКР только ускоряет, в силу рассмотренных выше причин, диффузию пара.

Таким образом, действие ПКР позволяет повысить скорость испарения в 1,5—2 раза при  $\varphi_0 < 0,8$  за счет понижения  $\phi$  над устьем капилляров. При  $\varphi_0 > 0,8$  скорость испарения воды возрастает уже в 3—5 раз за счет интенсификации пленочного течения и формирования участков конденсата за отступающим мениском.

Применение ПКР позволило значительно ускорить сушку льняной нити и уменьшить затраты энергии на удаление влаги [236].

### 8.5. Исследование механизма внутреннего массообмена методом радиоактивного индикатора

Испарение приводит к повышению концентрации нелетучего компонента раствора на участке испарения. Это позволяет по изменению концентрации раствора проследить за тем, где и с какой интенсивностью происходит испарение внутри пористых тел. Для того чтобы введение нелетучей метки не могло изменить ни капиллярное давление, ни толщину смачивающих пленок, необходимо использовать ее в очень низкой концентрации. В то же время изменение концентрации должно регистрироваться с хорошей точностью. Этим противоречивым требованиям удовлетворяют радиоактивные индикаторы [24]. Массовая концентрация метки в растворе не превышает  $10^{-5}$  г/г, а высокая удельная активность раствора (для  $\text{N}_2^{35}\text{SO}_4$  —  $5 \div 10$  мк кюри/л) обеспечивает точность измерения концентрации в несколько процентов.

Рис. 8.8 в качестве примера применения радиоактивной ионной метки ( $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ ) демонстрирует изменения ее распределения по глубине слоя мелкозернистого песка (с размером зерен менее 0,17 мм) в ходе испарения воды. Вначале песок, заполнявший пробирку высотой  $H=12$  см и диаметром 1,2 см, был полностью насыщен раствором и помещен в камеру, где поддерживалась постоянная влажность воздуха  $\varphi_0$  и температура  $26 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Периодически проводилось взвешивание образцов и измерение удельной активности поверхности с помощью торцевого счетчика МСТ-17 и радиометра Б-2. В каждую серию входило по 3—4 одинаковых образца. На разных стадиях процессов они подвергались послойной разборке (через 2—5 мм в верхних слоях и через 10—20 мм — в нижних), причем для каждого слоя определялась влажность и концентрация индикатора в поровой влаге по методике, описанной в работе [237].

По результатам измерений строились графики относительной интенсивности испарения  $i/i_0$  и активности поверхности  $N/N_0$  в функции среднего влагосодержания  $W_c$  образца. Интенсивность испарения с поверхности воды  $i_0$  измерялась в камере при тех же условиях опыта. Скорость счета  $N_0$  измерена перед началом сушки. На рис. 8.8 показано распределение относительной влажности  $W/W_0$  ( $W_0$  — влажность, отвечающая полному насыщению образца) и концентрации индикатора  $C/C_0$  ( $C_0$  — начальная концентрация метки в поровой влаге) по высоте образца. Разборка образцов осуществлялась при различной средней влажности  $W_c$ .

Анализ полученных результатов [238] показывает, что в период постоянной скорости испарения радиоактивная метка концентрируется в относительно тонком поверхностном слое, а внутри сохнущего образца ее концентрация остается постоянной и равной  $C_0$ . Это доказывает отсутствие испарения влаги с

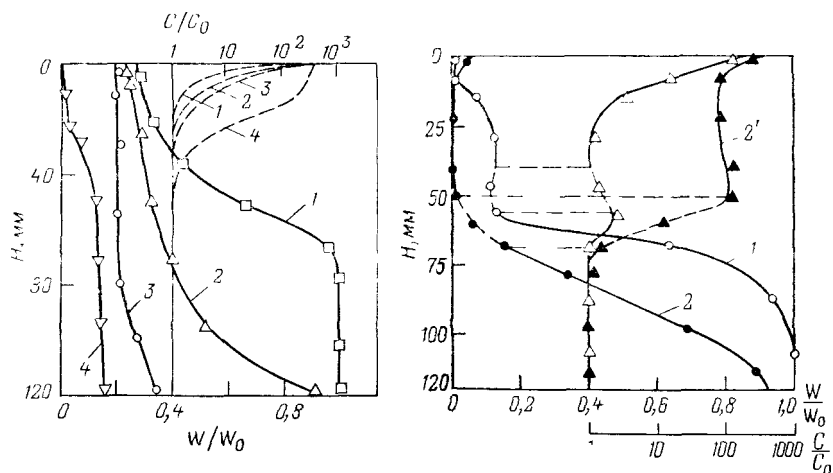


Рис. 8.8. Распределение влагосодержания  $W/W_0$  (1—4) и концентрации метки  $C/C_0$  (1'—4', пунктир) по высоте  $H$  образцов кварцевого песка:

$W_c$  (г/г) = 0,16 (1); 0,106 (2); 0,05 (3); 0,025 (4);  $\phi_0 = 0,9$

Рис. 8.9. Распределение влагосодержания  $W/W_0$  (1, 2) и концентрации метки  $C/C_0$  (1', 2') по высоте  $H$  образцов кварцевого песка.

Размер зерен 0,25—0,5 мм;  $W_c$  (г/г) = 0,1 (1, 1') и 0,062 (2, 2');  $\phi_0 = 0,5$ ;  $T = 299$  К

поверхности отступающего фронта менисков, положение которого видно из графиков  $W/W_0$ . На участке между фронтом менисков и поверхностью образца вода переносится не путем диффузии пара, а в виде жидкости. Так как влажность проводящих поверхностных слоев, как это следует из изотерм капиллярного давления  $P(W_c)$ , отвечает состоянию, когда капиллярные манжеты разъединены пленками, основным механизмом переноса является пленочное течение. Как показали опыты, этот механизм преобладает в исследованных зернистых системах типа кварцевого песка со средними размерами частиц от 1 мм до 50 мкм при  $\phi_0 = 0,2—0,95$  и температуре 20—30 °С. Это подтверждает теорию испарения влаги из одиночных капилляров и капиллярно-пористых тел, в которой учитывается пленочное течение жидкости по стенкам пор (см. гл. 7).

При  $\phi_0 = 0,5$  распределение концентрации метки в образце удовлетворительно описывается уравнением (8.3). Таким образом, испарение идет здесь с наружной поверхности образца. Его интенсивность определяется условиями внешнего массообмена, скорость которого не меняется до тех пор, пока пленочный механизм успевает подтягивать к испаряющей поверхности достаточное количество влаги. Концентрация индикатора в поверхностном слое растет в этом периоде линейно, что подтверждает постоянство пленочного потока. Это продолжается до тех пор, пока фронт менисков не опустится до конца образца, после

чего начинается обезвоживание проводящих влагу поверхностных слоев. Транспортирующая способность пленок вследствие их утончения снижается, что приводит к резкому падению интенсивности сушки. Таким образом, первая критическая точка на графиках скорости сушки отвечает переходу от пленочного переноса влаги в поверхностных слоях к диффузии пара.

Во втором периоде сушки происходит испарение влаги с поверхности отступающего фронта манжет и пленок. Пока расстояние до наружной поверхности невелико, диффузия пара внутри образца сочетается с пленочным течением. Об этом свидетельствует продолжающийся вынос метки на наружную поверхность. Затем пленочный подток влаги к поверхности прекращается, и концентрация метки здесь больше не меняется. В иссушенной зоне преобладающим механизмом переноса является диффузия пара. Ниже фронта манжет и пленок продолжается пленочное течение, так как концентрация индикатора в этих слоях остается по-прежнему равной  $C_0$ .

Таким образом, несмотря на малую влажность песка ( $W_s = 0,03 \div 0,04$  г/г) и наличие свободных от влаги пор, основным механизмом переноса остается пленочное течение. Следует отметить, что тонкие пленки жидкости переносят влагу по поверхности частиц на участках между капиллярными манжетами, так что течение не является чисто пленочным. Однако основное сопротивление течению составляют именно пленочные участки, определяющие влагопроводность таких систем. В телах с более сложной геометрией порового пространства, содержащих наряду с более широкими порами также и сеть тонких сообщающихся между собою каналов, вынос метки может происходить в основном не по пленкам, а по микропорам. Такой механизм влагопереноса при испарении отвечает рассмотренной в разд. 7.4 двухкапиллярной модели. Метка будет накапливаться в этом случае вблизи выхода на поверхность тонких капилляров.

При более высокой относительной влажности воздуха ( $\varphi_0 = 0,9$ ) события развиваются в общем по такой же схеме, что и иллюстрирует рис. 8.8. Отличие от испарения при  $\varphi_0 = 0,5$  состоит лишь в том, что влага испаряется не с наружной поверхности, а из поверхностного слоя толщиной несколько миллиметров. Это следует из того, что концентрация метки на наружной поверхности растет слабо, хотя общее количество вынесенного в поверхностный слой индикатора такое же, как и при  $\varphi_0 = 0,5$ . Резкий скачок активности при переходе ко второму периоду сушки связан с выносом на наружную поверхность пленочным потоком концентрированного раствора из слоев, где происходило испарение. Углубление зоны испарения при  $\varphi_0 = 0,9$  отмечается также для песка с размером частиц  $0,2 - 0,3$  мм. Для грубодисперсного песка ( $0,5 - 1$  мм) изменения механизма переноса при  $\varphi_0 = 0,9$  не обнаружено [239].

На рис. 8.9 приведены результаты наблюдений за испарением меченой влаги из образца, в средней части которого распо-

лагалась прослойка гидрофобизованного песка толщиной 13—15 мм. Положение гидрофобной прослойки отвечает штриховым участкам графиков. Здесь заметно повышение концентрации индикатора под гидрофобной прослойкой, в которой пленочный перенос был искусственно затруднен. Перенос через гидрофобную прослойку осуществлялся преимущественно путем диффузии пара, что приводило к сдвигу первой критической точки на кривых скорости сушки в сторону более высокой влажности по сравнению с контрольным опытом и снижало скорость обезвоживания образца. Пленочное подтягивание влаги из нижних слоев не могло происходить, в результате чего верхние слои полностью обезвоживались (кривая 2), в то время как нижние оставались переувлажненными.

#### *8.6. Удаление нелетучих жидкостей из пористых тел*

Для удаления из пористых тел нелетучих жидкостей (тяжелых масел, парафинов) используются обычно методы отсасывания через пористые фильтры. Однако значительно эффективнее это может быть сделано с помощью пористых частиц, находящихся во взвешенном состоянии [240]. Метод был практически применен Е. Н. Прозоровым для удаления парафинового связующего из технической керамики. Изделия помещались в псевдоожиженный слой тонкопористых частиц. При ударе частиц о поверхность пористого тела они успевают за время контакта капиллярно впитать часть связующего из пор керамики. В результате многих соударений происходит постепенное удаление малолетучей жидкости из пористого тела.

Для описания кинетики удаления жидкости была применена обсуждавшаяся выше (см. рис. 7.13) двухкапиллярная модель. Из рис. 8.10 видно, как происходит массообмен между поверхностью пористого тела и соударяющимися с нею тонкопористыми частицами. Удаление жидкости возможно до тех пор, пока капиллярное давление жидкости в порах частиц  $P_c = 2\sigma \cos \theta / r$  не сравняется с капиллярным (или расклинивающим) давлением оставшейся в пористом теле жидкости. Таким образом, размер пор  $r$  и лиофильность частиц дисперсии определяют нижнюю границу массосодержания в пористом теле. Однако при очень малых  $r$  уменьшается количество впитанной за время контакта жидкости из-за роста вязкого сопротивления. Поэтому на практике используются пористые частицы с размером пор около  $10^{-6}$  см.

Распределение жидкости в начальном периоде, когда тонкие поры еще целиком заполнены жидкостью, показано на рис. 8.10 сплошной кривой 1. Подлетающие сухие частицы, касаясь поверхности пленок и менисков в тонких, выходящих на поверхность и заполненных жидкостью порах, отсасывают ее за счет разности капиллярных давлений частиц  $P_c$  и  $P_0$  — давления на

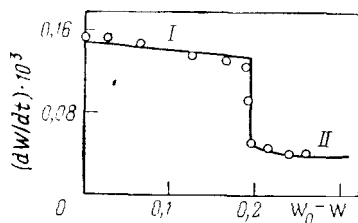
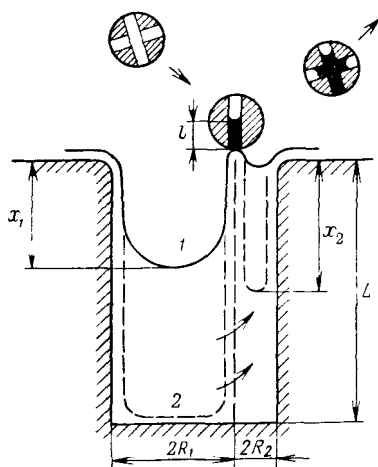


Рис. 8.11. Сравнение расчетов скорости удаления парафина из керамики во взвешенном слое пористых частиц с экспериментальными данными (точки).

Пояснения см. в тексте

Рис. 8.10. Отсасывание нелетучей жидкости взвешенными тонкопористыми частицами из модельного пористого тела.

Пояснения см. в тексте

поверхности пористого тела. Длина участка пор  $l$ , на которую пропитаются поры, составит

$$l = r \{ (P_u - P_0) t_k / 8\eta \}^{1/2}, \quad (8.9)$$

где  $t_k$  — время контакта;  $\eta$  — вязкость жидкости.

Масса жидкости, впитанной одной частицей за время контакта, составит

$$M_1 = \pi r^2 l \rho N S \omega (P_0), \quad (8.10)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости;  $N$  — число пор на единице поверхности частицы;  $S$  — площадь контакта частицы с поверхностью пористого тела.

Вероятность  $\omega$  попадания сухих участков поверхности частицы на заполненные жидкостью устья тонких капилляров равна

$$\omega(P_0) = n_u n W_s (1 - W_u), \quad (8.11)$$

где  $n_u$  — пористость частиц;  $n$  и  $W_s$  — пористость и массосодержание поверхности пористого тела;  $W_u$  — среднее массосодержание падающих частиц.

Тогда поток жидкости, уносимой частицами, может быть определен как

$$q = M_1 N_u \quad (8.12)$$

(где  $N_u$  — число частиц, подходящих в единицу времени к единице поверхности пористого тела). С другой стороны, в квазистационарном процессе этот поток должен подводиться и к поверхности пористого тела. Для двухкапиллярной модели и нелетучей жидкости этот поток складывается из пуазейлевского потока по тонким капиллярам  $q_2$  и пленочного течения  $q_1$  по

стенкам пор широких капилляров:

$$q = q_2 + q_1 = \frac{\rho R_2^2 n_2}{8\eta(L - x_1)} \left( P_0 - \frac{2\sigma}{R_1} \right) - \frac{2\rho A n_1}{3\eta R_1(L - x_1)} \ln \left( \frac{P_0 R_1}{\sigma} - 1 \right), \quad (8.13)$$

где  $x_1$  — положение менисков в широких порах;  $R_2$  и  $R_1$  — радиусы широких и узких капилляров;  $L$  — линейный размер пористого тела;  $n_2$  и  $n_1$  — доля объема, приходящаяся на широкие и тонкие поры;  $A$  — константа изотермы расклинивающего давления  $\Pi = A/h^3$ .

Приравнивая (8.12) и (8.13) и переходя от  $x_1$  и  $L$  к среднему массосодержанию пористого тела  $W' = n_2 + n_1(x_1/L)$ , получим следующее соотношение между скоростью удаления жидкости  $\partial W/\partial t$  и ее содержанием в пористом теле:

$$W_0 - W = \frac{2n_1^2 A}{3\eta R_1 L^2 (\partial W/\partial t)} \ln \left[ \frac{2R_1}{r} - \frac{\rho^2 R_1 L^2}{\alpha^2 n_2^2 \sigma} \left( \frac{\partial W}{\partial t} \right)^2 - 1 \right] + \\ + \frac{R_2^2 n_2 \sigma n_1}{8\eta R_1 L^2 (\partial W/\partial t)} \left[ \frac{2R_1}{r} - \frac{\rho^2 R_1 L^2}{\alpha^2 n_2^2 \sigma} \left( \frac{\partial W}{\partial t} \right)^2 - 1 \right], \quad (8.14)$$

где  $W_0$  — начальное массосодержание при полном заполнении всех капилляров жидкостью;  $\alpha = q/W'_s(1 - W_s)(P_u - P_0)^{1/2}$ .

При этом было принято:  $W_s = n_2$ ,  $W_u = 0$  и для  $P_u - P_0$  использовано выражение

$$P_u - P_0 = (n_1 \rho / n_2 \alpha)^2 (dx_1/dt)^2,$$

вытекающее из другого способа определения потока массы по скорости опускания мениска в широком капилляре:

$$n_1 \rho (dx_1/dt) = -\alpha n_2 (P_u - P_0)^{1/2} = -i. \quad (8.15)$$

Когда  $x_1$  станет равным  $L$  и полностью опустошатся широкие поры, начнется отступление менисков в узких капиллярах. Положение фронта жидкости для второго периода удаления жидкости показано на рис. 8.10 штриховой кривой 2. В этом случае вместо (8.13) получим:

$$q = \frac{2\rho A n_2}{3\eta R_2(L - x_2)} \ln \left( \frac{P_0 R_2}{\sigma} - 1 \right). \quad (8.16)$$

Это уравнение описывает пленочное течение в узких капиллярах. Оценки показывают, что вкладом пленочного течения в широких капиллярах можно пренебречь.

Приравнивая (8.16) и (8.14), получим соответствующее выражение для скорости удаления влаги.

На рис. 8.11 сплошной кривой показаны результаты расчетов скорости удаления влаги  $\partial W/\partial t$  в функции  $\Delta W = W_0 - W$  для пористой керамики, заполненной удаляемой из нее органической связкой на основе парафина. Кроме двух рассмотренных выше стадий удаления жидкости, в расчетах учтена также и промежуточная стадия, когда отступление мениска в узких капиллярах начинается незадолго до полного опускания мениска в широких. В расчетах было принято:  $R_1 = 10^{-3}$  см;  $R_2 = 5 \cdot 10^{-6}$  см;  $r =$

$=10^{-6}$  см;  $\sigma=70$  мН/м;  $\rho=0,9$  г/см<sup>3</sup>;  $A=10^{-20}$  Дж;  $T=333$  К;  $n=0,5$ ;  $n_1=n_2=0,25$ ;  $n_4=0,4$ ;  $\eta=0,045$  Н·с/м<sup>2</sup>;  $L=0,7$  см. Значения  $N$  и  $t_k$  рассчитаны, исходя из параметров псевдоожижения слоя пористых частиц диаметром  $10^{-2}$  см.

Точками на рис. 8.11 показаны экспериментальные данные. Как видно из сравнения точек с теоретическими кривыми, получено удовлетворительное согласие. Это связано с действительно бимодальным распределением пор керамики по размерам, а также с тем, что изотерма  $\Pi(h)$  для смачивающих пленок неполярных жидкостей хорошо описывается уравнением типа  $A/h^3$ . Значение константы  $A$  было рассчитано по уравнению (1.1) на основании физических характеристик керамики и парафинов.

После низкотемпературного отсасывания парафина пористыми частицами до массосодержания 2,5—3% (масс.) можно было, уже не опасаясь разрушения керамических полуфабрикатов, последующее удаление парафина вести при резком подъеме температуры, значительно превышающей температуру начала испарения связки. При этом изделия не растрескиваются и не коробятся, как это имело бы место при попытке удаления парафина испарением при более высоком начальном массосодержании. Смена режимов удаления жидкостей позволяет наилучшим образом использовать различные механизмы внутреннего массопереноса с целью получения качественной продукции.

### 8.7. Скорость сушки

Сушка является типичным нестационарным процессом. Ее скорость, характеризующая производной от массосодержания по времени  $dW/dt$ , меняется в ходе сушки, отражая смену механизмов внутреннего массопереноса. Обычно первый период сушки заполненного жидкостью пористого тела характеризуется примерно постоянной (или слегка уменьшающейся) скоростью. Он сменяется периодом падающей скорости сушки. Массосодержание, отвечающее переходу ко второму периоду сушки, носит название первой критической точки  $W_{к1}$ . В ряде случаев можно выделить еще несколько последующих характерных периодов сушки и критических точек [241].

Характер изменений скоростей сушки связан с особенностями пористой структуры, размерами и лиофильностью пористых тел. Существенное влияние на скорость сушки оказывает также усадка материала, что будет рассмотрено в следующей главе. Сейчас мы ограничимся анализом скоростей сушки в пористых телах с жестким скелетом, не меняющих свою структуру в ходе высушивания. Целесообразно в этом случае провести расчеты скоростей сушки для различных моделей пористых тел и посмотреть, в какой мере они согласуются с экспериментальными данными.

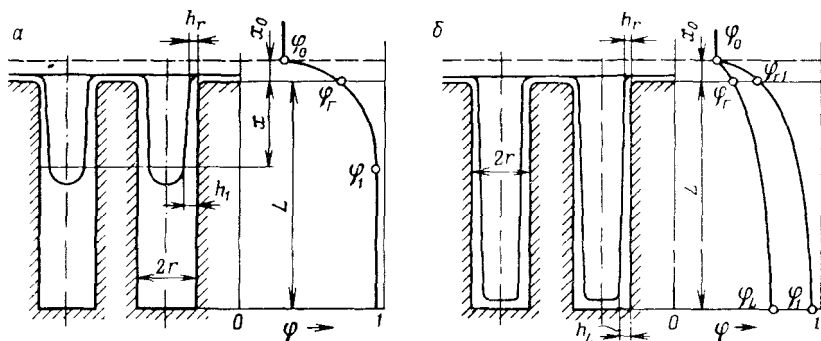


Рис. 8.12. Модель капиллярно-пористого тела и расчетные схемы для первого (а) и второго (б) периодов сушки.

Пояснения см. в тексте

Простейшей является модель однороднопористого тела в виде набора цилиндрических капилляров одинакового радиуса  $r$ . Отличие от рассмотренного выше случая испарения из отдельных капилляров состоит в том, что над поверхностью пористого тела формируется диффузионная зона толщиной  $x_0$  (рис. 8.12), зависящей от условий конвективного перемешивания газа в среде, куда идет испарение из пористого тела.

При проведении расчетов скорости испарения в рамках этой модели [242] учитывалось пленочное течение по стенкам пор и диффузия пара. Соответствующие уравнения совместного переноса были приведены в гл. 7. Особенность расчетов состояла в учете диффузионного сопротивления слоя  $x_0$ . Задавались различные значения влажности воздуха  $\varphi_0$  в окружающей среде, а граничные потенциалы  $\varphi_r$  (входящие в уравнение испарения из капилляров) рассчитывались из условия равенства потоков испаряющейся из капилляра жидкости  $q$  и потока, отводящегося во внешнюю среду:

$$q_v = \mu p_s D (\varphi_r - \varphi_0) / RT x_0 \quad (8.17)$$

На рис. 8.13 приведены результаты численных расчетов скорости испарения воды в воздух при 300 К для изотерм расклинивающего давления смачивающих пленок  $\Pi = A/h^3$ , принимая  $A = 5 \cdot 10^{-19}$  Дж,  $x_0 = 0,2$  см;  $D = 0,26$  см<sup>2</sup>/с и пористость  $n = 0,5$ . На графиках по оси абсцисс отложено безразмерное время  $t/t_0$ , где  $t_0 = n^2 x_0 / v_m q_0$ , а по оси ординат — относительная скорость сушки  $q/q_0$ , где  $q_0$  — скорость испарения воды в тех же условиях, определяемая из уравнения (8.17) при  $\varphi_r = 1$ .

Как видно из рис. 8.13, а, чем выше относительная влажность воздуха, т. е. чем выше толщина смачивающих пленок на участке между менисками и устьем капилляров, тем дольше сохраняется высокая относительная скорость испарения  $q/q_0$ . Вследствие интенсивного подтягивания пленками влаги к усть-

ям капилляров испарение идет так, как оно шло бы с открытой поверхности воды. При снижении  $\varphi_0$  скорость испарения падает резко, в пределе опускаясь до кривой 1, характеризующей испарение из гидрофобного капилляра, где имеет место только диффузия пара. Уменьшение радиуса капилляров, повышающее вклад пленочного течения, также способствует поддержанию высоких значений  $q/q_0$  при данном значении  $\varphi_0$  (рис. 8.13, б).

После достижения менисками дна капилляров (см. рис. 8.12, б) происходит резкий спад скорости испарения, показанный на рис. 8.13 штриховыми кривыми. Точка на графиках отвечает первому критическому массосодержанию. Как видно из проведенного рассмотрения, переход от первого режима сушки ко второму связан с изменением механизма внутреннего массопереноса; переходом от испарения капиллярной жидкости (рис. 8.12, а) к испарению оставшейся пленочной влаги (рис. 8.12, б). Положение первой критической точки зависит от линейных размеров пористого тела  $L$ . При одинаковой длине  $L$  переход к периоду падающей скорости сушки происходит по шкале времени  $t/t_0$  раньше при высоких  $\varphi_0$  в связи с тем, что в этом случае поддерживается более высокая относительная скорость испарения и мениски раньше достигают дна капилляров. Реальное же время  $t$  достижения первого критического массосодержания при высоких  $\varphi_0$  выше, что связано с медленной абсолютной скоростью испарения  $q_0$  и, следовательно, более высоким значением характерного времени  $t_0$ .

Графики скорости сушки, приведенные на рис. 8.13, характерны для многих реальных пористых тел, например, для песков и других однороднозернистых материалов. Для того чтобы проследить, как повлияет на скорость испарения неоднородность размеров пор, рассмотрим две следующие модели. Первая мо-

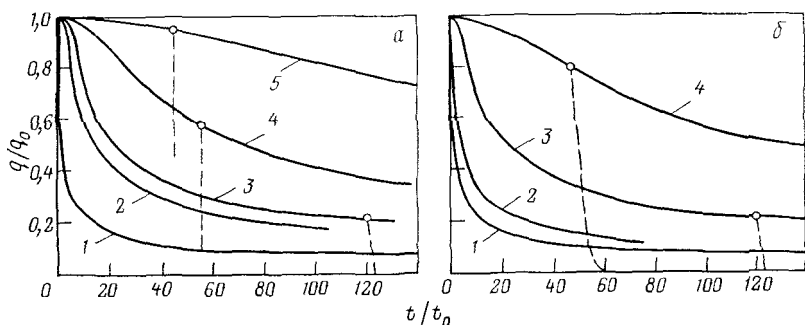


Рис. 8.13. Зависимости относительной скорости сушки  $q/q_0$  от безразмерного времени испарения  $t/t_0$ :

сплошные кривые — для первого периода сушки, штриховые — для второго периода;  
а:  $r = 10^{-4}$  см; 1 — только диффузия пара; 2—5 — диффузия пара и пленочное течение;  
 $\varphi_0 = 0,1$  (2); 0,5 (3); 0,9 (4) и 0,95 (5);  
б:  $\varphi_0 = 0,5$ ; 1 — только диффузия пара; 2 — диффузия пара и пленочное течение;  $r$  (см) =  
 $= 10^{-3}$  (2);  $10^{-4}$  (3) и  $10^{-5}$  (4)

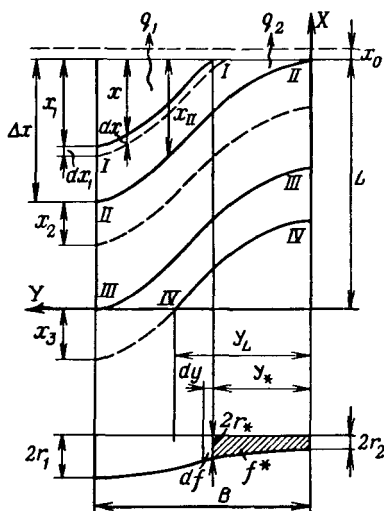
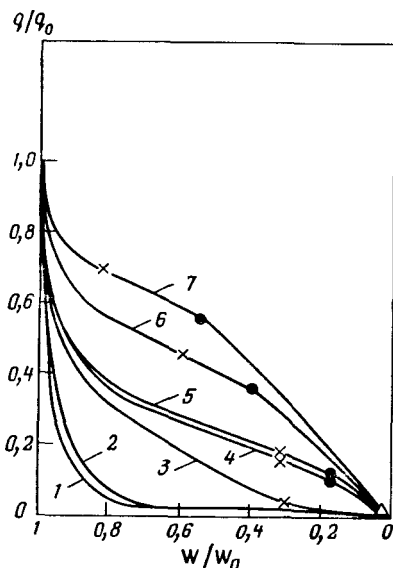


Рис. 8.14. Щелевая модель капиллярно-пористого тела.

Пояснения см. в тексте

Рис. 8.15. Зависимости  $q/q_0$  от средней влажности  $W/W_0$  для щелевой модели пористого тела с различными параметрами распределения пор по размерам: 1—5 —  $L=16,9$  см;  $\alpha=1$  (1); 2 (2); 10 (3); 100 (4); 1000 (5); 6 —  $L=5$  см;  $\alpha=100$ ; 7 —  $L=2$  см;  $\alpha=100$



делирует сообщающиеся поры различных размеров щелью переменного сечения [243]. На рис. 8.14 показано понижение фронта жидкости I—IV при ее испарении из щелевой модели, характеризующейся минимальными  $r_1$  и максимальными  $r_2$  размерами пор. Распределение пор по радиусам выбирается при этом таким, чтобы удовлетворить известной из опытов с пористыми телами экспоненциальной зависимости капиллярного давления  $P_k$  от массосодержания:

$$r = r_2 \exp [\omega \ln (r_1/r_2)], \quad (8.18)$$

где  $\omega$  — объемная влажность, отвечающая данному значению  $P_k = \sigma/r$ .

Вначале щель предполагается заполненной водой. Если в окружающей среде поддерживается относительная влажность воздуха  $\phi_0 < 1$ , то начнется испарение, приводящее к опусканию уровня жидкости в широкой части щели (кривая I). При этом положение фронта менисков описывается с учетом силы тяжести уравнением:

$$\rho g (x_1 - x) = (\sigma/r) - (\sigma/r_1), \quad (8.19)$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести;  $\rho$  — плотность жидкости.

В дальнейших расчетах, для упрощения, пренебрегаем влиянием пленочного течения и вязкими потерями при перетоке жидкости в заполненной ею части щели.

Положение уровня жидкости, отвечающее кривой II, является предельным. После этого форма фронта, не меняясь, будет смещаться вниз до положения, отвечающего кривой III. Затем жидкость сохранится только в узкой части щели (кривая IV), пока полностью не испарится. Как видно, здесь можно было бы выделить ряд критических точек, отвечающих смене режима испарения. Однако в силу принятого плавного распределения пор по размерам также плавно происходит и переход от одного режима к другому.

Скорость испарения рассчитывается в квазистационарном приближении по уравнениям диффузии пара, записываемым для локальных участков щелей  $df$ . Давление пара над мениском принимается равным  $p_s$ . Локальные скорости смещения менисков при этом равны

$$v = Dp_s(1 - \varphi_0) / \rho RT(x + x_0), \quad (8.20)$$

а поток пара из щели

$$q = (\rho/F) \int_0^F v(x) df. \quad (8.21)$$

Не вдаваясь в детали довольно сложных выкладок, проведенных для разных положений фронта, рассмотрим полученные результаты. Они представлены на рис. 8.15, где по оси ординат отложены значения относительной скорости сушки  $q/q_0$  (где  $q_0$  определяется уравнением 8.17), а по оси абсцисс — средние значения влагосодержания, отнесенные к начальному  $W_0$  — при полном заполнении щели. Кривые 1—7 относятся к различной высоте щели  $L$  и различным распределениям пор по размерам, характеризуемым средним размером пор

$$r_c = [r_1 r_2 / (r_1 - r_2)] \ln(r_1 / r_2) \quad (8.22)$$

и отношением  $\alpha = r_1 / r_2$ . Расчеты сделаны для  $r_c = 10^{-2}$  см и различных значений  $\alpha$ , характеризующих ширину распределения, при  $x_0 = 0,2$  см и 298 К.

Точками на кривых обозначен переход ко второму периоду сушки, характеризующемуся отрывом фронта менисков от поверхности образца (кривая II на рис. 8.14). Они отвечают первому критическому влагосодержанию.

Как видно из рис. 8.15, для щели постоянной ширины (кривая 1,  $\alpha = 1$ ) имеет место, как при диффузии пара из цилиндрических капилляров (кривая 1 на рис. 8.13), резкий спад скорости сушки. Наличие в пористом теле сообщающихся пор разного размера приводит (за счет поддержания фронта жидкости в более тонких капиллярах ближе к поверхности образца) к более высокой скорости испарения влаги, при этом тем более

высокой, чем шире распределение пор по размерам, чем больше  $\alpha$ .

Уменьшение высоты образца вызывает заметное повышение скорости испарения из-за более близкого расположения фронта испарения к наружной поверхности. Таким образом, широкое распределение пор по размерам позволяет поддерживать более высокую и менее резко спадающую скорость испарения.

Вторая модель неоднородной пористой среды уже обсуждалась в разд. 7.4. Это двухкапиллярная модель, где неоднородность утрирована и сводится к введению двух сортов капилляров резко различного радиуса. Как будет ясно из дальнейшего, такой характер пористой структуры позволяет поддерживать почти постоянную скорость испарения в первом периоде сушки. Расчеты скоростей сушки на основе этой модели были проведены в работах [217, 218]. В них учитывалось испарение из узких капилляров, выходящих на поверхность, и испарение с отступающего фронта менисков в широких капиллярах. При этом отступление вызвано как перетоком жидкости в узкие капилляры под действием разности капиллярных давлений, так и (но в меньшей мере) испарением. На рис. 8.16 приведены результаты расчетов зависимостей  $q/q_0$  от  $W/W_0$  для испарения воды, в которых было принято:  $r_1=10^{-2}$  см,  $r_2=10^{-3}$  см,  $x_0=0,2$  см и  $T=293$  К. При большом линейном размере образцов  $L$  (рис. 8.16, а) скорость сушки длительное время сохраняется постоянной за счет того, что фронт менисков в узких порах длительно остается закрепленным на поверхности образца. Отступление этого фронта приводит к очень резкому падению скорости испарения. Повышение  $L$  сдвигает первую критическую точку в сторону меньших  $W/W_0$ .

В случае малых размеров образцов (рис. 8.16, б) скорости испарения меняются менее резко. Учет пленочного течения (штриховые кривые) во всех случаях поддерживает более высокую скорость испарения во втором периоде сушки, особенно

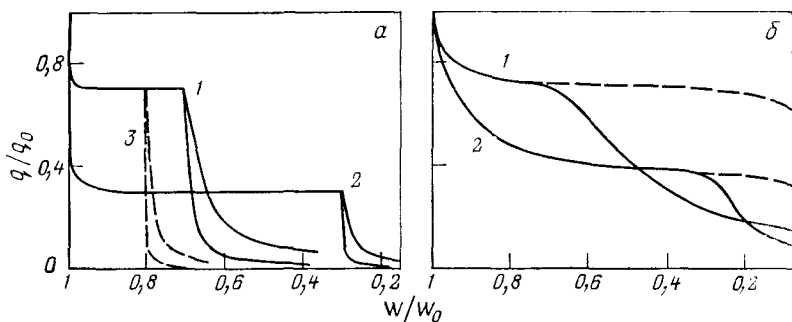


Рис. 8.16. Зависимости  $q/q_0$  от средней влажности  $W/W_0$  для двухкапиллярной модели пористого тела:

а —  $L=100$  см (1, 2), доля тонких пор  $n_1=0,3$  (1) и  $0,7$  (2); 3 —  $L=200$  см,  $n_1=0,3$ ; б —  $L=2$  см,  $n_1=0,3$  (1) и  $0,7$  (2); см. также пояснения в тексте

в случае малых размеров образцов, когда расстояния, на которых происходит перенос пленочной влаги, малы.

Рассмотрение приведенных в этом разделе данных показывает, что рассчитанные для модельных пористых тел графики скорости сушки близки к получаемым в экспериментах с пористыми телами, не испытывающими усадки. Это приводит к заключению, что, используя ту или иную модель порового пространства и ее параметры, можно предсказывать поведение пористых тел при изотермической сушке. Расчеты скоростей сушки не требуют привлечения иных характеристик, кроме физических свойств жидкости, изотерм расклинивающего давления смачивающих пленок и коэффициентов диффузии пара. Основную трудность представляет, однако, выбор структурной модели. Для нахождения структурных параметров следует использовать методы, изложенные в разд. 1.3.

Наличие в пористом теле тонких сообщающихся пор или смачивающих пленок, толщина которых соизмерима с размерами пор, позволяет поддерживать высокую скорость испарения в первом периоде сушки. Напротив, гидрофобизация поверхности пор, хотя и уменьшает энергию связи влаги, приводит к замедлению испарения. Так, метод гидрофобизации поверхностных слоев широко используется для сохранения влаги в почвах.

### 8.8. Коэффициенты внутреннего массообмена

Как было показано в гл. 4—7, механизмы внутреннего массообмена разнообразны. Они включают вязкое течение и диффузию пара, вязкое течение жидкого конденсата и пленок. Однако поскольку все эти потоки линейно зависят от градиентов давления, можно обобщенно, не разделяя на отдельные составляющие, характеризовать их единым коэффициентом массопроводности  $K_m$ . В изотермических условиях и в отсутствие градиентов концентрации и электрического поля из (4.1) для одномерной задачи получим:

$$q = -K_m (d\mu/dx) \quad (\text{г/см}^2 \cdot \text{с}). \quad (8.23)$$

В нестационарных условиях для неполностью заполненного жидкостью пористого тела из закона сохранения массы (см. разд. 6.3) следует

$$-\gamma_0 \frac{\partial W(x)}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial x}, \quad (8.24)$$

где  $W(x)$  — локальное массосодержание пористого тела, г/г;  $\gamma_0$  — плотность сухого пористого тела, г/см<sup>3</sup>.

Определив из (8.23) значение производной от  $q$ , придем к следующему уравнению:

$$\gamma_0 \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K_m \frac{\partial \mu}{\partial x} \right). \quad (8.25)$$

Как было показано в разд. 2.4, массосодержание пористого тела функционально связано с изменением химического потенциала. Изотермы  $W(\Delta\mu)$  имеют вид, показанный на рис. 2.1. При этом для термодинамически равновесных состояний жидкости в пористом теле должны использоваться нижние ветви изотерм  $W(\Delta\mu)$ . При таком определении изотермы между массосодержанием и химическим потенциалом существует однозначная связь. Производная  $\partial W/\partial \mu$  характеризует, по определению А. В. Лыкова [211, 241], удельную массоемкость пористого тела  $c_m = \partial W/\partial \mu$  (моль/Дж). Это позволяет преобразовать (8.25) к следующему виду:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{\gamma_0} \frac{\partial}{\partial x} \left( K_m \frac{\partial \mu}{\partial W} \frac{\partial W}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( a_m \frac{\partial W}{\partial x} \right), \quad (8.26)$$

где  $a_m$  — обобщенный коэффициент массопереноса.

Уравнение (8.26) по форме совпадает с уравнением (6.10) нестационарной диффузии. Однако в нем вместо концентрации диффундирующего вещества используется массосодержание  $W$  и движущей силой процесса переноса является соответственно градиент массосодержания. В силу этого коэффициент  $a_m$  получил название коэффициента диффузии жидкости:

$$a_m = K_m / \gamma_0 c_m \quad (\text{см}^2/\text{с}). \quad (8.27)$$

Его размерность формально такая же, как и коэффициентов диффузии по Фику. Преимуществом обобщенного подхода, выраженного уравнением (8.26), является то, что он позволяет из решения этого уравнения получать распределение массосодержания по толщине пористого слоя в различные моменты времени, т. е. находить зависимости  $W(x, t)$  для различных граничных условий. Этот подход позволил решить большое число практически важных задач [211, 241, 244, 245]. Однако вся сложность механизма внутреннего массообмена заложена при этом в коэффициенте  $a_m(W)$ , значения которого в рамках предложенного подхода могут быть определены только экспериментальным путем. Это в значительной мере лишает аналитический подход предсказательной силы, так как значения  $a_m(W)$  можно получить, только проведя сушку пористого тела, т. е. уже зная, как она протекает в данных условиях. Использование полученной функции  $a_m(W)$  в других условиях сушки не всегда возможно, так как вид этой функции зависит от температуры и внешних условий сушки. Так, при испарении в среду газа и вакуум изменяется, в зависимости от числа Кнудсена, механизм переноса пара. Изменение температуры меняет вид изотерм расклинивающего давления смачивающих пленок  $\Pi(h)_r$  и натаблично меняет вязкость жидкостей в пленках и тонких порах, где она может отличаться от объемных значений.

Решение уравнения (8.26) с переменным коэффициентом диффузии может быть, в общем случае, получено численным методом. Аналитические решения удается получать только для

некоторых простейших зависимостей  $a_m(W)$ , не всегда точно аппроксимирующих реальные свойства пористых тел.

В ряде случаев принимают значения  $a_m$  не зависящими от массосодержания, что приводит к существенному упрощению уравнения (8.26). Однако это приближение может быть использовано при условии малого изменения массосодержания пористого тела в рассматриваемый интервал времени. Часто условие постоянства  $a_m$  используют применительно к отдельным выделенным слоям пористого тела, сшивая полученные решения на границах слоев условием неразрывности потока массы.

Каждый из подходов, модельный и аналитический, имеет свои преимущества и недостатки. Модельный подход основывается на рассмотрении особенностей пористой структуры и использует для описания процессов переноса в порах подход, основанный на уравнениях газо- и гидродинамики. Однако решение нестационарных задач удается получить здесь далеко не во всех случаях. Аналитический подход пренебрегает деталями локальных массообменных процессов и дискретной структурой пористого тела. Он использует уравнения массопереноса в сплошной среде, характеризуя все ее особенности коэффициентом диффузии  $a_m(W)$ . Вид этой функции аналитическая теория не дает, что требует постановки независимых экспериментов.

Как будет показано ниже, существует возможность объединения двух этих подходов и использования их сильных сторон. Так, можно попытаться определить коэффициенты  $K_m(W)$ ,  $c_m(W)$  и  $a_m(W)$  из модельных соображений и затем использовать полученные для разных пористых тел функции  $a_m(W)$  для решений на основе диффузионных уравнений типа (8.26). По сути дела это означает объединение микроскопического и макроскопического подходов в теории массообмена.

Рассмотрим в качестве примера простейший случай, когда пористое тело моделируется набором цилиндрических капилляров разного радиуса. Пусть распределение пор по радиусам (см. рис. 2.13) задано некоторой функцией  $F(r)$ . Пренебрежем вначале для упрощения влиянием пленочного переноса. Тогда в зависимости от величины  $\mu(x)$  в элементарном слое пористого тела часть капилляров будет заполнена жидкостью, а часть останется свободной для диффузии пара. Граничное значение радиуса капилляров  $r^*$  легко определится из уравнения Лапласа для капиллярного давления  $P_k$  и уравнения (2.1):

$$r_*(W) = -2\sigma v_m / \mu(W) = 2\sigma / P_k(W). \quad (8.28)$$

При  $r > r^*$  поры свободны от жидкости, при  $r < r^*$  — заполнены конденсатом. Массосодержание жидкости в данном слое, пренебрегая массой пара по сравнению с массой жидкости, находят из функции распределения

$$w = W/W_0 = \int_0^{r^*} F(r) dr, \quad (8.29)$$

где  $W_0$  — массосодержание при полном заполнении пор.

Для определения  $K_m$  используем теперь уравнение (8.23). Величина  $K_m$  является аддитивной функцией потоков пара  $K_d$  и конденсата  $K_c$ . Диффузия пара определяется уравнением (6.9). Переходя с помощью уравнения (2.1) от градиентов давления пара к градиенту химического потенциала, получим:

$$K_d = \rho v_m D (1 - \omega) p(W) / (RT)^2 \quad (\text{моль} \cdot \text{с} / \text{см}^2), \quad (8.30)$$

Здесь множитель  $(1 - \omega)$  характеризует долю свободных от жидкости каналов, а  $p(W)$  — давление пара, которое однозначно определяется из изотермы  $W(p/p_s)$ . Поток конденсата описывается уравнением (4.4), записанным применительно к ансамблю капилляров  $r < r^*$ :

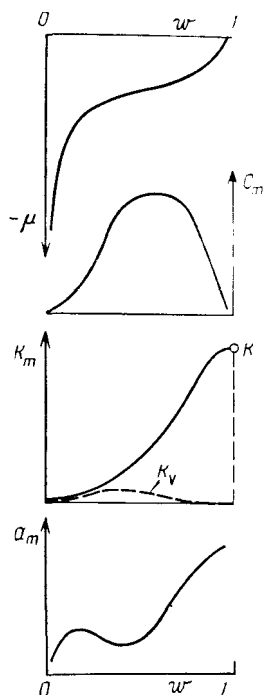
$$K_c = (\rho / 8 \eta v_m) \int_0^{r^*} F(r) r^2 dr \quad (\text{моль} \cdot \text{с} / \text{см}^2). \quad (8.31)$$

Член  $F(r) dr$  характеризует долю площади, приходящуюся на интервал  $dr$  и выраженную в долях единицы.

Хочется при этом подчеркнуть, что вся информация о коэффициентах массопроводности заложена только в функции распределения пор по радиусам  $F(r)$ . Кроме нее для проведения количественных расчетов  $K_m = K_d + K_c$  должны быть известны только такие физические характеристики как вязкость  $\eta$ , молярный объем  $v_m$  и плотность  $\rho$  жидкости, коэффициент диффузии пара  $D$ . Из функции  $F(r)$  в рамках принятой модели пористого тела легко получить изотерму  $W(\mu)$ . Действительно, значения  $\omega$  определяются уравнением (8.29), а соответствующие им значения химпотенциала или  $P_\kappa$  следуют из уравнения (8.28). Это позволяет теперь продвинуться дальше и, зная функцию  $\omega(\mu)$ , где  $\omega = W/W_0$ , найти соответствующую зависимость для  $c_m = \partial W / \partial \mu$ . После этого не представляет затруднений рассчитать и искомую зависимость  $a_m(W)$ , используя уравнение (8.27). Качественный вид зависимостей  $K_m$ ,  $c_m$  и  $a_m$  от степени заполнения пор  $\omega$ , а также изотермы  $\omega(\mu)$  для функции распределения  $F(r)$  с одним максимумом (см. рис. 2.13) изображен на рис. 8.17. Значения  $c_m$  проходят через максимум в области массосодержания, когда  $F(r)$  проходит через максимум. Этому отвечает минимум значений  $a_m$  обусловленный тем, что при этом массосодержании большими градиентам  $\omega$  отвечают малые градиенты  $\mu$ , а именно они контролируют интенсивность массообменных процессов. Согласование этого физического факта с формальным описанием массопереноса как процесса диффузии под действием градиента массосодержания требует снижения значений  $a_m$ . Максимум значений  $a_m$  в области низких массосодержаний связан с тем, что здесь, напротив, малые градиенты  $\omega$  приводят к большим градиентам химпотенциала.

Значения  $K_m$  только повышаются с ростом  $\omega$ , так как по мере заполнения пор конденсатом растут значения  $K_c$  в уравнении (8.31). Значения же  $K_d$  обычно соизмеримы с  $K_c$  только

Рис. 8.17. Качественный вид зависимостей коэффициентов переноса от массосодержания  $w$  модельного пористого тела, структура которого задана функцией распределения  $F(r)$



в области низких массосодержаний и снижаются с ростом  $w$ , что следует из уравнения (8.30). При некотором массосодержании  $w$ , как это показано штриховой кривой, значения  $K_d$  проходят через максимум, что связано с конкуренцией роста давления  $p(W)$  и падением значений  $(1-w)$  при повышении массосодержания. Максимальные значения  $K_m$  (при  $w \rightarrow 1$ ) стремятся к коэффициенту фильтрации в системе заполненных жидкостью пор.

При экспериментальном определении значений коэффициентов массопроводности наиболее надежные результаты дают стационарные методы, когда измерения  $K_m$  ведутся при различной средней влажности образцов. Для кварцевого песка с размером зерен 0,2—0,3 мм измерения  $K_m$  были выполнены на установке, позволяющей отсасывать влагу из песка до различной влажности, а затем измерять поток через песок путем наложения малых перепадов капиллярного давления [246]. Этим методом были получены значения  $K_m$  в интервале влажностей от насыщения  $W_0 = 23,2\%$  до  $W = 3,25\%$ . Значения  $K_m$  начинали резко возрастать при  $W > 4,4\%$  в связи с переходом от преимущественно пленочного механизма переноса к капиллярному. Однако даже при  $w = W/W_0 = 0,47$  значения  $K_m$  составляли примерно 5% от значений коэффициента фильтрации.

Качественный вид зависимостей на рис. 8.17 согласуется с известными из экспериментов с различными пористыми телами. Используя функции распределения пор по размерам, найденные описанными в разд. 1.3 методами, можно получить соответствующие зависимости коэффициента диффузии  $a_m$  от массосодержания. При аналитическом задании функции  $F(r)$  можно получить аналитические зависимости  $a_m(W)$  и использовать их затем для решения задач массообмена на основе диффузионного уравнения (8.26).

Не представляет принципиальной трудности и учет пленочного течения по поверхности капилляров  $r > r_*$  путем добавления еще одной составляющей коэффициента массопроводности:

$$K_f = (2\rho/3\eta v_m) \int_{r_*}^{\infty} \frac{h^3(r)}{r} F(r) dr \quad (8.32)$$

(толщина пленки  $h$  определяется из изотермы  $\Pi(h)$  по величине расклинивающего давления  $\Pi = \sigma/r$ ; см. разд. 2.2).

Задачи расчета коэффициентов массопереноса можно решать применительно к различным моделям пористых структур. Так, например, получены выражения для коэффициентов переноса применительно к модели пористого тела, состоящего из одинаковых сферических частиц [247]. Для пористых тел с низким массосодержанием, когда в массообмене участвуют пар и адсорбционные слои, может быть использован другой подход [179]. Его сущность состоит в том, что между известным уравнением (6.12) диффузии адсорбирующегося пара и уравнением (8.26) существует прямая аналогия. Это позволяет «перевести» на язык коэффициентов теории массопереноса параметры, обычно используемые при решении задач кинетики адсорбции [248].

Массосодержание  $W$  можно выразить через адсорбцию и концентрацию  $C$  пара в порах:

$$\gamma_0 W = a + C = f(C) + C. \quad (8.33)$$

Здесь  $a = f(C)$  — изотерма адсорбции. Найдя отсюда выражение для  $\partial W / \partial t$  и сравнивая (8.26) и (6.12), получим:

$$a_m = D_i / \{1 + [\partial f(C) / \partial C]\}. \quad (8.34)$$

Соответственно, для  $K_m$  и  $c_m$  получаются следующие выражения:

$$K_m = D_i C / RT; \quad c_m = \frac{C}{\gamma_0 RT} \left[ 1 + \frac{\partial f(C)}{\partial C} \right]. \quad (8.35)$$

Однако в отличие от обычного выражения для коэффициента массопроводности, обусловленной только диффузией пара

$$K_i = \mu p D_i / (RT)^2$$

(см. уравнение 8.30), коэффициент  $D_i$  в (8.35) включает поверхностную диффузию адсорбированного вещества. Его величина равна  $D_i = D^* n$ , где  $n$  — пористость, а значение  $D^*$  определяется уравнением (6.16). В работе [179] можно найти рассчитанные для трех образцов силикагеля со средним радиусом пор  $r = 1,4$  нм, 6 нм и 10 нм значения коэффициентов  $K_m$ ,  $c_m$  и  $a_m$  для интервала относительного давления пара от  $p/p_s = 0,05$  до 0,912. Для этой цели использованы полученные экспериментально изотермы адсорбции  $a(C)$  и значения  $D_s(C)$ . Характер зависимостей коэффициентов массопереноса  $K_m$  и  $a_m$  от массосодержания близок к приведенным на рис. 8.17. С увеличением среднего размера пор значения коэффициентов возрастают, при этом особенно заметным образом они растут в области низких массосодержаний. Это связано с тем, что в уравнении (6.16) были использованы, в силу малого радиуса пор, коэффициенты кнудсеновской диффузии, растущие, как видно из (6.7), линейно с ростом  $r$ .

### 8.9. Глубокая сушка

При сушке ряда пористых полимерных материалов, медицинских препаратов и пищевых продуктов возникает задача удаления жидкостей до очень низкого остаточного массосодержания менее 1%, а иногда и 0,1% (так называемая глубокая сушка).

Теория глубокой сушки может строиться, в силу того что в этом случае пористое тело содержит только адсорбционные слои, на основе уравнения (6.12). Аналитическое решение задачи скорости сушки удастся получить для случая изотерм  $a = f(C)$ , аппроксимируемых двумя линейными участками [249]. Уравнение изотермы записывается в этом случае следующим образом:

$$\begin{aligned} a &= a_1 = \beta_1 C; \quad 0 \leq C \leq C_*; \\ a &= a_2 = \beta_1 C_* + \beta_2 (C - C_*); \quad C \geq C_*. \end{aligned} \quad (8.36)$$

Здесь  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — параметры изотермы: при  $\beta_1 > \beta_2$  — изотерма выпуклая, при  $\beta_1 < \beta_2$  — вогнутая.

В [250] была рассмотрена задача кинетики десорбции из пористого полупространства для изотермы этого типа. При коэффициенте внутренней диффузии  $D_i = \text{const}$  она формулируется так:

$$\begin{aligned} (1 + \beta_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, \quad 0 \leq x \leq l(t); \\ (1 + \beta_2) \frac{\partial C_2}{\partial t} &= D_i \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, \quad l(t) \leq x < \infty; \end{aligned} \quad (8.37)$$

$$\begin{aligned} C_1(0, t) &= 0; \quad C_2(x, 0) = C_0; \quad a_2(x, 0) = a_0; \\ C_1(l, t) &= C_2(l, t) = C_*; \quad l(0) = 0; \\ (\partial C_1 / \partial x)_{l(t)} &= (\partial C_2 / \partial x)_{l(t)}. \end{aligned} \quad (8.38)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся к концентрациям  $C$  и  $a$  в областях  $0 \leq C_1 \leq C_*$  и  $C_* < C_2 \leq C_0$  соответственно;  $l(t)$  — подвижная граница, разделяющая области 1 и 2, на которой  $C = C_*$ .

Используя результаты работ [250], нетрудно получить, что начальная стадия глубокой сушки для изотерм всех типов и для произвольной формы пористых частиц описывается уравнением

$$W(t)/W_0 = 1 - Bt^{1/2}. \quad (8.39)$$

Это отвечает скорости сушки на начальной стадии, равной

$$\partial W / \partial t = -W_0 B / 2t^{1/2}. \quad (8.40)$$

Константа  $B$  зависит от  $D_i$ , параметров изотермы адсорбции, размера и формы частиц. Для изотермы (8.36) она оказывается, в частности, равной

$$B = \frac{2gC_*[D_i(1 + \beta_1)]^{1/2}}{\pi^{1/2}a_0 \operatorname{erf} [\xi_0(1 + \beta_2)^{1/2}]}. \quad (8.41)$$

Здесь  $g$  — геометрический фактор; для сферических частиц  $g = 3/R_0$ . Постоянная  $\xi_0 = l(t)/2(D_i t)^{1/2}$ , где  $l(t) \sim t^{1/2}$ , определяется из трансцендентного уравнения

$$(1 + \beta_2)^{1/2} \operatorname{erfc}[\xi_0(1 + \beta_1)^{1/2}] [(C_0/C_*) - 1] \exp[-(1 + \beta_2)\xi_0^2] = \\ = (1 + \beta_1)^{1/2} \operatorname{erfc}[\xi_0(1 + \beta_2)^{1/2}] \exp[-(1 + \beta_1)\xi_0^2], \quad (8.42)$$

которое решается графически или методом последовательных приближений.

Начальная стадия сушки, описываемая уравнениями (8.39) — (8.42), для вогнутых и линейных изотерм имеет место при  $W/W_0 \geq 0,5$ . Для выпуклых изотерм пределы применимости уравнений должны определяться в каждом конкретном случае.

В ряде случаев возможно дальнейшее упрощение формул глубокой сушки, например при использовании линейной ( $n=1$ ) изотермы  $a = \beta C$ . Тогда для сферических частиц

$$B = 6[D_i(1 + \beta)]^{1/2} / \beta R_0 \pi^{1/2}, \quad (8.43)$$

где  $D_i$  определяется уравнением (6.16).

Для линейной изотермы известны полные (вплоть до конечной влажности  $W_\kappa = 0$ ) решения такого рода задач, тождественных соответствующим задачам теплопроводности [251]. Так, для сферического зерна время сушки от  $W_0$  до  $W_\kappa = 0,1W_0$  и до  $W_\kappa = 0,05W_0$  составит соответственно

$$t_0 \approx 0,182 R_0^2 a_0 / C_0 D_i; \quad t_0 \approx 0,253 R_0^2 a_0 / C_0 D_i. \quad (8.44)$$

Время сушки может быть оценено и для вогнутых изотерм, близких к предельно вогнутой ( $a=0$ ,  $C < C_0$ ;  $a=a_0$ ,  $C=C_0$ ), для которой также известно полное решение задачи десорбции [250].

Все приведенные решения относятся к случаю, когда окружающая среда не содержит паров удаляемого вещества и когда лимитирующей стадией процесса является внутренний массоперенос. Однако для линейной и предельно вогнутой изотермы соответствующие решения могут быть получены и при конечной скорости внешнего массообмена [250].

Анализ полученных формул показывает, что основное влияние на кинетику глубокой сушки оказывают три параметра: 1) размер высушиваемых частиц  $R_0$ ; 2) прочность связи адсорбированных молекул, характеризуемая параметром  $\beta$ ; 3) коэффициент внутренней диффузии  $D_i$ , зависящий от пористости, размера пор, температуры и вклада поверхностной диффузии. Возможности интенсификации глубокой сушки заложены главным образом в повышении значений  $D_i$ , поскольку имеется, как правило, технологический предел измельчения частиц. Существует также возможность некоторого снижения  $\beta$ , например, за счет модифицирования поверхности пористого тела физическими или химическими методами.

К сожалению, число экспериментальных данных, которые позволили бы осуществить проверку развитой теории, мало.

Глубокая сушка охватывает область низких начальных масс-содержаний, когда в пористом теле содержится только адсорбированное вещество (область моно- и полимолекулярной адсорбции). Кроме того, редко встречаются исследования, где одновременно с графиками скоростей сушки приводились бы изотермы адсорбции и сведения о размерах пор, не говоря уже о поверхностной подвижности адсорбированных молекул. Такую проверку прежде всего необходимо осуществить для систем с жестким каркасом, т. е. с неизменяющейся в ходе сушки структурой, и с достаточно узким распределением пор по радиусам. Удобной моделью являются сферические гранулы силикагелей с различной удельной поверхностью. Наблюдения за десорбцией влаги из таких систем в сочетании с изотермами сорбции — десорбции проведены В. П. Дущенко с сотр. [252].

Сравнение рассмотренной выше теории глубокой сушки с экспериментальными результатами проводилось следующим образом. Из данных о скорости адсорбции или десорбции определялись значения константы  $B$ . Затем в случае десорбции по (8.41) находили значение  $D_i$ . В случае адсорбции значения  $D_i$  были получены в работе [253]:

$$D_i = \frac{\pi}{36(1 + \beta_2)} \left\{ \frac{BR_0 \operatorname{erf} [\xi_0(1 + \beta_2)^{1/2}]}{[1 - (C_*/C_0)](C_0/a_0)} \right\}^2. \quad (8.45)$$

Для линейной изотермы адсорбции это выражение упрощается и принимает вид

$$D_i = \pi B^2 R_0^2 \beta / 36. \quad (8.46)$$

При десорбции значения  $a_0$  и  $C_0$  относятся к начальному состоянию системы и рассчитываются по начальному влагосодержанию образца  $W_0$  и по относительному давлению пара  $p/p_s$ , отвечающему по изотерме этому значению  $W_0$ .

Далее, считая, что поры малы ( $r \leq 10^{-5}$  см) и что массоперенос в газовой фазе осуществляется за счет кнудсеновской диффузии, определяли средний радиус цилиндрических пор из уравнения (6.7). Поверхностной диффузией в этих расчетах пренебрегали. Из [179] следует, что ее необходимо учитывать только в очень тонких порах.

Полученные таким образом размеры пор  $r$  сравнивались с найденными для этих же образцов независимыми методами значениями  $r_k$  из уравнения Кельвина и значениями среднего гидравлического радиуса пор  $r_0 = 2m/S$ .

В опытах [252] использовались два образца силикагеля: КСК-2 со средним радиусом пор  $r_k = 4$  нм и  $r_0 = 5 \div 6$  нм и КСМ-5 с  $r_k = 1,3$  нм и  $r_0 = 1,1 \div 1,2$  нм. Проведенная обработка данных о кинетике адсорбции воды из атмосферы насыщенного пара для КСК-2 дает  $B = 4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1/2}$  при  $T = 293 \text{ К}$  и  $R_0 = 0,2$  см. На основании взятый из тех же работ изотермы адсорбции (аппроксимируя ее ломаной с двумя линейными участками) получаем:  $\beta_1 = 9,8 \cdot 10^3$ ;  $\beta_2 = 5,6 \cdot 10^5$ ;  $C_*/C_0 = 0,9$ . Решение уравне-

ния (8.42) даст:

$$\operatorname{erf}^2 \{ \xi_0 (1 + \beta_2)^{1/2} \} = 0,35.$$

Из (8.45) затем находим  $D_i = 0,0145 \text{ см}^2/\text{с}$ . Этому значению  $D_i$  по уравнению (6.7) отвечает величина среднего радиуса пор  $r = 3,7 \text{ нм}$ , близкая к приведенным выше значениям  $r_k$  и  $r_0$  для КСК-2. Более подробные результаты расчетов приведены в [249].

Приведем здесь лишь результаты обработки данных В. П. Дущенко о кинетике адсорбции и десорбции воды при ступенчатом последовательном увеличении или понижении значений  $p/p_s$  в окружающей гранулу силикагеля КСК-2 среде. Так как кинетические кривые снимались для узких интервалов изменений  $p/p_s$ , каждый соответствующий этому интервалу участок изотермы можно было с хорошей степенью приближения считать линейным. Это позволило использовать для расчетов  $D_i$  более простое уравнение (8.46). Значения константы  $B$  при десорбции были найдены из уравнения

$$B = (W_0 - W) / (W_0 - W_p) t^{1/2}, \quad (8.47)$$

а при адсорбции — из уравнения

$$B = (W - W_0) / (W_p - W_0) t^{1/2}, \quad (8.48)$$

где  $W_p$  — равновесное массосодержание, отвечающее данному значению  $p/p_s$  в окружающей среде.

Значения  $B$  находили из линейных участков графиков сушки, построенных в координатах  $W(t^{1/2})$ . По (8.46) определяли значения  $D_i$ , используя в качестве  $\beta$  угловой коэффициент изотермы для данной области значений  $p/p_s$ . Радиус гранулы был равен  $R_0 = 2 \text{ мм}$ . Затем, принимая  $D_i = m D_k$ , по уравнению (6.7) находим радиус пор. Результаты проведенных расчетов приводят к значениям  $r$ , близким к  $r_k$  и  $r_0$  для КСК-2. Так, среднее для всех точек значение радиуса пор получено равным  $6,0 \pm 1,7 \text{ нм}$ , что близко к  $r_0 = 5 \div 6 \text{ нм}$  и  $r_k = 4 \text{ нм}$ .

Уравнение (8.39) позволило количественно описать процесс глубокой сушки порошков полиолефинов, частицы которых содержат остаточный растворитель [254]. Кинетика сушки в вакууме и атмосфере гелия исследовалась путем регистрации количества испарившихся воды и бензола масс-спектроскопически по пикам  $m/z = 17$  для воды и  $m/z = 43$  для бензола. Проведенные расчеты привели к выводу, что при массосодержании  $W > 1\%$  имеет место кнудсеновская диффузия по сети микропор. При более низком массосодержании происходит смена механизма переноса. При  $W < 0,5 - 1\%$  скорость сушки резко снижается в связи с тем, что лимитирующей стадией процесса становится диффузия молекул растворителя через твердую полимерную матрицу. Соответствующие значения  $D_i$  составляют  $10^{-9} - 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ , что близко к значениям коэффициента диффузии в твердых телах.

Таким образом, развитая теория глубокой сушки пористых частиц, использующая в качестве основы для расчета изотермы адсорбции, достаточно хорошо согласуется с известными экспериментальными данными. Это позволяет рекомендовать ее для расчетов скорости сушки и выяснения механизма внутреннего массопереноса при глубокой сушке различных тонкопористых материалов.

#### 8.10. Термовлагопроводность

Термовлагопроводностью ненасыщенных пористых сред называют перенос массы под действием градиента температуры. Диффузия пара под действием градиента температуры описывается уравнением (6.17), течение капиллярного конденсата и смачивающих пленок — уравнениями (5.12) и (5.13). Определим с помощью этих уравнений термоградиентный коэффициент

$$\delta = c_m (\partial \mu / \partial T)_w, \quad (8.49)$$

входящий в известное уравнение термомассопроводности [211, 241]:

$$q = -K_m \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} - \delta \frac{\partial T}{\partial x} \right). \quad (8.50)$$

Используем для этого модель элемента пористой структуры, приведенную на рис. 8.18. Термическая подвижность жидкости, которую и характеризует коэффициент

$$\delta = (\partial W / \partial \mu)_T (\partial \mu / \partial T)_w \approx (\partial W / \partial T)_{T, w},$$

будет, очевидно, наибольшей при некоторой средней насыщенности пространства пор жидкостью (рис. 8.18, а). При очень низком массосодержании изменения  $W$  малы и  $\delta \rightarrow 0$ , что следует также и из  $c_m \rightarrow 0$  (рис. 8.17). При заполнении пор влагой, близком к полному (рис. 8.18, б), может происходить, как было показано в разд. 7.1, лишь небольшая деформация пузырьков газа в расширениях пор, без заметного изменения массосодержания. Вследствие этого, а также из-за  $c_m \rightarrow 0$  при  $W \rightarrow W_0$ , и здесь  $\delta \rightarrow 0$ . Следовательно, при некотором массосодержании значения  $\delta$ , как и  $c_m$ , должны проходить через максимум.

Обратимся к рассмотрению потоков массы в случае неполного заполнения пор влагой (см. рис. 8.18, а). Форма расширений  $H(y)$  может быть при этом подобрана такой, чтобы удовлетворить реальной зависимости между массосодержанием  $W$  и капиллярным давлением

$$P_k = \sigma [(1/r_1) + (1/r_2)]$$

( $r_1$  и  $r_2$  — главные радиусы кривизны поверхности мениска). Это определит зависимость от  $W$  также и коэффициента  $c_m$ , который также будет задан формой профиля  $H(x)$ . Такой подход позволяет моделировать пористые тела различной структуры.

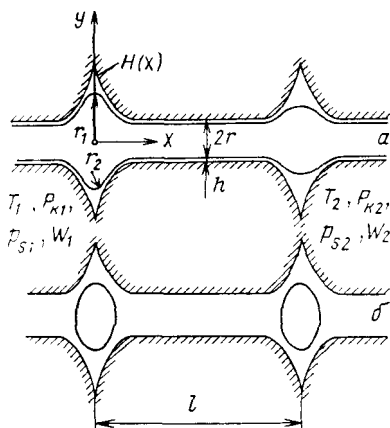


Рис. 8.18. Массоперенос в пористом теле при совместном действии градиентов температуры и давления при малом (а) и высоком (б) массосодержании

Капиллярная жидкость разъединяется пленочными участками, причем толщина пленок  $h$  связана с капиллярным давлением  $P_k$  соотношением (2.11). Для упрощения участкам пор между расширениями придана цилиндрическая форма. Радиус каналов равен  $r \gg h$ .

При наложении постоянного градиента температуры  $\nabla T$  начнется диффузия пара, термоменисковое и термокапиллярное течение жидкости в холодную часть пористого тела, что приведет к повышению ее массосодержания. Это вызовет в изолированной системе обратно-направленный поток пара и пленочной жидкости, вследствие чего установится стационарное состояние, когда потоки взаимно компенсируются. Оно может быть описано уравнением (7.9), принимая в нем суммарный поток  $Q=0$ . Оставляя лишь главные члены и переходя от градиентов давления пара  $\nabla p$  к градиентам капиллярного давления

$$\nabla P = -(RT/v_{mp}) \nabla p,$$

получим:

$$\left( \frac{\nabla \mu}{\nabla T} \right)_w = -v_m \frac{\nabla P}{\nabla T} = \frac{h^2 (\partial \sigma / \partial T)}{(2h^3/3v_m) - (r\eta D p v_m / R^2 T^2)}. \quad (8.51)$$

Значения  $(\nabla \mu / \nabla T) < 0$ , так как  $(\partial \sigma / \partial T) < 0$ . Поэтому отрицательны и значения  $\delta = c_m (\nabla \mu / \nabla T) = \nabla W / \nabla T$ , что следует также из того, что понижению температуры  $(\nabla T < 0)$  отвечает повышение массосодержания  $(\nabla W > 0)$ .

Анализ уравнения (8.51) показывает, что значения  $(\nabla \mu / \nabla T)$  стремятся к нулю как при  $h \rightarrow 0$ , так и при  $h \rightarrow \infty$ . Таким образом, вклад пленочного течения может повышать значения  $\delta$  в области средних массосодержаний. Рост толщины пленок в этой области массосодержания повышает термическую подвижность влаги, что объясняет повышение значений  $\delta$ .

Показанная на рис. 8.18 модель может быть использована также и для расчетов коэффициентов удельной массоемкости  $c_m$ , что позволяет на основе уравнений (8.49, 8.51) получить теоретические зависимости термоградиентного коэффициента  $\delta$  от массосодержания.

В том случае, когда значения  $p/p_s < 0,9$ , влиянием пленочного переноса можно пренебречь. Основную роль здесь начинает играть перенос пара. Стационарному состоянию в этом случае

будет отвечать равенство давления пара над менисками  $p_1 = p_2$ , где

$$\begin{aligned} p_1 &= p_{s1} \cdot \exp(-v_m P_{\kappa 1}/RT); \\ p_2 &= p_{s2} \cdot \exp(-v_m P_{\kappa 2}/RT). \end{aligned} \quad (8.52)$$

Повышенное давление насыщенного пара  $p_{s1} > p_{s2}$  при  $T_1 > T_2$  компенсируется соответствующим изменением кривизны менисков ( $P_{\kappa 1} > P_{\kappa 2}$ ). Из условия  $p_1 = p_2$  и уравнения Клапейрона — Клаузиуса

$$\Delta p_s \cdot \Delta T = \lambda_p s / RT^2$$

получим:

$$\nabla P / \nabla T = \lambda_p / v_m T; \quad \nabla \mu / \nabla T = -\lambda_p / T \quad (8.53)$$

( $\lambda_p$  — теплота испарения жидкости, Дж/моль). Как видно из (8.53), значения  $\nabla \mu / \nabla T$  практически постоянны. Ход зависимости  $\delta(W)$  определяется в этом случае изменениями значений  $c_m$ . Как видно из рис. 8.17, значения  $c_m$  в функции массосодержания проходят через максимум, что определяет такое же прохождение через максимум и значений  $\delta$ . Вид функции  $\delta(W)$  определяется главным образом значениями  $c_m(W)$ , зависящими, как было показано в разд. 8.9, от особенностей пористой структуры — функции распределения пор по размерам. Только в той области, где существен вклад пленочного переноса ( $p/p_s > 0,9$ ), можно ожидать некоторого повышения значений  $\delta$  по сравнению с переносом только пара.

Эксперименты с различными пористыми телами подтверждают прохождение термоградиентных коэффициентов через максимум [241, 255—257]. Для экспериментального определения  $\delta(W)$  используют методику, состоящую в измерении путем послойной разборки образцов или методом просвечивания  $\gamma$ -лучами распределения массосодержания по длине пористого тела, помещенного в тепло- и влагоизолированный контейнер. На концах образца при этом поддерживается постоянный градиент температуры  $\nabla T$ . Образец выдерживается в этих условиях в течение времени, достаточного для установления стационарного распределения влажности и температуры. По зависимостям  $W(x)$  и  $T(x)$  графическим дифференцированием находят локальные значения  $\delta(W) = \partial W / \partial T$ .

На рис. 8.19 в качестве примера показаны зависимости  $\delta(W)$ , полученные для кварцевого песка с размером зерен 0,1—0,25 мм. Перед опытами песок отмывали 0,1 N раствором HCl, а затем дистиллированной водой до нейтральных значений pH. Эксперименты вели с трехкратной повторностью при  $\nabla T = 10$  град/см. Увлажнение песка растворами до начального массосодержания  $W_n = 2,5 \cdot 10^2$  г/г проводили разбрызгиванием с последующим перемешиванием.

Повышение концентрации раствора ведет к уменьшению толщины смачивающих пленок и, как видно из сравнения кривых

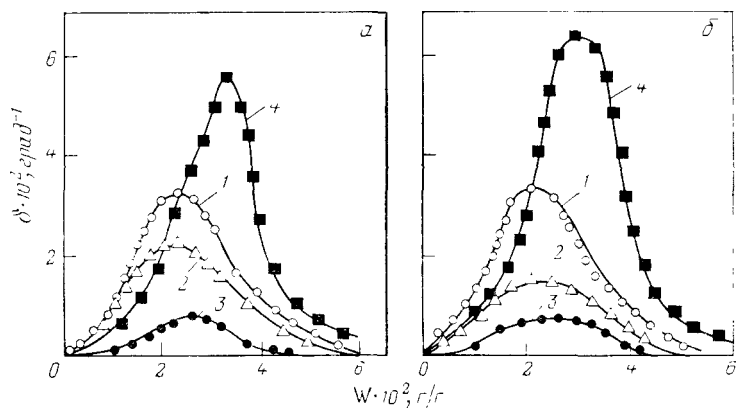


Рис. 8.19. Зависимости термоградиентного коэффициента  $\delta$  от влажности  $W$  кварцевого песка и концентрации электролита:

*a* — NaCl,  $C \leq 10^{-2}$  М (1);  $10^{-1}$  М (2) и 1 М (3); NaOH,  $C = 10^{-1}$  М (4);  
*б* — KCl,  $C \leq 10^{-2}$  М (1);  $10^{-1}$  М (2) и 1 М (3); KOH,  $C = 10^{-1}$  М (4)

1—3, к снижению значений термоградиентного коэффициента. Частично этот эффект связан также с тем, что перенос пара вызывает появление разности концентрации раствора. При этом стационарное состояние устанавливается при меньшем перепаде массосодержания, что связано с выравниванием давления пара не только из-за уменьшения кривизны менисков, но и вследствие падения концентрации раствора в холодной части образцов.

В случае растворов щелочи, стабилизирующих смачивающие пленки в результате роста электрического потенциала поверхности кварца, значения  $\delta$  заметно повышаются (кривые 4 на рис. 8.19). Напротив, введение HCl приближает состояние поверхности кварца к изоэлектрическому и снижает максимальные значения  $\delta$  примерно втрое (при  $\text{pH} \leq 3$ ). Здесь проявляется уже влияние пленочной подвижности, поскольку концентрация электролита в опытах, показанных кривыми 2 и 4, была одинаковой.

Такой же, но еще более резкий эффект вызывает добавление анионных ПАВ, повышающих заряд поверхности кварца и поверхности пленки, что ведет к росту значения  $\text{Pe}$ , а также высокомолекулярных веществ, гидрофилизирующих поверхность кварца [257]. Максимум значений  $\delta$  сдвигается при этом в сторону более высоких массосодержаний.

В общем случае максимумы  $c_m$  и значений  $(\nabla \mu / \nabla T)$  могут не совпадать. Пленочное течение может повышать значения  $\delta$  только в той области массосодержаний, когда толщина пленок значительна.

В почвах вклад пленочного переноса, как правило, мал. Скорость термического переноса влаги, однако, всегда больше рассчитанной по обычному уравнению диффузии пара. Это связано с комбинированным парожидкостным механизмом переноса Фп-

липа — де Фриза, рассмотренным в разд. 7.3 (см. рис. 7.12). Вклад пленочного механизма теплопереноса в почвах по данным А. М. Глобуса составляет 5—20 %, возрастаая с увеличением влажности почвы [256].

В более гидрофильных торфах при  $W > 1,5$  г/г преобладающим механизмом теплопереноса становится течение в жидкой фазе [255]. Здесь может проявляться течение не только в пленках, но и в тонких, заполненных влагой порах, пронизывающих агрегаты частиц. В последнем случае течение вызвано изменением капиллярного давления менисков под действием градиента поверхностного натяжения

$$\partial \sigma / \partial x = (\partial \sigma / \partial T) \nabla T.$$

Как видно из уравнения (8.50), от величины термоградиентного коэффициента зависит скорость суммарного массопереноса. При этом изотермический и неизотермический члены уравнения (8.50) могут иметь разные знаки. Так, при наружном прогреве пористого тела теплоток будет направлен внутрь образца, что замедлит скорость сушки. Поэтому для ускорения массообмена в ряде случаев целесообразен внутренний прогрев образцов, что достигается, например, при СВЧ-нагреве. Взаимодействие потоков под действием градиентов давления и температуры играет большую роль в почвах, температура верхних слоев которых меняется в зависимости от времени суток и погодных условий.

## 9 | СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Деформируемые пористые тела, состоящие из подвижных частиц, взаимодействующих друг с другом за счет поверхностных сил, могут претерпевать структурные изменения в ходе массообменных процессов. Это проявляется в изменении взаимного расположения частиц и числа контактов между ними (агрегирование, дезагрегирование), а также средних расстояний между частицами — толщины разделяющих их прослоек жидкости. К наиболее распространенным процессам перестройки структуры относятся набухание — при контакте и пропитке жидкостью и усадка — при сушке и других способах массоотдачи. Эти процессы сопровождаются изменениями средних размеров пор и их распределения по размерам, что делает скорость и механизм массообменных процессов зависящими также и от перестройки структуры. Изменяются, соответственно, и коэффициенты переноса, становящиеся функцией уже не только массосодержания, но и меняющейся структуры пористого тела. Все это существен-

ным образом осложняет расчеты. Получение строгих решений требует включения в теорию массообменных процессов информации об одновременно протекающей структурной перестройке.

Одной из причин структурных изменений являются изменения капиллярного и расклинивающего давления тонких слоев жидкости. Проведение соответствующих расчетов требует решения сложной задачи перемещения и переупаковки частиц дисперсной фазы. Возникающие при этом трудности проистекают из того, что частицы в пористом теле не занимают положения, отвечающие минимуму свободной энергии дисперсной системы. При получении пористых тел, в связи с малой подвижностью частиц, как правило образуются дефектные упаковки, когда выполняется лишь условие локального механического равновесия. Термодинамическому же равновесию отвечали бы более плотные упаковки, подобные жидкому или кристаллическому состояниям системы. Воздействием вибрации и при медленном формировании структуры удастся получать периодические коллоидные структуры и дисперсные тела с правильной упаковкой [258]. В ходе медленно протекающих геологических процессов образуются, например, глинистые осадочные породы с правильной упаковкой пластинчатых частиц, различные минералы. Однако большая часть пористых тел имеют пустоты — вакансионные дефекты структуры. При деформации такой структуры путем сдвига или сжатия пустоты могут заживляться и число дефектов уменьшаться. Быстрая же деформация может порождать новые дефекты.

Средние расстояния между частицами определяются, как было показано в гл. 1, потенциальными кривыми парного взаимодействия (см. рис. 1.4). Они могут иметь два минимума, из которых ближний, более глубокий, отвечает состоянию термодинамического равновесия. Его глубина, как правило, такова, что энергии теплового движения частицы недостаточно для переброски ее в дальнюю потенциальную яму. При быстром формировании структуры пористого тела, даже при отсутствии вакансионных дефектов, часть частиц может закрепиться в положении дальнего минимума, что приведет к образованию более рыхлой и менее связанной упаковки, состоящей из агрегатов частиц или участков с ослабленной связью между частицами. Деформация таких систем сопровождается изменением размеров и числа агрегатов. Медленная деформация должна вести, как правило, к переводу системы на более низкий энергетический уровень, так как приложенные напряжения позволяют преодолеть силовой барьер, разделяющий области дальней и ближней потенциальной ямы. Это вызывает уплотнение системы и образование сети более тонких пор. Быстрая же деформация может вызывать разрывы сплошности и делать структуру более рыхлой и менее упорядоченной [259].

Чем больше силы притяжения частиц и чем глубже первый потенциальный минимум, тем труднее организовать правильную

равновесную структуру пористого тела. Так, при формировании осадков из сильно взаимодействующих частиц структура осадка получается более рыхлой и более дефектной. При слабом притяжении и преобладании сил отталкивания силы тяжести и броуновского движения частиц достаточно для того, чтобы осадок имел более правильную периодическую структуру.

Относительно простому теоретическому анализу поддается случай периодических структур, самопроизвольно деформирующихся при удалении из них части жидкости вследствие происходящего при этом роста капиллярного давления. Для расчета процесса усадки — изменения объема, занимаемого упорядоченной пористой структурой, — достаточно информации о зависимости сил парного взаимодействия частиц от расстояния между ними.

### 9.1. Усадка периодической коллоидной структуры

Рассмотрим модель пористого тела, состоящего из правильной упаковки одинаковых сферических частиц радиуса  $r$ , образующих кубическую решетку. Элементарная ячейка такой решетки показана на рис. 9.1, *а*, а одно из плоских сечений — на рис. 9.1, *б*. Пусть в каждой единице объема содержится  $n$  частиц. Расстояние между узлами решетки обозначим через  $2a$ . Сила парного взаимодействия частиц определяется уравнением Дерягина (1.16):

$$f(H) = \pi r G(h) \quad (9.1)$$

( $H$  — кратчайшее расстояние между поверхностями частиц). Рассчитаем энергию взаимодействия  $G(h)$  плоских поверхностей той же природы, что и частицы. Ограничимся при этом учетом сил электростатического отталкивания и дисперсионного притяжения, для чего используем уравнения (1.1), (1.2) и (1.9). При этом для перехода от  $\Pi(h)$  к  $G(h)$  используем уравнение (1.15).

На рис. 9.2 приведена рассчитанная зависимость  $f(H)$  для частиц кварца радиусом  $r = 0,7$  (кривая 1) и  $0,6$  мкм (кривая 2)

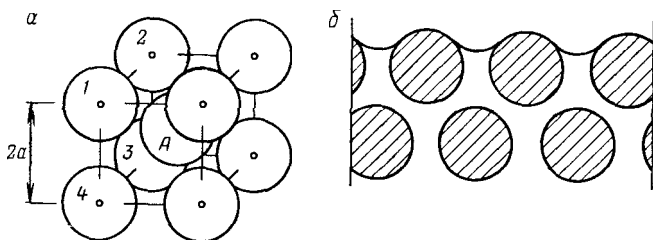


Рис. 9.1. Модель пористого тела, состоящего из сферических частиц, расположенных в узлах кубической решетки (*а*), и строение поверхности увлажненного пористого тела (*б*).

Пояснения см. в тексте

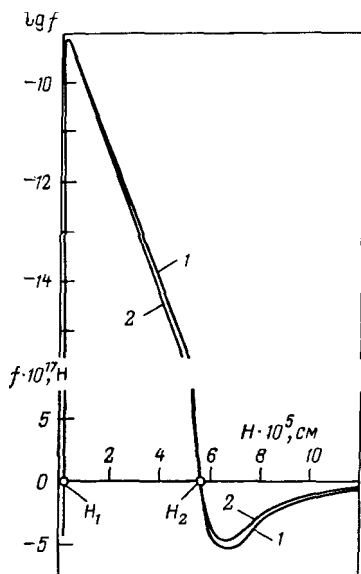


Рис. 9.2. Зависимость силы взаимодействия  $f$  от расстояния  $H$  между сферическими частицами в водном растворе:  
 $r$  (см) =  $0,7 \cdot 10^{-4}$  (1) и  $0,6 \cdot 10^{-4}$  (2)

в водном растворе 1-1-электролита с концентрацией  $C = 10^{-4}$  моль/л. Потенциал поверхности частиц в этом растворе принят равным  $\psi = -150$  мВ. Расчеты энергии электростатического взаимодействия  $G_e(h)$  сделаны по уравнению (1.9), молекулярного  $G_m(h)$  — по уравнению (1.1), принимая  $A = -7 \cdot 10^{-21}$  Дж. Ввиду большой высоты силового барьера (около  $10^{-5}$  Н) зависимость  $f(H)$  построена в двух разных масштабах: полулогарифмическом — при  $H < 5 \cdot 10^{-5}$  см и обычном — при  $H > 5 \cdot 10^{-5}$ , — для области дальней потенциальной ямы.

Положению фиксации частиц в дальней потенциальной яме отвечает расстояние  $H_2 = 5,7 \cdot 10^{-5}$  см. Глубина ямы мала ( $\approx 10^{-2} kT$ ), и броуновское движение частиц в неограниченной среде должно размывать решетку, переводя дисперсную систему в жидкообразное или газообразное состояние. Большая высота потенциального барьера ( $\approx 5 \cdot 10^4 kT$ ) не позволяет тепловому движению перебросить частицы в глубокий ближний минимум, отвечающий фиксации частиц на расстоянии  $H_1 = 2,7 \cdot 10^{-7}$  см. Естественно, эта ситуация относится к выбранным условиям: высокому заряду частиц и низкой концентрации раствора, когда велики и являются дальнедействующими электростатические силы отталкивания. Однако в каждом конкретном случае можно получить свои силовые кривые  $f(H)$  и провести их анализ. Для сближения частиц и уточнения прослойки между ними необходимо преодолеть резко нарастающие при уменьшении  $H$  силы

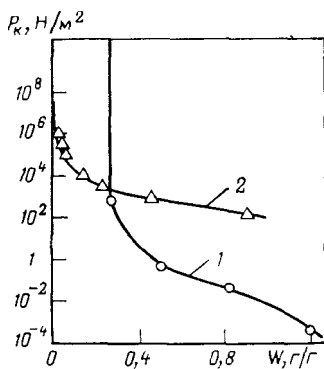


Рис. 9.3. Рассчитанные теоретически зависимости капиллярного давления  $P_k$  от массосодержания  $W$  деформируемой системы, состоящей из сферических (1) или пластинчатых (2) частиц

электростатического отталкивания. При сохранении показанного на рис. 9.1, *а* способа упаковки частиц (при  $H_2 = 5,7 \cdot 10^{-5}$  см шаг решетки  $a_2$  равен  $2 \cdot 10^{-4}$  см для  $r = 7 \cdot 10^{-5}$  см и  $1,8 \cdot 10^{-5}$  см — для  $r = 6 \cdot 10^{-5}$  см) сближение приведет к появлению потенциального минимума, так как смещение в любую сторону от центрального состояния частицы *A* связано с совершением работы по преодолению растущих сил отталкивания при любом направлении смещения. Это приводит при  $a < a_2$  к фиксации частиц в решетке и участию их только в колебательном тепловом движении.

Давление, которое действует на стенки контейнера, ограничивающего такую упорядоченную систему, равно  $P = F/S$ , где  $F = 4f/\sqrt{3}$  — сила отталкивания частицы *A* от частиц 1—4 и  $S = 4a^2$  — площадь, к которой относится действие этой силы.

В пористых телах давлением, сохраняющим целостность ограниченной системы отталкивающихся частиц, является капиллярное давление  $P_k$ . Оно образуется при условии хорошего смачивания вогнутыми менисками на наружной поверхности образца (рис. 9.1, *б*). Можно получить простую связь между объемом системы и ее капиллярным давлением, считая, что процесс структурной перестройки протекает квазиравновесно, т. е. в каждый момент времени выполняется условие  $P = f/a^2 \sqrt{3} = P_k$ . Это возможно при невысокой скорости удаления влаги, когда частицы успевают сместиться в положение, отвечающее уменьшающемуся шагу *a* при сохранении взаимной ориентации частиц, заданной той же кубической решеткой. Скорость смещения частиц контролируется вязким сопротивлением прослоек дисперсионной среды. При данной величине параметра решетки *a* максимальное капиллярное давление приближенно равно  $P_m \approx \approx 2\sigma/a$ . При условии  $P > P_m$  начнется обезвоживание поверхностного слоя, сопровождающееся отступанием менисков в глубь пористого тела. Это произойдет, если скорость удаления массы вследствие испарения превышает скорость поступления жидкости вследствие сжатия образца и выдавливания жидкости из пространства между частицами.

Скорость линейной усадки образца можно оценить, используя выражение для скорости сближения частиц по линии центров *v* под действием внешней силы  $f_b$ :

$$v = da/dt = 2H(f_b - f)/3\sqrt{3}\eta r^2, \quad (9.2)$$

где  $H = (a\sqrt{3} - 2r)$  — расстояние между поверхностями частиц;  $\eta$  — вязкость прослоек.

Сила  $f_b$  при этом должна превышать силу отталкивания частиц  $f$ . При  $f_b = f$  система находится в состоянии механического равновесия. При  $f_b < f$  начнется всасывание жидкости в пористое тело, что имеет место при набухании. При  $f_b > f$  происходит усадка: постоянная решетки *a* уменьшается со скоростью, определяемой уравнением (9.2).

Каждому значению *a*, определяющему массосодержание системы  $W = [(3a/\pi r)^2 - 1] \cdot \rho/\rho_t$ , где  $\rho$  и  $\rho_t$  — плотности жидкости

и твердой фазы, отвечает определенное равновесное капиллярное давление  $P_k$ . На рис. 9.3 приведена зависимость  $P_k(W)$ , рассчитанная для рассматриваемого случая (кривая 1). В системе, испытывающей усадку, капиллярное давление, как и в пористых телах с жестким скелетом, растет с уменьшением влажности. Однако, в отличие от жестких пористых структур, массосодержание меняется здесь только за счет уменьшения расстояний между частицами. Поры — промежутки между частицами — остаются при этом полностью заполненными жидкостью.

Приведенные на рис. 9.3 данные показывают, что равновесное капиллярное давление в рассматриваемой системе много меньше максимального  $P_m = 2\sigma/a$ , отвечающего предельной кризисе менисков. Так как значения  $a$  меняются мало (от  $1,08 \cdot 10^{-4}$  — при  $W = 1,2$  г/г до  $0,81 \cdot 10^{-4}$  см — при контакте частиц), значения  $P_m$  меняются, соответственно, от  $1,3 \cdot 10^5$  до  $1,73 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>. Это означает, что отступление фронта менисков может здесь начаться только после образования структуры из полностью сблизившихся частиц ( $H=0$ ). Такая структура является жесткой и недеформируемой в связи с тем, что сблизившиеся частицы находятся в глубоком первом потенциальном минимуме. Зависимость  $P$  от  $W$  становится при этом более резкой (см. рис. 9.3), в связи с тем, что теперь начинают обезвоживаться, как это было показано на рис. 2.15, капиллярные манжеты.

Расчеты показывают, что даже принимая вязкость в уравнении (9.2) повышенной вдвое, вязкое сопротивление сближению частиц не является лимитирующей стадией, контролирующей релаксацию системы к состоянию равновесия. При значениях  $f_b$  того же порядка, что и  $f$ , скорость сближения частиц составляет  $10^{-2}$ — $10^{-1}$  см/с. Для обеспечения двухфазности системы в ходе усадки должны быть, соответственно, малы и скорости испарения. Скорость удаления влаги не должна превышать  $v$ .

При быстром высушивании, когда на поверхности сразу устанавливается предельное капиллярное давление  $P_k = P_m$ , соответственно растет и скорость вязкой деформации системы; значения  $v$  по порядку величины составляют  $\geq 1$  см/с. Контролирующей стадией в этом случае является уже не процесс сближения частиц, а вязкое сопротивление при течении жидкости через всю решетку частиц к поверхности испарения. При этом в пористом теле развивается градиент внутреннего давления, что приведет при значительных линейных размерах пористого тела к неоднородной в направлении массопереноса усадке, что и наблюдается в действительности. Поверхностные слои испытывают значительную, часто — предельную усадку и более не деформируются.

Применительно к глинистым породам, сложенным из тонких пластинчатых частиц, расчеты набухания и компрессии, в том числе при сушке, проводятся непосредственно в рамках модели плоских прослоек [260]. Эта модель позволяет значительно проще и нагляднее рассмотреть и усадку таких пористых тел при сушке. На рис. 9.4 штриховым контуром выделен элементарный

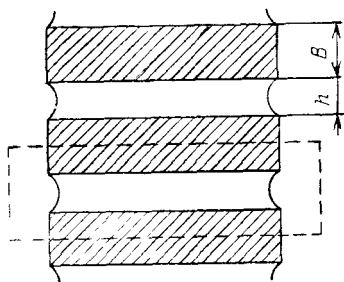


Рис. 9.4. Модель деформируемого пористого тела, составленного из плоских частиц

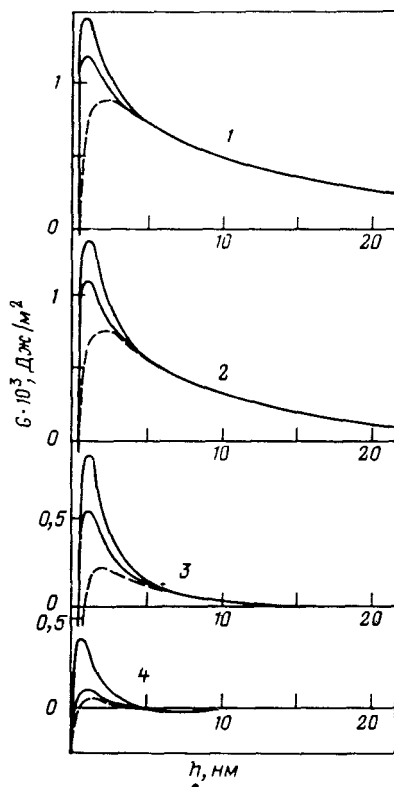


Рис. 9.5. Потенциальные кривые  $G(h)$  взаимодействия плоских частиц в водных растворах электролита 1-4:

1 —  $10^{-4}$  М,  $\psi_1 = -150$  мВ; 2 —  $10^{-3}$  М,  $\psi_1 = -100$  мВ; 3 —  $10^{-2}$  М,  $\psi_1 = -45$  мВ; 4 —  $10^{-1}$  М,  $\psi_1 = -25$  мВ

слой пористого тела, массосодержание которого равно  $W = h\rho/(B-h)\rho_T$ , где  $B$  — толщина слоя твердой фазы.

Расклинивающее давление  $\Pi > 0$ , действующее в прослойке жидкости толщиной  $h$  (в пренебрежении влиянием силы тяжести), уравнивается капиллярным давлением мениска  $P_K$ . Учитывая в первом приближении только электростатическое отталкивание, выраженное уравнением (1.11), получим при  $B \gg h$  следующее соотношение между массосодержанием  $W$  и капиллярным давлением:

$$P_K = (\pi\epsilon_0/2) (\rho_T B W kT / ez\rho)^2. \quad (9.3)$$

Результаты расчетов, в которых принято  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>;  $\rho_T = 2,2$  г/см<sup>3</sup>;  $B = 10^{-5}$  см,  $z = 1$  и  $\epsilon_0 = 80$ , показаны кривой 2 на рис. 9.3. Поскольку поры заполнены влагой, эта зависимость характеризует равновесные состояния пористого тела: изменения его объема при изменении капиллярного давления  $P_K$ . При мягком режиме сушки, когда испарение идет с наружной поверхности образца, деформация пористого тела осуществляется квазиравновесно, в соответствии с уравнением (9.3). При жестком режиме сушки может испаряться большее количество жидкости,

чем выжимается капиллярным давлением. Фронт менисков отступит при этом в глубь образца, испарение затормозится и пересохшая поверхность корки затруднит дальнейшее деформирование образца. Возникающие внутренние напряжения могут привести к образованию трещин и крошению. Как будет показано в следующих разделах, такие процессы реально протекают в пористых телах.

На рис. 9.5 приведены потенциальные кривые  $G(h)$ , рассчитанные для случая плоских прослоек между силикатными пластинчатыми частицами [10]. Штриховые кривые построены по теории ДЛФО с учетом двух составляющих расклинивающего давления — электростатической и молекулярной. Сплошные кривые  $G(h)$  построены с дополнительным учетом структурных сил — верхние при  $K_s = 2 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>, нижние — при  $K_s = 10^6$  Н/м<sup>2</sup> (см. гл. 1). Анализ зависимостей  $G(h)$ , построенных для различной концентрации электролита 1-1 в дисперсионной среде, показывает, что учет структурных сил, особенно заметно проявляющихся в случае гидрофильных частиц, приводит к росту потенциального и соответственно силового барьера. В гидрофильных пористых телах это приводит к тому, что даже при резком росте капиллярного давления силовой барьер может не преодолеваться, и между сближившимися частицами сохранится тонкая невытесненная прослойка. Прямые измерения для водных прослоек между поверхностями слюды показывают, что для выдавливания одного — двух последних слоев воды необходимо давление, превышающее сотни атмосфер. В гидрофильных системах зависимости  $P_K$  от  $W$  является более плавной (кривая 2 на рис. 9.3), и усадка может быть обратной в связи с тем, что «сухие» контакты частиц не имеют места.

Повышение концентрации электролита, происходящее, например, в верхних слоях пористого тела при испарении растворов (см. разд. 8.1), снижает высоту потенциального барьера и уменьшает структурное отталкивание. В этом случае возможен переход через потенциальный барьер с образованием плотных, в том числе необратимых контактов частиц. Такое поведение характерно для гидрофобных систем, когда под действием преобладающих сил молекулярного притяжения частицы сближаются до атомных контактов.

Таким образом, механизм процессов двухфазной усадки можно, в принципе, рассмотреть на основе простых, примитивных моделей пористых структур. Однако поскольку реальные пористые структуры много сложнее и разнообразнее по строению, получаемые результаты могут пока претендовать только на качественный анализ явления усадки при испарении. Адгезия частиц за счет капиллярных сил при неполном насыщении жидкостью рассмотрена в работе [261].

## 9.2. Экспериментальные исследования механизма усадки при сушке

Измерения линейной и объемной усадки выполнены для многих деформирующихся пористых тел: глин, торфа, строительных материалов, пищевых продуктов, кожи [241, 262—270].

Объемную усадку характеризуют обычно коэффициентом  $\beta$ , равным отношению относительного изменения объема  $V$  пористого тела при изменении его массосодержания:

$$\beta = d(V/V_0)/dW. \quad (9.4)$$

Постоянство значения  $\beta$  в ходе сушки указывает на то, что изменения массосодержания пропорциональны изменению объема. Для систем, состоящих из примерно одинаковых частиц, таких, как глины и некоторые виды торфа, значения  $\beta$  постоянны вплоть до первого критического массосодержания. Это показывает, что испарение здесь идет преимущественно с поверхности образца и усадка происходит за счет изменения объема удаленной влаги. Этот механизм усадки хорошо согласуется с рассмотренной в разд. 9.1 моделью.

В том случае, когда пористое тело состоит из деформируемых пористых частиц, для начала их деформации требуются более высокие капиллярные давления. Усадка здесь развивается не сразу. Вначале опорожняются крупные поры между частицами, вследствие чего скорость испарения падает. Лишь после того как начнется удаление влаги из пористых частиц с более мелкими размерами пор, капиллярное давление может возрасти в достаточной мере для начала их деформирования, что вызовет усадку.

В пористых телах с двумя резко различными размерами пор вначале усадка происходит за счет сужения крупных пор. После формирования капиллярных менисков в более тонких каналах происходит их деформирование, что меняет темп усадки. При широком распределении пор по размерам может развиваться нелинейная усадка с постепенно меняющимся коэффициентом  $\beta$ .

В пористых телах с жесткими частицами усадка заканчивается после их сближения. В том случае, когда частицы сближаются до «сухого» контакта, система теряет обратимость в связи со срастанием частиц. Если между частицами сохраняются жидкие прослойки, то увлажнением можно перевести систему в начальное состояние: усадка является обратимой. Степень необратимости усадки зависит от лиофильности системы. В случае лиофобных систем возможно срастание частиц (кристаллизационные контакты). Лиофильные системы при неполном удалении жидкости сохраняют обратимость. Поскольку поверхность реальных частиц гетерогенна, обычно образуются контакты различной природы и усадка является обратимой лишь частично. Более высокая скорость усадки в конце сушки может быть связана не столько с капиллярными эффектами, сколько с само-

произвольным молекулярным притяжением частиц при их сближении капиллярными силами на расстояние, отвечающее переходу через силовой барьер (см. рис. 9.5). Стягивание частиц заканчивается при достижении ими расстояния (обычно доли нанометра), отвечающего глубокой первой потенциальной яме.

Величина усадки на последней стадии сушки зависит от расстояния между положением силового барьера и первой потенциальной ямы (см. рис. 1.4). В лиофильных пористых телах, где кроме электростатических сил отталкивания действуют также и структурные силы, это расстояние больше. Введение ПАВ и полимеров увеличивает его еще более. Связь усадки с видом потенциальных кривых парного взаимодействия частиц подтверждается значительным влиянием рН дисперсной среды, ее солевого состава и добавок ПАВ на ход усадки [269]. При введении ПАВ, кроме того, меняется и поверхностное натяжение, что приводит к уменьшению капиллярного давления и меньшей усадке [270].

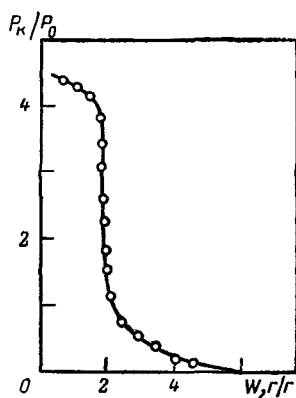
Первые оценки напряжений, возникающих в пористом теле при его сушке, были выполнены М. С. Остриковым с сотр. [262, 266]. Они основывались на измерении силы, необходимой для недопущения усадки. При этом, однако, метод измерения влиял на ход усадки, что затрудняет интерпретацию результатов.

Причиной, вызывающей усадку, по крайней мере на ее начальной стадии, является капиллярное давление. Н. И. Гамаюновым с сотр. [267, 268] удалось разработать для измерения напряжений, возникающих при усадке, удачный метод жесткого манометра. В высушиваемый образец помещается датчик с упругими стенками, деформация которых воспринимается заполняющей датчик жидкостью и передается на чувствительный механотронный преобразователь. Тарировкой получают калибровочную кривую, связывающую показания прибора с давлением, действующим на стенки датчика. Такая система, в силу малой деформации стенок и малого диаметра датчика (5 мм), не оказывает заметного влияния на ход структурнообразовательных процессов в образце. При применении этого метода было показано, что в глинах внутреннее давление при сушке растет в соответствии с ростом сил капиллярного давления. Коэффициент усадки остается при этом примерно постоянным, немного (на 5—10%) снижаясь при снижении влагосодержания. При  $W < 0,1$  г/г значения  $P$  стабилизируются вследствие роста прочности образующейся структуры.

С помощью микротензиометров — тонких запаянных с одного конца стеклянных капилляров (диаметром 0,1—5 мкм) Н. И. Гамаюновым с сотр. [267, 268] проведены измерения капиллярного давления. Капилляры частично заполнены влагой, так что у запаянного конца остается столбик воздуха. При росте капиллярного давления в сохнувшем образце часть влаги отсасывается из внедренного в образец капилляра. Величина капиллярного давления определяется по увеличению длины столбика

Рис. 9.6. Зависимость капиллярного давления  $P_k/P_0$  от влажности высушиваемого торфа  $W$  [268].

$P$  — атмосферное давление



воздуха. Этим методом можно определять, в силу малого размера датчиков, также и распределение давления внутри пористого тела.

Измерения показывают [268], что давление максимально у поверхности и падает в направлении к центру образца. Это является следствием значительного вязкого сопротивления течению жидкости в деформирующихся порах. Оно приводит к неоднородной деформации в различных слоях образца, более значительной у поверхности и много меньшей — в центре. На рис. 9.6 приведена в качестве примера зависимость капиллярного давления  $P_k$  от влажности  $W$  высушиваемого торфа [268]. Ход этой зависимости качественно согласуется с приведенной теоретической зависимостью  $P_k(W)$  на рис. 9.3 (кривая 1). При повышении температуры капиллярное давление  $P_k$  снижается из-за уменьшения поверхностного натяжения. Однако температурное изменение зависимостей  $P_k(W)$  не просто пропорционально  $\sigma(T)$ , так как расстояния между частицами, определяющие массосодержание, зависят от сил парного взаимодействия частиц  $F(H)$ , также зависящих от температуры. Ее повышение, в частности, уменьшает силы структурного отталкивания в связи с разрушением особой структуры граничных слоев, повышает ионное произведение воды (от  $10^{-14}$  при  $22^\circ\text{C}$  до  $10^{-13}$  при  $60^\circ\text{C}$ ), что изменяет адсорбцию потенциалопределяющих ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  и, следовательно, заряд поверхности.

С аналогичных позиций можно рассматривать и обратный процесс — набухание деформируемого пористого тела при контакте со свободной жидкостью. Для глин такие расчеты на основе модели пластинчатых частиц (см. рис. 9.4) проведены в работах [271—275]. При этом удалось количественно объяснить зависимость давления набухания  $P_n$  от влагосодержания на основе изотерм  $\Pi(h)$  расклинивающего давления тонких плоских прослоек. При правильной, параллельной ориентации пластинчатых частиц глины, что достигается медленным осаждением, давление набухания численно равно осредненному по толщине всех формирующихся прослоек расклинивающему давлению. Как было показано Ф. Лоу, отталкивание гидрофильных частиц глины при сжатии прослоек определяется главным образом структурными силами [272], что подтверждается и опытами Ю. И. Тарасевича с сотр. [273]. В ряде случаев удается трактовать зависимости  $P_n(W)$  на основе теории электростатического отталкивания [271,

275] или осмотического давления, связанного с изменением концентрации ионов в тонких прослойках [273].

В зависимости от природы глины и состава ее обменного комплекса вклад различных составляющих расклинивающего давления может быть различным. Во всяком случае, теория поверхностных сил позволяет объяснить эффекты набухания и усадки. Для их количественного описания должны быть известны электрические потенциалы частиц глины и константы структурных сил, зависящие от состава раствора.

В том случае, когда усадка осуществляется не просто за счет сближения частиц, а вследствие сдвиговых деформаций в результате развития локальных градиентов давления, темп и ход усадки определяются реологическими свойствами системы. Последние также зависят от сил парного взаимодействия частиц, что позволяет использовать их для микрореологических расчетов. Такой подход развит в работах [258, 276—282] применительно к полимерам и концентрированным дисперсиям, образующим периодические коллоидные структуры. Предложенные в этих работах методы расчета устанавливают функциональную связь между потенциальными кривыми парного взаимодействия частиц в дисперсной системе, с одной стороны, и ее структурно-механическими свойствами — с другой. Использование модельных пористых структур и теории поверхностных сил создает основу для решения задачи управления структурообразовательными процессами в ходе массообменных процессов. Можно надеяться, что совершенствование техники расчетов и подбор адекватных моделей дисперсий позволит перейти от качественных прогнозов к количественным.

## 10 | СМАЧИВАНИЕ И КАПИЛЛЯРНАЯ ПРОПИТКА

Явление смачивания, приводящее к формированию краевого угла между жидкостью и твердой поверхностью, лежит в основе механизмов, определяющих равновесие и кинетику жидкостей в пористых телах. Величина равновесного краевого угла  $\theta_0$  определяется полем поверхностных сил — энергией взаимодействия жидкости с твердой поверхностью. Слабое взаимодействие ведет к несмачиванию, сильное приводит к растеканию жидкости по поверхности, ее полному смачиванию. В этой главе будет рассмотрен механизм формирования краевых углов, явление гистерезиса смачивания, а также ряд процессов массообмена, прямо зависящих от величины краевого угла и его изменений при течении.

## 10.1. Краевые углы

Развитие теории поверхностных сил сделало возможным количественные оценки краевых углов в зависимости от физических свойств твердой поверхности и взаимодействующей с ней жидкости. В разд. 2.3 были приведены уравнения (2.18) и (2.19), позволяющие на основании изотерм расклинивающего давления смачивающих пленок  $\Pi(h)$  или изотерм адсорбции  $\Gamma(p/p_s)$  рассчитывать значения равновесного краевого угла  $\theta_0$ , характеризующего смачивание. Уравнение (2.18) применимо для небольших краевых углов  $\theta_0 \leq 40-45^\circ$ , когда на поверхности образуются смачивающие пленки. Уравнение (2.19) позволяет продвигаться в область более высоких  $\theta_0$ , когда поверхность покрыта более тонкими адсорбционными пленками.

Дадим вначале определение понятия краевого угла  $\theta_0$ . В состоянии равновесия краевой угол определяется в точке пересечения с подложкой продолжения невозмущенного поверхностными силами профиля мениска или капли (кривая 2 на рис. 10.1). Мениск смачивающей жидкости контактирует при этом с поверхностными пленками, равновесная толщина которых  $h_0$  определяется видом изотерм  $\Pi(h)$  или  $\Gamma(p/p_s)$ . Значение  $h_0$  отвечает расклинивающему давлению  $\Pi(h_0) = P_0 = P_\kappa$  или относительному давлению пара

$$p_0/p_s = \exp(-v_m P_\kappa / RT)$$

( $P_\kappa$  — капиллярное давление мениска).

Уравнение Юнга связывает равновесное значение краевого угла  $\theta_0$  с межфазными натяжениями на границах твердое тело — пар  $\sigma_{sv}$  и твердое тело — жидкость  $\sigma_{sl}$  и поверхностным натяжением жидкости  $\sigma$ :

$$\sigma \cos \theta_0 = \sigma_{sv} - \sigma_{sl}. \quad (10.1)$$

Однако поскольку величины  $\sigma_{sv}$  и  $\sigma_{sl}$  не доступны прямому измерению, определить из (10.1) значение краевого угла  $\theta_0$  не представляется возможным. Уравнение Юнга используется поэтому для решения обратной задачи — нахождения разности  $\sigma_{sv} - \sigma_{sl}$  по измеренным значениям  $\theta_0$ .

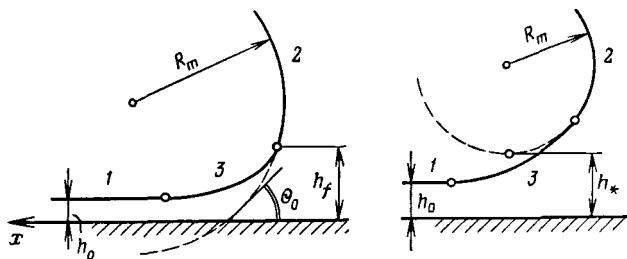


Рис. 10.1. Различные случаи равновесия менисков с пленками в узкой плоской щели

Сравнивая (10.1) и (2.18), можно заметить, что последнее уравнение как раз и дает определение разности  $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$ . Вывод уравнения (2.18) основывается на определении  $\sigma_{SV}$ .

Для твердой поверхности, покрытой адсорбционной пленкой, это может быть сделано, однако, только при использовании предположения, что состояние твердой поверхности не меняется при переходе от контакта с жидкостью к ее контакту с паром. Тогда по уравнению адсорбции Гиббса можно найти изменения  $\sigma_{SV}$  по сравнению со стандартным состоянием, за которое принимается состояние толстой пленки, свободная энергия которой просто равна сумме поверхностных межфазных энергий  $\sigma_{SL}$  и  $\sigma$ . Значение  $\sigma_{SV}$  для тонкой пленки находится тогда путем добавления изменения межфазной энергии вследствие адсорбции жидкости, рассчитываемого по известному уравнению Гиббса. При утончении пленки от стандартного состояния ( $h = \infty$ ) до данной ее толщины  $h_0$  получается следующее выражение для  $\sigma_{SV}$ :

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma + \int_0^{\Pi_0} h \, d\Pi. \quad (10.2)$$

Для разности межфазных энергий получим, переходя к интегрированию по  $dh$ :

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma + \Pi_0 h_0 + \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) \, dh, \quad (10.3)$$

что совпадает с приводившимся уравнением (2.18). Возможность расчета разности  $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$  на основе изотерм расклинивающего давления  $\Pi(h)$  позволяет использовать модифицированное таким методом уравнение Юнга для расчетов краевых углов.

На рис. 10.2 представлены различные виды наиболее часто встречающихся изотерм. Изотермы 1 и 2 отвечают полному смачиванию, а изотермы 3 и 4 — неполному, когда образуется конечный краевой угол  $\theta_0 > 0$ . В соответствии с уравнениями (2.18, 2.19) величина краевого угла пропорциональна разности площадей, образуемых графиком изотермы в области  $\Pi < 0$  и  $\Pi > 0$ . Так, в случае изотермы 3 краевой угол пропорционален разности заштрихованных площадей  $a$  и  $b$ , равных величине интеграла в уравнениях (2.18, 2.19). Второй член этих уравнений для менисков и капель с радиусом кривизны  $r > 10^{-3}$  см много меньше третьего и им можно пренебречь. Тогда при равенстве площадей  $a$  и  $b$  краевой угол равен  $0^\circ$ . При  $a < b$  имеет место полное смачивание, при  $a > b$  — неполное. Изотерма, показанная кривой 4, отвечает плохому смачиванию, и ее ветвь, лежащая при  $p/p_s < 1$ , может относиться уже не к смачивающим, а к адсорбционным пленкам. Как видно из сравнения кривых 1—4, ухудшение смачивания сопровождается уменьшением толщин равновесных пленок  $h_0$  при данном значении капиллярного давления  $P_K$ .

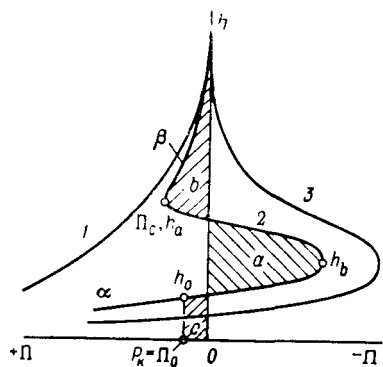
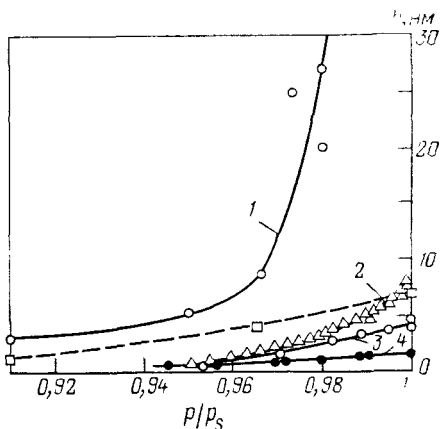


Рис. 10.2. Различные виды изотерм  $\Pi(h)$  расклинивающего давления смачивающих пленок.

Пояснения см. в тексте

Рис. 10.3. Изотерма  $h(p/p_s)$  для пленок воды на поверхности кварца различной гидрофильности.

Пояснения см. в тексте



На рис. 10.3 приведены изотермы полимолекулярной адсорбции паров воды на плоской поверхности кварца, полученные методом эллипсометрического измерения толщины  $\alpha$ -пленок [26]. Изотермы 1—4 относятся к различной степени гидрофильности поверхности кварца. Краевые углы воды на этих поверхностях составляли:  $\theta_0 = 0$  (кривая 1),  $\theta_0 = 5^\circ$  (кривая 2),  $\theta_0 = 10^\circ$  (кривая 3) и  $\theta_0 = 90^\circ$  (кривая 4). При относительном давлении пара  $p/p_s = 0,98$  толщина пленок составляет, соответственно, 20 нм; 4 нм; 2,5 нм и 1 нм.

Различный вид изотерм на рис. 10.2 связан с различным вкладом отдельных составляющих поверхностных сил (см. гл. 1). Так, изотермы типа 1 характерны для неполярных жидкостей, где действуют преимущественно силы молекулярного отталкивания поверхностей пленки ( $\Pi_m > 0$ ). Изотермы типа 2 и 3 характерны для пленок воды и водных растворов, где на больших толщинах действуют преимущественно силы электростатического отталкивания  $\Pi_e > 0$ , которые сменяются при уменьшении толщины пленок либо силами молекулярного притяжения  $\Pi_m < 0$ , либо силами электростатического притяжения, что имеет место при различном по величине потенциале поверхностей пленки ( $\psi_1 \neq \psi_2$ ). Повышение концентрации растворов электролита, уменьшающее силы электростатического отталкивания, смещает изотермы от кривой 2 к кривым 3 и 4. В области малых толщин заметный вклад дают также структурные силы. Гидрофилизация поверхности ведет к росту значений  $\Pi_s > 0$ , что приводит к росту толщин пленок  $h_0$ . Гидрофобизация смещает изотермы в сторону кривой 4, и толщина пленок  $h_0$  снижается до

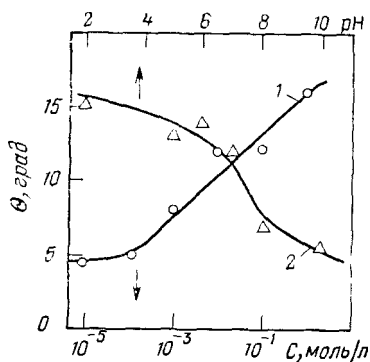


Рис. 10.4. Зависимости краевого угла  $\theta_0$  водных растворов на поверхности кварца от концентрации KCl (1) и от pH (2) при постоянной ионной силе  $10^{-2}$  моль/л ( $\text{HCl} + \text{KCl} + \text{KOH}$ )

монослоя (рис. 10.3) в связи с уменьшением силы структурного отталкивания. Происходящая при этом смена знака структурных сил ( $\Pi_s < 0$ ) приводит к дальнейшему ухудшению смачивания и росту краевых углов ( $\theta_0 > 90^\circ$ ).

На рис. 10.4 приводятся результаты расчетов краевых углов по уравнению (2.18) для водных растворов на поверхности кварца [283]. Кривая 1 построена для растворов KCl различной концентрации с учетом трех составляющих поверхностных сил: молекулярной  $\Pi_m$ , рассчитанной по уравнению (1.1); электростатической  $\Pi_e$ , рассчитанной численными методами, и структурной  $\Pi_s$  — по уравнению (1.14). Параметры структурной изотермы  $\Pi_s(h)$  выбирались так, чтобы получить наилучшее согласие кривой 1 с экспериментальными данными [284], представленными на рис. 10.4 точками. Значения  $K_s$  в уравнении (1.14) изменялись при этом от  $2 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> для раствора  $10^{-5}$  моль/л до  $-2 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup> — для  $C=1$  моль/л, что отражает эффект разрушения и перестройки граничных слоев при повышении концентрации электролита (см. разд. 2.3).

При  $C=10^{-2}$  моль/л значение  $K_s=0$ , что указывает на отсутствие структурных сил ( $\Pi_s=0$ ) при этой концентрации ионов. Поэтому при проведении расчетов  $\theta_0$  при ионной силе  $10^{-2}$  моль/л и разных pH (кривая 2) можно было обойтись только двумя составляющими:  $\Pi_m$  и  $\Pi_e$ . При этом, как видно из рис. 10.4, получено хорошее согласие теоретической кривой 2 с экспериментальными точками на графике.

Ухудшение смачивания при повышении концентрации раствора KCl (кривая 1) связано, как показывают расчеты, с подавлением как сил электростатического, так и структурного отталкивания. Это приводит при постоянстве  $\Pi_m$  к смещению изотерм в область  $\Pi < 0$ . Так, если при  $C=10^{-5}$  моль/л изотерма  $\Pi(h)$  имеет вид изотермы 3 на рис. 10.2, то при  $C \geq 0,1$  моль/л она приближается к изотерме 4. Повышение концентрации электролита используется, в частности, в практике флотации для улучшения сцепления пузырьков воздуха с частицами.

Снижение pH (кривая 2) переводит поверхность кварца в изоэлектрическое состояние. Силы электростатического отталкивания уменьшаются и краевые углы растут. При pH=2 на поверхности остаются очень тонкие пленки  $h_0$ , сохраняющие устойчивость только за счет молекулярных сил. Напротив, рост pH,

увеличивающий концентрацию потенциалопределяющих  $\text{OH}^-$ -ионов, ведет к росту отрицательных потенциалов поверхностей кварца и пленки, к повышению сил электростатического отталкивания и, как следствие этого, к улучшению смачивания.

Таким образом, использование теории поверхностных сил позволяет не только указать возможные пути управления смачиванием, но и, в ряде случаев, позволяет получить согласующиеся с экспериментами значения краевых углов.

Для управления смачиванием часто используют ПАВ. На рис. 10.5 приводятся рассчитанные теми же методами изотермы  $\Pi(h)$  для случаев, когда ионогенные ПАВ, адсорбируясь на поверхности пленки, граничащей с газом, меняют ее электрический потенциал  $\psi_2$ . Потенциал поверхности кварца  $\psi_1$  принят в этих расчетах постоянным и равным  $\psi_1 = -100$  мВ. Расчеты проведены для фоновой концентрации раствора  $\text{KCl } 10^{-3}$  моль/л. Использованы те же, что и ранее для растворов  $\text{KCl}$ , параметры изотермы структурных сил ( $K_s = 10^8$  Н/м<sup>2</sup> и  $l = 0,25$  нм при  $C = 10^{-3}$  моль/л). Исходной, т. е. без добавок ПАВ, является изотерма 6, отвечающая концентрации электролита  $\text{KCl } 10^{-3}$  моль/л. Потенциалы поверхностей принимали в этом случае

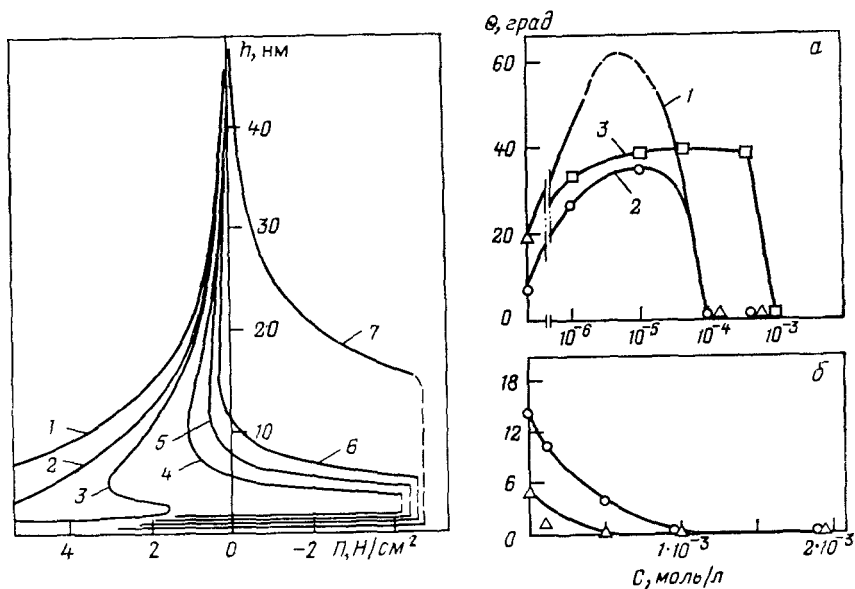


Рис. 10.5. Рассчитанные теоретически изотермы  $\Pi(h)$ , демонстрирующие влияние ионогенных ПАВ на смачивание

Рис. 10.6. Влияние ионогенных ПАВ на краевые углы водных растворов на поверхности кварца:

$\sigma$  — ЦТАБ,  $10^{-1}$  М  $\text{NaCl}$ ,  $\theta_A$  (1) и  $\theta_R$  (2);  $10^{-6}$  М  $\text{KCl}$ ,  $\theta_A$  (3);  
 $\delta$  —  $\text{NaDS}$ ,  $10^{-1}$  М  $\text{NaCl}$ ,  $\theta_A$  (1) и  $\theta_R$  (2)

равными  $\psi_1 = -100$  мВ и  $\psi_2 = -25$  мВ. Расчеты приводят, как было показано на рис. 10.4, к значению  $\theta_0 = 8^\circ$ .

Повышение отрицательного потенциала  $\psi_2$ , что отвечает адсорбции анионоактивного ПАВ, сдвигает изотермы в область положительных значений расклинивающего давления. Так, при  $\psi_2 = -35$  мВ рассчитанное значение краевого угла снижается до  $7^\circ$  (кривая 5 на рис. 10.5), а при  $\psi_2 = -45$  мВ — до  $5^\circ$  (кривая 4). Дальнейший рост отрицательных значений  $\psi_2$  уже приводит к полному смачиванию: изотермы 3 ( $\psi_2 = -65$  мВ), 2 ( $-75$  мВ) и 1 ( $-100$  мВ) целиком располагаются в области  $P > 0$ .

Если на поверхности пленки адсорбируется катионоактивное ПАВ, заряжающее эту поверхность положительно, то в связи с притяжением отрицательно ( $\psi_1 = -100$  мВ) и положительно ( $\psi_2 = -100$  мВ) заряженных поверхностей ( $P_e < 0$ ) вся изотерма смещается в область  $P < 0$ , что приводит к росту краевого угла до  $28^\circ$  (кривая 7 на рис. 10.5).

Проведенные расчеты хорошо согласуются с результатами прямых измерений краевых углов водных растворов ПАВ на поверхности кварца [285]. На рис. 10.6 приводятся измеренные методом дифференциальной интерференции значения краевых углов, образуемых растворами со смачивающими пленками небольшого радиуса окружающим пленку капиллярным мениском. На рис. 10.6, а показаны зависимости наступающих  $\theta_A$  (кривая 1) и отступающих  $\theta_R$  (кривая 2) краевых углов для водных растворов катионоактивного цетилтриметиламмония бромистого (ЦТАБ). Добавка этого ПАВ к  $10^{-1}$  моль/л NaCl приводит к росту краевых углов, что связано с преимущественной адсорбцией ПАВ при  $C \leq 10^{-5}$  моль/л на поверхности пленки. При более высокой концентрации становится возможной адсорбция ПАВ и на поверхности кварца, что вначале нейтрализует, а затем перезаряжает поверхность кварца. В последнем случае обе поверхности пленки оказываются заряжены одноименно (положительно), что снова приводит к их отталкиванию ( $P_e > 0$ ) и, в результате, — к полному смачиванию. Качественно аналогичные результаты были получены в работе [286] (кривая 3), где фоновым раствором был  $10^{-6}$  моль/л KCl.

Добавка анионного ПАВ — додецилсульфата натрия (NaDS), повышающего отрицательные потенциалы  $\psi_1$  и  $\psi_2$ , приводила, как это и следует из теории, только к улучшению смачивания (рис. 10.6, б).

Понятие краевого угла применимо до тех пор, пока продолжение мениска пересекает подложку. Предельным случаем является  $\theta_0 = 0$  (рис. 10.1, кривая 4), когда площади  $a$  и  $b$  на рис. 10.2 равны друг другу. Для изотерм 1 и 2 на этом рисунке профиль невозмущенного мениска уже не касается подложки (кривая 3 на рис. 10.1). Степень хорошего смачивания характеризуется при этом разностью между шириной щели  $H$  (или радиусом капилляра) и радиусом кривизны мениска  $R_m$ :  $h^* =$

$=H-R_m$ . Чем больше величина отношения  $\gamma=h^*/h_0$ , тем совершенней смачивание. При  $h^*>0$  уравнение (2.18) неприменимо, так как величина интеграла становится положительной. В этом случае должны использоваться другие уравнения теории, а именно уравнения (2.15, 2.16), позволяющие при данной ширине щели  $H$  рассчитать радиус кривизны мениска  $R_m=\sigma/P_\kappa$  и затем величину  $h^*$ .

Как показано на рис. 10.1, между мениском смачивающей жидкости 2 и равновесной смачивающей пленкой  $h_0$  образуется переходная зона 3, где действуют одновременно капиллярные и поверхностные силы. Профиль переходной зоны можно рассчитать из уравнения (2.12), используя известную для данной системы подложка — жидкость изотерму расклинивающего давления  $\Pi(h)$ . Протяженность переходной зоны по вертикали определяется радиусом действия поверхностных сил ( $10^{-6}$ — $10^{-5}$  см). Протяженность вдоль поверхности подложки приблизительно равна  $l \approx (h_0 H)^{1/2}$  [14]. Так, например, для пор шириною 10 мкм и при  $h_0 \approx 10^{-5}$  см  $l \approx 1$  мкм. Для воды и водных растворов низкой концентрации прямые интерференционные измерения дают значения  $l$ , составляющие около 5—7 мкм [287].

Существование переходной зоны приводит к эффекту, предсказанному в общем случае еще Гиббсом, — эффекту линейного натяжения [288]. По аналогии с поверхностным натяжением  $\sigma$ , когда переходная зона между жидкостью и ее паром заменяется плоскостью натяжения, — переходная зона между мениском и пленкой может быть заменена линией трехфазного контакта (рис. 10.7), которой приписывается некоторый радиус  $r$  и линейное натяжение  $\kappa$ . В отличие от  $\sigma$ , линейное натяжение может быть как положительным, так и отрицательным, вызывая стремление кругового периметра радиуса  $r$  к стягиванию в первом случае или к расширению — во втором.

При замене переходной зоны линией трехфазного контакта в уравнение Юнга вводится дополнительный член  $\kappa/r$ :

$$\sigma \cos \theta_0 = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} + (\kappa/r). \quad (10.4)$$

Положительные значения  $\kappa$  ведут к росту значений  $\theta_0$ , а отрицательные — к их уменьшению.

Полученные экспериментально оценки линейного натяжения для воды и водных растворов показывают, что в случае неболь-

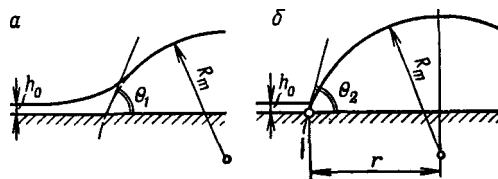


Рис. 10.7. К определению линейного натяжения периметра трехфазного контакта радиуса  $r$

ших красных углов значения  $\chi$  отрицательны и составляют по порядку величины  $10^{-11}$ — $10^{-10}$  Н. Таким образом, влияние линейного натяжения становится заметным ( $\chi/r \geq 10^{-4}$  Н/м) при  $r \leq 10^{-4}$ — $10^{-5}$  см, т. е. для капель очень малого радиуса. Действие линейного натяжения особенно заметно, например, на начальной стадии формирования флотационного контакта — при сближении пузырьков газа с частицами, а также при конденсации паров воды на твердых поверхностях — на стадии образования зародышей конденсата [289].

Теоретические расчеты линейного натяжения для капель на твердой подложке проведены путем сравнения (при равном химпотенциале капель и равном капиллярном давлении  $P_k$ ) краевых углов  $\theta$ , образуемых при учете переходной зоны между мениском и пленкой (см. рис. 10.7, а) и при замене этой реальной ситуации линией трехфазного контакта (см. рис. 10.7, б), к которой относятся все связанные с существованием переходной зоной избытки [290]:

$$\sigma(\cos \theta_1 - \cos \theta_2) = \chi/r. \quad (10.5)$$

Расчеты, проведенные на основе уравнения (2.12), приводят к отрицательным значениям  $\chi$ , совпадающим по порядку величины с определенными экспериментально. Величина линейного натяжения зависит от параметров изотермы расклинивающего давления и от радиуса периметра смачивания, что связано с зависимостью от  $r$  формы переходной зоны. Однако если влияние кривизны на поверхностное натяжение проявляется, как известно, при  $r$  порядка размера молекул, то в случае линейного натяжения влияние кривизны линии трехфазного контакта проявляется при много больших значениях  $r$ , порядка радиуса действия поверхностных сил.

При  $r \rightarrow \infty$  абсолютные значения  $\chi$  стремятся к предельному значению  $\chi_0$ , приближенно равному  $\chi_0 = -2\sigma h_f \operatorname{tg} \theta_0$ , где  $h_f$  — радиус действия поверхностных сил. Как видно из этого выражения, значения  $|\chi_0|$  тем выше, чем больше  $h_f$  и больше краевого угла. Однако уравнение (2.15), на основе которого были проведены расчеты, применимо лишь для небольших  $\theta_0$ , когда профиль переходной зоны является пологим ( $dh/dx \ll 1$ ).

При ухудшении смачивания возможно резкое изменение профиля переходной зоны с образованием на нем «ступеньки» в области неустойчивых толщин пленок [291]. Это может являться причиной смены знака  $\chi$ , обнаруженной экспериментально [288].

## 10.2. Гистерезис краевого угла

До сих пор рассматривались равновесные значения краевых углов  $\theta_0$ , отвечающие условию термодинамического равновесия капли или мениска жидкости на твердой, недеформируемой подложке. Однако при попытке перемещения капли или мениска

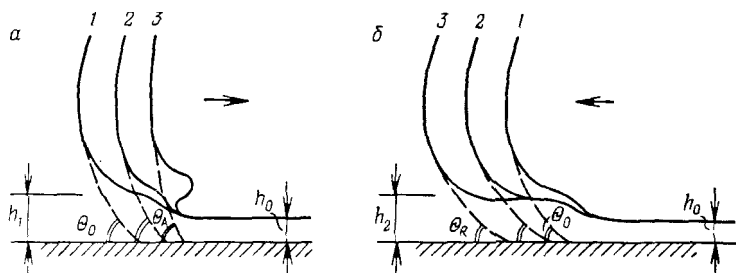


Рис. 10.8. Состояния механического равновесия мениска в области краевых углов  $0_R < \theta < \theta_A$

экспериментально обнаруживается, что (при  $\theta_0 < 90^\circ$ ) для смещения линии смачивания необходимо при наступании жидкости на свободную часть поверхности повысить краевой угол до  $\theta_A > \theta_0$ . Отступление жидкости начинается при краевом угле  $\theta_R \leq \theta_0$ . Это явление носит название гистерезиса краевого угла.

В экспериментах собственно и измеряются значения наступающих ( $\theta_A$ ) и отступающих ( $\theta_R$ ) краевых углов, так как установление термодинамически равновесного состояния системы, контролируемого массообменными процессами между объемной жидкостью и смачивающими или адсорбционными пленками на поверхности, требует обычно значительного времени. В интервале краевых углов  $\theta_R < \theta < \theta_A$  могут реализоваться состояния частного механического равновесия (рис. 10.8). Кривые 1 отвечают здесь профилю мениска в состоянии термодинамического равновесия, когда  $\theta = \theta_0$ . При  $\theta > \theta_0$  (кривая 2 на рис. 10.8, а) быстро устанавливается равновесие в объеме массивной жидкости — под мениском и в переходной зоне, где вязкие сопротивления малы. С тонкой пленкой  $h_0$  равновесие при этом отсутствует. При  $\theta > \theta_0$  жидкость должна была бы перетекать в пленку. Но из-за высокого вязкого сопротивления течению в тонкой пленке этот процесс протекает медленно. Поэтому в каждый данный момент времени профиль мениска и переходной зоны принимает форму, отвечающую состоянию ее механического равновесия, в отсутствие равновесия с пленкой. Чем пленка толще, тем быстрее приходит она в равновесие с мениском. Но толстые пленки образуются только при хорошем смачивании. Поэтому при уменьшении  $\theta_0$  гистерезис практически не наблюдается. Чем тоньше пленка, чем хуже смачивание, тем сильнее проявляется гистерезис краевого угла.

В работе [292] рассчитаны профили, отвечающие состоянию механического равновесия мениска и переходной зоны на основе уравнения (2.15). Это позволило найти предельный профиль, отвечающий  $\theta_0 = \theta_A$ , когда механическое равновесие становится невозможным и мениск приходит в движение (кривая 3 на рис. 10.8). При этом его движение происходит в результате «переливания» жидкости на практически неподвижную пленку.

Этот механизм впервые был рассмотрен Я. И. Френкелем [293] применительно к скатыванию капель с наклонной плоскости.

Приближенно значения  $\theta_1$  можно определить на основании изотермы  $\Pi(h)$  из уравнения [292]:

$$\cos \theta_0 - \cos \theta_1 = 1 + (1/\sigma) \int_{h_0}^{h_1} \Pi(h) dh, \quad (10.6)$$

где  $h_1$  — толщина пленки в области перегиба профиля переходной зоны (рис. 10.8, а).

При отступании мениска предельное состояние при  $\theta = \theta_R$  отвечает образованию горизонтального участка на переходной зоне (кривая 3 на рис. 10.8, б), когда за начавшим отступать мениском остается метастабильная  $\beta$ -пленка. Так как она полностью смачивается объемной жидкостью, отступающий угол (при не очень высоких  $\theta_0$ ) близок к нулю.

Рассмотренный механизм гистерезиса вызван затрудненностью массообмена между мениском и пленкой. Он имеет место на любых поверхностях, в том числе молекулярно-гладких и энергетически однородных.

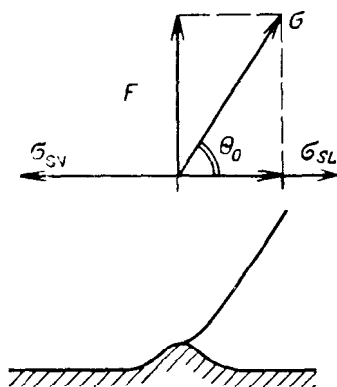
На шероховатых поверхностях или поверхностях, содержащих энергетически неоднородные участки, проявляется более сильный гистерезис другой природы. Для преодоления выступов или менее гидрофильных участков поверхности необходимы более высокие значения краевого угла  $\theta_1$ , в то время как отступление облегчается и зависит от равновесного краевого угла  $\theta_2$  гидрофильных участков или угла наклона скатов. Таким образом, движение вперед и назад происходит при разных значениях краевого угла  $\theta_1 > \theta_2$ . Оба они считаются отвечающими равновесным углам, но для разных участков поверхности. В общем случае принимается, что на гетерогенной поверхности локально реализуются различные равновесные значения  $\theta_i$ . Наличие областей гетерогенности (геометрической или химической) макроскопического масштаба приводит к скачкообразному перемещению линии смачивания.

Следует заметить, что «шероховатость» может самопроизвольно возникать на первоначально гладкой, но деформируемой под действием нескомпенсированной нормальной составляющей силы  $F$  поверхности (рис. 10.9). Величина этой силы, действующей на периметре смачивания, определяется уравнением Юнга:

$$F = \sigma \sin \theta_0. \quad (10.7)$$

Ее действие компенсируется напряжениями, возникающими в твердой подложке. Высота образующегося «валика» определяется величиной модуля упругости подложки. Деформация легко обнаруживается визуально, например, на поверхности гелей желатины.

Расширение периметра контакта сопровождается при этом совершением работы деформации. По А. И. Русанову [294]



этот эффект может быть сведен к линейному натяжению особого рода  $\kappa_d > 0$ , составляющему около  $10^{-5}$  Н, что на много порядков выше истинного линейного натяжения  $\kappa$ . При перемещении мениска происходит смещение волны поверхностной деформации. Существование переходной зоны между мениском и пленкой приводит к тому, что сила  $F$  приложена в действительности не в точке, а распределена по участку поверхности вблизи линии контакта протяженностью в несколько микрометров [295].

Шероховатость поверхности влияет не только на начало движения капель и менисков, но и приводит к изменению равновесного краевого угла  $\theta_{\text{ом}}$  по сравнению с  $\theta_0$  на аналогичной гладкой подложке. Изменения краевого угла связаны с изменением фактической площади контакта жидкости с твердой поверхностью. Рассмотрение условий равновесия в этом случае приводит к уравнению Венцеля — Дерягина [296]:

$$\cos \theta_{\text{ом}} = K \cos \theta_0, \quad (10.8)$$

где  $K$  — коэффициент шероховатости, равный отношению фактической площади контакта к ее проекции на горизонтальную плоскость.

Для краевых углов  $\theta_0 < 90^\circ$  повышение  $K$  приводит к уменьшению краевого угла по сравнению с гладкой поверхностью. При высоких значениях  $K$   $\theta_{\text{ом}} \rightarrow 0$ , что ведет к полному смачиванию. В практических целях для обеспечения полного смачивания часто используют именно шероховатые поверхности. Отсутствие гистерезиса связано здесь с заполнением впадин жидкостью под действием капиллярных сил, что облегчает массообмен с объемной жидкостью и снимает гистерезисные явления.

Для поверхностей, состоящих из  $m$  различных микроучастков, отличающихся величинами равновесных краевых углов  $\theta_i$ , среднее значение краевого угла определяется как

$$\cos \theta_0 = \sum_{i=1}^m \varphi_i \cos \theta_i, \quad (10.9)$$

где  $\varphi_i$  — доля различных участков.

Особенности гистерезиса краевого угла расплавов, когда возможны химические реакции с твердыми, в том числе металлическими подложками, рассмотрены в монографии [297].

### 10.3. Динамические краевые углы

После того как преодолевается значение  $\theta_A$  или  $\theta_R$  начинается движение мениска относительно поверхности. При этом распределение давлений вследствие вязких потерь меняется, что приводит к изменению формы мениска. Если теперь мысленно продолжить невозмущенную часть профиля движущегося мениска до пересечения с подложкой, то определенное этим способом значение краевого угла обнаруживает зависимость от скорости  $v$  смещения периметра смачивания. Динамические краевые углы  $\theta_d$ , как показывают опыты, начинают отличаться от статических  $\theta_0$  и превышать их при  $v \geq 10^{-3}$  см/с.

Гидродинамические расчеты и прямые наблюдения с помощью взвешенных в жидкости частиц приводят к следующей картине поля скоростей вблизи движущегося мениска (рис. 10.10). Основное вязкое сопротивление создают наиболее тонкие слои жидкости в области  $A$  вблизи линии смачивания. В более крупном масштабе эта область показана на рис. 10.10 внизу — для случая смачивающих ( $a$ ) и адсорбционных ( $b$ ) пленок. Для гидрофильных поверхностей, когда изотермы  $\Pi(h)$  (рис. 10.2) дают в состоянии равновесия толщины  $h_0$  (при  $P_0 = P_K$ , где  $P_K$  — капиллярное давление мениска до начала его движения), отвечающие смачивающим пленкам (см. разд. 2.2), возможно чисто гидродинамическое решение задачи, так как пленка  $h_0$  представляет собою вязкую жидкость.

Выражение для градиента давления в текущей жидкости, учитывающее как капиллярные, так и поверхностные силы, можно получить из уравнения (2.12). Для одномерного течения в направлении оси  $x$  (рис. 10.10,  $a$ ) получим:

$$\frac{dP}{dx} = -\sigma \frac{d^3h}{dx^3} - \frac{d\Pi(h)}{dx} = -\left(\sigma \frac{d^3h}{dx^3} + \frac{d\Pi}{dh} \cdot \frac{dh}{dx}\right), \quad (10.10)$$

где для кривизны поверхности использовано приближение пологих профилей слоя  $K \simeq d^2h/dx^2$ .

Локальное применение уравнения вязкого течения плоской пленки (5.1) и условия неразрывности при стационарном движении мениска в плоском капилляре со скоростью  $v = \text{const}$  приводит к следующему уравнению [298, 299]:

$$-(h^3/3\eta) (dP/dx) = v [h(x) - h_0]. \quad (10.11)$$

После подстановки в него выражения (10.10) получим [300]:

$$\frac{d^3h}{dx^3} + \frac{1}{\sigma} \frac{d\Pi}{dh} \cdot \frac{dh}{dx} = \frac{3\eta v}{\sigma h^3} (h - h_0), \quad (10.12)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $\eta$  — вязкость жидкости.

В случае очень толстых пленок  $h_0 \geq 0,1$  мкм, что имеет место при хорошем смачивании, можно ограничиться учетом только капиллярных эффектов. В этом случае в левой части уравнения

Рис. 10.10. Схема линий тока вблизи наступающего мениска в капилляре и вид области контакта  $A$  в случае смачивающих (а) и адсорбционных (б) пленок

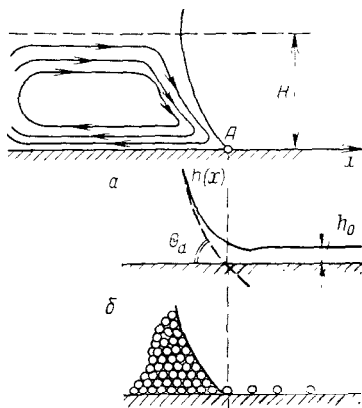
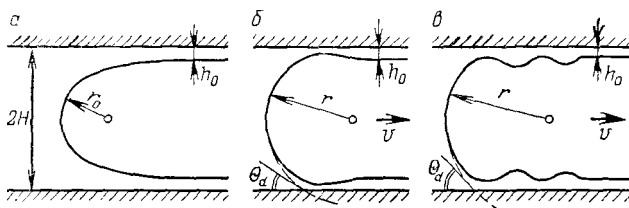


Рис. 10.11. Профили мениска и переходной зоны в состоянии равновесия (а) и при растущей скорости движения (б, в)



(10.12) сохраняется только первый член. Решение уравнения (10.12) как в этом случае, так и тем более при учете поверхностных сил, требует применения численных методов [300, 301]. Исключение составляет лишь случай малых значений критерия  $N = v\eta/\sigma$ , когда удается получить аналитическое решение [302]:

$$\operatorname{tg} \theta_a = 3,4N^{1/3}. \quad (10.13)$$

Как видно из этого уравнения, динамический краевой угол растет с ростом скорости движения наступающего мениска.

В общем случае решение (10.12) требует задания изотермы расклинивающего давления смачивающих пленок  $\Pi(h)$ . В работе [300] было получено численное решение для изотерм вида  $\Pi = A/h^n > 0$ , отвечающих полному смачиванию. Форма профиля текущей переходной зоны зависит при этом от величины параметра  $\alpha$ , равного

$$\alpha = nA^{1/n}\Pi_0^{n(n-1)/\sigma^{1/3}}(3\eta v)^{2/3}, \quad (10.14)$$

где  $\Pi_0 = P_k = \sigma/r_0$  — капиллярное давление покоящегося равновесного мениска (рис. 10.11, а), определяющее также и толщину пленки при  $x \rightarrow \infty$ :  $h_0 = (A/\Pi_0)^{1/n}$ .

При  $\alpha > 1,89$  толщина слоя имеет единственный минимум, как это показано на рис. 10.11, б. При  $\alpha < 1,89$ , что отвечает растущим значениям скорости течения или малым толщинам пленок (т. е. малым значениям константы поверхностных сил  $A$ ), перед наступающим мениском образуются волнистые пленки (рис. 10.11, в). При  $A = 0$ , когда действуют только капил-

лярные силы, образуются только волнистые пленки, т. е. всегда, при всех скоростях течения, имеет место профиль, показанный на рис. 10.11, в. Включение поверхностных сил приводит к гашению капиллярных волн в связи с появлением положительного расклинивающего давления, стремящегося выровнять толщины пленки.

На рис. 10.12 в качестве одного из примеров приводятся результаты численных расчетов динамического краевого угла  $\theta_d$  в функции критерия  $N = v\eta/\sigma$ . Расчеты проведены для  $n=3$ ,  $\sigma=30$  мН/м,  $\eta=0,1$  Н·с/м<sup>2</sup> и  $A=10^{-21}$  Дж. Решение применимо не только для плоской щели, но и для цилиндрических капилляров при условии  $H \gg h_0$ , которое в данном случае выполнялось. Для определения  $\theta_d$  использовали участок профиля  $h(x)$  постоянной кривизны  $d^2h/dx^2 = \sigma/r = \text{const}$ , непосредственно примыкающий к переходной зоне и находящийся поэтому еще в области пологости профиля ( $dh/dx \ll 1$ ). При малой скорости течения ( $N < 10^{-3}$ ) значения  $H/r = \cos \theta_d$  близки к 1, что отвечает равновесному краевому углу  $\theta_0 = 0$ . При  $N > 10^{-3}$  значения  $H/r$  становятся меньше 1, и динамический краевой угол растет. Отличия  $\theta_d$  от  $\theta_0$  обнаруживаются тем раньше и рост  $\theta_d$  происходит тем резче с изменением  $N$ , чем больше при прочих равных условиях, ширина щели  $H$  или радиус капилляра, определяющие толщину равновесной смачивающей пленки  $h_0$ . Так, толщине пленки  $h_0 = 15$  нм отвечает на рис. 10.12 кривая 1;  $h_0 = 7,4$  нм — кривая 2 и  $h_0 = 1,6$  нм — кривая 3. При наибольшей толщине пленки  $h_0 = 15$  нм результаты расчетов совпадают с проведенными без учета расклинивающего давления [301], а при малых  $N$  — с уравнением (10.13).

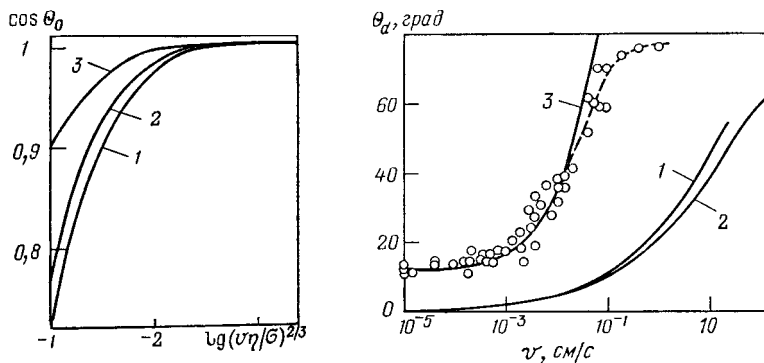


Рис. 10.12. Зависимости динамического краевого угла  $\theta_d$  от параметра  $\eta v/\sigma$ :

	1	2	3
$H$ , см	$10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
$h_0$ , нм	15	7,4	1,6

Рис. 10.13. Экспериментальная зависимость  $\theta_d(v)$  (точки) и ее сравнение с гидродинамическими теориями (1, 2), развитыми для условий полного смачивания ( $\theta_0=0$ ), и с расчетами по уравнению (10.19) (3)

При  $N \leq 0,2$  и  $\cos \theta_d > 0,6$  получено хорошее согласие с теорией для глицерина ( $\eta = 1,4$  н·с/м<sup>2</sup>,  $\sigma = 62$  мН/м) в кварцевых капиллярах радиусами от 53 до 412 мкм [301] при различной толщине  $h_*$  предварительно нанесенных на поверхность смачивающих пленок — от 0,1 до 8 мкм. Их толщина на порядок превышала термодинамически равновесную толщину  $h_0$  пленок глицерина. При приближении  $h_*$  к  $h_0$  наблюдалось отклонение от теории в связи с неучитываемым в [301] влиянием поверхностных сил. Удовлетворительное согласие с гидродинамической теорией получено и для вязкого парафинового масла [303].

Для воды и других маловязких жидкостей область применимости гидродинамической теории определяется тем, какой толщины пленки существуют перед наступающим мениском. Измерения  $\theta_d$  для воды выполнены в плоских щелях и капиллярах [304, 305]. Значения  $\cos \theta_d$  определялись из известного уравнения капиллярного поднятия Уошборна [306]. Оно представляет собою модификацию уравнения Пуазейля, в котором в качестве градиента давления используется разность между капиллярным  $P_k = 2\sigma \cos \theta/r$  и гидростатическим  $P_r = \rho g H$  давлениями, отнесенная к высоте столба жидкости в капилляре  $H$ . Текущее значение  $\cos \theta_d$  определяется по экспериментально измеренной скорости подъема жидкости  $v = dH/dt$  при данном значении  $H(t)$ :

$$\cos \theta_d = (H/\sigma) [(4v\eta/r) + (\rho g r/2)], \quad (10.15)$$

где  $r$  — радиус капилляра;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $\rho$  — плотность жидкости.

На рис. 10.13 точками показаны экспериментальные результаты, полученные для воды в кварцевых вертикально установленных капиллярах радиусами от 15 до 25 мкм и длиной до 1 м [305]. Предварительно на поверхности капилляра формировалась путем адсорбции пара при  $p/p_s = 1$   $\alpha$ -пленка, толщина которой, как следует из кривой 2 на рис. 10.3, близка к  $h_0 = 4 \div 5$  нм. Равновесные краевые углы воды с этой пленкой, измеренные по высоте капиллярного поднятия  $H_0$  (при  $t \rightarrow \infty$ ), составляли от  $\theta_0 = 8^\circ$  до  $14^\circ$  — для разных капилляров. Значения  $\theta_0$  показаны на рис. 10.13 слева от оси ординат.

Гидродинамическая теория дает, в результате численных расчетов по уравнению (10.12), зависимость  $\theta_d$  от  $v$ , показанную кривой 1. Кривой 2 изображены результаты расчетов по уравнению (10.13). Как видно из сравнения экспериментальных данных с гидродинамической теорией, согласие имеется лишь качественное. Аналогичный вывод следует и из анализа других экспериментальных данных для воды [304].

Количественные расхождения связаны прежде всего с тем, что расчеты по уравнению (10.12) проведены пока только для случая полного смачивания и монотонных изотерм  $\Pi(h)$  типа  $\Pi = A/h^n$ . Для пленок воды на кварце (когда  $\theta_0 = 5 \div 10^\circ$ ) характерны изотермы S-образного типа (см. рис. 2.6), что существен-

но изменяет форму профиля переходной зоны (рис. 10.8) и, следовательно, зависимость  $\theta_d$  от  $v$ .

Для интерпретации экспериментальных зависимостей динамического краевого угла  $\theta_d(v)$  в случае неполного смачивания часто используют модель адсорбционных пленок (рис. 10.10, б). При этом принимается, что основное сопротивление смещению мениска создается непосредственно в зоне контакта. Наиболее физически обоснованной выглядит модель [307], развитая на основе теории скоростей реакций Эйринга. В состоянии равновесия, при  $\theta = \theta_0$ , обмен между молекулами жидкости под мениском и в адсорбционном слое регулируется симметричным потенциальным барьером. При этом число молекул, переходящих из адсорбционного слоя в объем жидкости, равно числу молекул, переходящих в обратном направлении. В отсутствие равновесия при  $\theta > \theta_0$  или  $\theta < \theta_0$  потенциальный барьер перестает быть симметричным. При этом линия смачивания смещается со скоростью

$$v = a_c (j_F - j_B). \quad (10.16)$$

Здесь  $j_F$  и  $j_B$  — частота скачков молекул в прямом и обратном направлении и  $a_c$  — длина скачков. При  $\theta > \theta_0$   $j_F > j_B$ , и линия смачивания смещается в направлении оси  $x$  со скоростью  $v$ , равной в соответствии с теорией вязкости Эйринга [279]:

$$v = 2a_c \left[ \frac{kT}{\hbar} \exp\left(-\frac{G}{kT}\right) \right] \text{sh} \left[ \frac{\sigma(\cos \theta_0 - \cos \theta_d)}{nkT} \right], \quad (10.17)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $G$  — высота потенциального барьера;  $n$  — число молекул на единице площади поверхности вблизи линии смачивания;  $\hbar$  — постоянная Планка.

Используя далее известное выражение для вязкости объемной жидкости  $\eta$  по теории Эйринга

$$\eta = (\hbar/2a_c^2\delta) \exp(G_0/kT), \quad (10.18)$$

где  $2\delta$  — диаметр молекул;  $G_0$  — энергия активации вязкого течения,

можно получить из (10.17) уравнение, связывающее  $\theta_d$  со скоростью смещения мениска  $v$ :

$$v = \frac{kT}{a_c \delta \eta} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \text{sh} \left[ \frac{\sigma}{nkT} (\cos \theta_0 - \cos \theta_d) \right], \quad (10.19)$$

где  $\Delta G = G - G_0$ .

При малой скорости смещения мениска, когда значения  $\cos \theta_d$  близки к  $\cos \theta_0$ , выражение (10.19) упрощается:

$$v = \frac{\sigma(\cos \theta_0 - \cos \theta_d)}{a_c n \delta \eta} \cdot \exp(-\Delta G/kT). \quad (10.20)$$

Как видно из этого выражения, в случае неполного смачивания линейно зависящей от скорости смещения  $v$  является разность косинусов равновесного и динамического краевых углов.

На рис. 10.13 кривой 3 показаны результаты расчетов  $\theta_d$  по уравнению (10.19). В расчетах использована островковая модель  $\alpha$ -пленки на кварце [308], когда утолщения пленки над более гидрофильными участками поверхности кварца, покрытыми ОН-группами, разьединены более тонкими пленками на менее гидрофильных участках поверхности, лишенной гидроксильных. Именно эти тонкие, толщиной, как можно предположить, в 1—2 слоя молекул участки определяют кинетику обмена молекулами между мениском и поверхностными слоями. Тогда в уравнении (10.19) можно принять  $n=2 \cdot 10^{15}$  1/см<sup>2</sup>,  $2\delta=0,3$  нм и  $a_c \approx 48=0,6$  нм, имея в виду, что по Эйрингу перескок осуществляется по вакансионным дефектам решетке. Далее используются объемные значения  $\sigma=72$  мН/м и  $\eta=0,1$  Н·с/м<sup>2</sup> для воды, так как именно они входят в уравнение (10.19). В качестве подгоночного параметра, использованного для согласования теории и эксперимента, приняты значения  $\Delta G$ , характеризующие различия в подвижности молекул в объеме и поверхностных слоях. Получено, как видно из рис. 10.13, удовлетворительное согласие с экспериментом, если принять  $\Delta G=11kT$ , что отвечает резко сниженной подвижности молекул в адсорбированной фазе по сравнению с объемной жидкостью.

Трудно пока судить о том, в какой мере рассмотренная модель отвечает реальности в случае  $\alpha$ -пленок воды со средней толщиной 4—5 нм. Ее применение может оказаться значительно более успешным для менее гидрофильных, чем кварц, поверхностей, когда образуются истинные адсорбционные пленки со средней толщиной менее 1—2 слоев молекул. Так, Хофман получил хорошее согласие расчетов по уравнению (10.19) с экспериментальными зависимостями  $\theta_d(v)$  для полисилоксанов на поверхности стекла [307].

Бликий к рассмотренному выше подход развит на основе той же модели Эйринга в работе [309]. Здесь принято, что смещение мениска контролируется поверхностной диффузией молекул жидкости, что приводит к уравнению вида

$$v=2a_c D \text{sh}[(\sigma/nkT)(\cos \theta_0 - \cos \theta_d)], \quad (10.21)$$

где  $D$  — число молекулярных перемещений в единицу времени на единице длины смачивания;  $n$  — поверхностная концентрация адсорбционных центров;  $a_c$  — среднее расстояние между ними.

Произведение  $a_c D$  обратно пропорционально поверхностной вязкости  $\eta_s$ , которая собственно и является тормозящей смещение мениска силой. Легко усмотреть полное сходство выражений (10.19) и (10.21), если определить поверхностную подвижность молекул  $D$  как обратное значение частоты скачков адсорбированных молекул:

$$D = 1/j = (h/kT) \exp(G/kT).$$

В работе [308] было получено хорошее согласие расчетов  $\theta_d(v)$  по уравнению (10.21) с экспериментальными данными для

воды на поверхности стекла, полагая число ОН-групп на единице поверхности, являющихся центрами адсорбции молекул воды, равным  $n = 1,4 \cdot 10^{14}$  1/см<sup>2</sup>. Это значение  $n$  близко к реальной поверхностной концентрации гидроксильных 4,2 · 10<sup>14</sup> 1/см<sup>2</sup>.

Таким образом, теорию динамических краевых углов можно считать достаточно для практических расчетов развитой в случае полного смачивания, когда применима гидродинамическая теория, и для случаев, когда на поверхности перед мениском имеются тонкие адсорбционные слои. В первом случае зависимости  $\theta_d(v)$  определяются изотермами расклинивающего давления  $\Pi(h)$  и вязкостью жидкости, во втором — изотермами адсорбции и поверхностной подвижностью молекул. Как и всегда, наибольшую трудность составляют промежуточные случаи, когда неясно, какой из моделей — вязкого течения или поверхностной диффузии — следует отдать предпочтение.

Аналогичными методами получено решение задачи для отступающего краевого угла  $\theta_R(v)$ . Для изотерм типа  $\beta$  (рис. 10.2) при малой скорости движения  $v$  на поверхности за отступающим мениском остается равновесная пленка  $h_0$  и  $\theta_R = \theta_0$ . В случае S-образных изотерм  $\Pi(h)$  (кривая 2 на рис. 10.2) возможно образование за мениском метастабильных  $\beta$ -пленок, что создает условие полного смачивания:  $\theta_0 > \theta_R = 0$ . Однако  $\beta$ -пленки имеют ограниченное время жизни и, спустя некоторое время, прорываются, переходя в термодинамически устойчивое состояние тонких  $\alpha$ -пленок. Поверхность капилляра за отступающим мениском покрывается капельками, образующимися в результате  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода.

При повышении скорости отступления мениска за ним образуется неравновесная пленка жидкости толщиной  $h > h_0$ , зависящей от радиуса капилляра  $r$  и скорости отступления  $v$  [299, 310]:

$$h = Cr(v\eta/\sigma)^{2/3}. \quad (10.22)$$

Для изотерм  $\Pi(h)$  типа  $\Pi = A/h^n$  коэффициент  $C$  зависит от параметра

$$\alpha = nA/\sigma h_0^{n-1} (3\eta v/\sigma)^{2/3}. \quad (10.23)$$

При  $A=0$ , когда можно пренебречь влиянием поверхностных сил,  $\alpha=0$  и  $C=1,32$  [299]. При  $\alpha=0,1$   $C=1,37$ , при  $\alpha=1$   $C=1,76$  и при  $\alpha=10$   $C=7,4$  [310]. Неравновесные пленки толщиной  $h > h_0$  являются капиллярно-неустойчивыми и постепенно переходят в состояние равновесия двумя способами: либо путем испарения избытка жидкости ( $h-h_0$ ), либо путем образования локальных утолщений (ундулоидов), в ряде случаев смыкающихся с образованием в капилляре перемычек — столбиков жидкости. По объему жидкости, собравшейся в столбики, можно оценить толщину  $h$  неравновесных пленок, образующихся за мениском. Процесс развития перемычек и образования столбиков исследован в работах [227].

Уравнение (10.22) экспериментально проверено и нашло широкое применение для расчетов толщины пленок, образующихся на стенках сосудов при стекании жидкостей, на фотопленке, стержнях и нитях, вытягиваемых из-под уровня жидкости [311].

#### 10.4. Капиллярное поднятие и впитывание

Расчеты скоростей капиллярного поднятия и впитывания основываются на применении уравнения Пуазейля для вязкого течения и выражения для капиллярного давления мениска. Применение первого уравнения возможно при длине пропитки  $l \gg r$ , когда линии тока (рис. 10.10) становятся параллельными. В уравнении Лапласа в общем случае следует использовать динамическое значение краевого угла  $\theta_d$ , зависящее от скорости продвижения мениска  $v = Q/\pi r^2(l)$ . Здесь  $Q$  — расход жидкости через капилляр и  $r(l)$  — значение радиуса при длине пропитки  $l(t)$ , где  $t$  — время. Для капилляров переменного сечения и произвольной ориентации (рис. 10.14) уравнение Пуазейля применяется локально на элементарном участке  $dx$ . Тогда для потери давления на длине пропитки  $P(l)$  получим:

$$P(l) = \frac{8\eta Q}{\pi} \int_0^l \frac{dx}{r^4(x)} = \frac{2\sigma \cos \theta_d}{r(l)} + P_0. \quad (10.24)$$

Здесь функция  $r(x)$  определяет изменение радиуса цилиндрического капилляра по его длине;  $P_0$  — дополнительное давление. При капиллярном подъеме  $P_0 = -\rho g H$ , где  $H$  — высота мениска над уровнем жидкости. При впитывании в горизонтальный капилляр  $H = 0$  и скорость продвижения мениска равна

$$v(l) = [2\sigma \cos \theta_d / 8\eta r^3(l)] \left/ \int_0^l r^{-4}(x) dx \right. \quad (10.25)$$

Для капилляра постоянного радиуса отсюда следует хорошо известное уравнение капиллярной пропитки:

$$v = r \sigma \cos \theta_d / 4\eta l. \quad (10.26)$$

При малой скорости впитывания ( $v = dl/dt \leq 10^{-3}$  см/с), когда  $\theta_d = \theta_0 = \text{const}$ , из (10.26) можно получить выражение для длины впитавшейся в горизонтальный капилляр жидкости  $l$  за время  $t$ , отсчитываемое от момента касания капилляром объемной жидкости:

$$l(t) = (r \sigma t \cos \theta_0 / 2\eta)^{1/2} = K \sqrt{t}. \quad (10.27)$$

Это уравнение применимо и для впитывания в произвольно ориентированный капилляр при условии

$$H \ll (2\sigma \cos \theta_0 / \rho g r),$$

выполняющемся для капилляров малого радиуса или для начальных стадий капиллярного подъема при малых  $H$ .

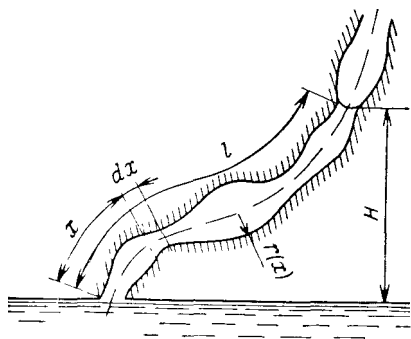


Рис. 10.14. К выводу уравнений капиллярного поднятия и пропитки

Для прямых цилиндрических капилляров, ориентированных под углом  $\alpha$  к горизонту, для скорости капиллярного подъема из (10.24) при  $\theta = \theta_0$  получим

$$v = (r^2 \sin \alpha / 8 \eta H) [(2 \sigma \cos \theta_0 / r) - \rho g H]. \quad (10.28)$$

При вертикальном расположении капилляра  $\sin \alpha = 1$  и скорость подъема зависит только от  $H$ . Так как  $v = dH/dt$ , из (10.28) можно получить также выражение для времени капиллярного поднятия  $t$  на высоту  $H$ :

$$t = (8 \eta / r^2 \rho g) \{H_0 \ln [H_0 / (H_0 - H)] - H\}. \quad (10.29)$$

При  $t \rightarrow \infty$  достигается предельная высота капиллярного поднятия  $H_0 = H(\infty)$ , равная

$$H_0 = 2 \sigma \cos \theta_0 / r g \rho. \quad (10.30)$$

Для ускорения капиллярной пропитки можно использовать наложение постоянного дополнительного внешнего давления  $P_0 > 0$ . Тогда из уравнения (10.24) для впитывания в горизонтальный капилляр под давлением вместо (10.27) получим:

$$l(t) = [r^2 t (P_k + P_0) / 4 \eta]^{1/2} = K \sqrt{t}, \quad (10.31)$$

где  $P_k = 2 \sigma \cos \theta_0 / r$  — капиллярное давление мениска.

При  $P_0 = 0$  это уравнение переходит в (10.27). При  $P_0 \gg P_k$  уравнение (10.31) определяет длину  $l$  участка вошедшей в капилляр жидкости за время  $t$  под действием внешнего постоянного давления  $P_0$ . Чем больше радиус капилляра  $r$ , тем большая длина пропитки  $l$  достигается при прочих равных условиях, что связано с падением вязкого сопротивления при течении Пуазейля.

Условие  $P_0 \geq -2 \sigma \cos \theta_0 / r$ , когда  $\theta_0 > 90^\circ$  и  $\cos \theta_0 < 0$ , определяет возможность вхождения жидкости под действием внешнего давления в несмачиваемый ею капилляр.

Впервые уравнения капиллярного подъема и капиллярной пропитки были получены Уошборном [306], предложившим также учитывать влияние вязкого сопротивления вытесняемого из капилляра воздуха. Учет этого сопротивления особенно важен при капиллярном вытеснении одной жидкости другой. В общем случае уравнение капиллярной пропитки при этом принимает следующий вид:

$$v = (r \sigma_{12} \cos \theta_d) / 4 (\eta_2 l_2 + \eta_1 l_1). \quad (10.32)$$

где  $l_1$  и  $l_2$  — длина участков жидкости 1 и жидкости 2 (рис. 10.15);  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — их вязкость;  $\sigma_{12}$  — межфазное поверхностное натяжение.



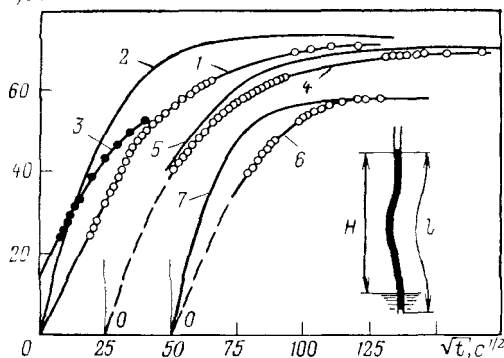
$H, \text{см}$ 

Рис. 10.17. Изменение во времени высоты поднятия ( $H$ ) воды в кварцевых капиллярах:  $r$  (мкм) = 20 (1, 3); 18 (4); 25 (6); кривые 2, 5, 7 рассчитаны теоретически

куумировании ( $P_0 = 0$ ) пропитка идет, естественно, до конца:  $l/L = 1$ .

В действительности газы (такие, в частности, как воздух) растворимы в жидкостях. Поэтому сжатый в тупиковом капи-

пилляре газ под действием разности давлений  $P - P_0$  и, соответственно, разности равновесной концентрации растворенного газа  $C - C_0$  диффундирует через участок жидкости  $l$ . Скорость диффузии газа зависит от величины коэффициента диффузии газа в жидкости  $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . В результате длина столбика газа ( $L - l$ ) постепенно уменьшается и при  $t \rightarrow \infty$  весь капилляр заполняется жидкостью. Однако скорости диффузионно контролируемой стадии пропитки обычно малы. Эти процессы, как и процессы диффузионного извлечения растворимых включений с поверхности пор при капиллярной пропитке, более подробно рассмотрены в монографии [312].

Теория капиллярного поднятия и пропитки проверялась экспериментально во многих работах. Наиболее надежные результаты получены с использованием химически стойких строго цилиндрических кварцевых капилляров с молекулярно-гладкой поверхностью, получаемых методом быстрого растягивания разогретых трубок плавленого кварца (99,99%  $\text{SiO}_2$ ) диаметром 0,5—1 мм [305]. Схема примененной установки показана на рис. 10.16. Капилляры 1 радиусом 15—25 мкм и длиной более 1 м вклеивались эпоксидной смолой в стеклянные пробки 2, которые вставляются на шлифах в сосуд 3 с водой и в верхнюю камеру 4. Уровень жидкости в сосуде 3 можно изменять погружением цилиндра 5 при вращении пробки 6 на шлифе. Установка вакуумируется для избежания вязкого сопротивления воздуха и для быстрого установления на поверхности капилляра равновесной пленки. Началом отсчета времени  $t$  служил момент касания концом капилляра поднимающегося уровня воды в сосуде 3. За положением  $H$  мениска относительно уровня воды следили с помощью катетометра КМ-6.

Результаты экспериментов приведены на рис. 10.17. Во избежание поломки при монтаже капилляры были слегка изогнуты. По этой причине, а также из-за небольшого погружения под уровень жидкости, длина заполненной части капилляра  $l$ , входящая в уравнение Пуазейля, немного отличалась от высоты

подъема  $H$ . Экспериментальные данные на рис. 10.17 показаны точками; соответствующие им теоретические кривые 2, 5 и 7 рассчитаны по уравнению (10.29) при  $\theta_0 = \text{const}$  с поправкой на небольшое отличие  $l$  от  $H$ . Равновесные краевые углы  $\theta_0$  определены по уравнению (10.30) по максимальной высоте капиллярного поднятия  $H_0$ , устанавливающейся примерно через двое суток.

Кривым 1, 4 и 6 отвечают следующие значения  $H_0$  и  $\theta$ :

	кривая 1	кривая 4	кривая 6
$H_0$ , см	71,27	70,48	57,77
$\theta_0$	$12^\circ 20'$	$7^\circ 40'$	$10^\circ 30'$

Различия между теорией и экспериментом связаны с отличием динамического краевого угла  $\theta_d$  от  $\theta_0$  (см. рис. 10.12). Из-за высоких значений  $\theta_d$  на начальной стадии подъема, когда скорости впитывания велики, экспериментальные кривые  $H(t)$  проходят ниже теоретических, рассчитанных при  $\theta_0 = \text{const}$ , без поправок на динамические эффекты.

Роль толщины пленок на поверхности капилляра прослежена путем повторного подъема воды (кривая 3), для чего вода после получения кривой 1 выдавливалась вниз давлением атмосферного воздуха, напускаемого в камеру 4. При этом на поверхности капилляра оставалась неравновесная смачивающая пленка  $h > h_0$ , толщина которой внизу была выше, чем сверху из-за возрастания скорости выдавливания жидкости при уменьшении длины столба в капилляре. Скорость подъема, вследствие полного смачивания, была выше (кривая 3). Высота капиллярного поднятия  $H_0$  при этом оставалась той же, так как в верхней части капилляра сохранялась равновесная пленка толщиной  $h_0 \approx 4\text{--}5$  нм.

Различие между высотами капиллярного поднятия, отвечающими наступающему краевому углу  $\theta_d$ , и капиллярного удерживания (после опускания мениска, поднятого на высоту  $H > H_0$  и равную 75—80 см), отвечающего  $\theta_R$ , были невелики ( $\theta_d$  превышало  $\theta_R$  всего на несколько градусов).

Для высоковязких, хорошо смачивающих капилляры жидкостей (масла, глицерин) влияние динамических эффектов мало. Их впитывание в капилляры радиусами от 1 до 10 мкм удовлетворяет уравнению (10.27) при  $\theta_0 = 0$  и для объемных значений вязкости и поверхностного натяжения. Извлечение масла и глицерина из заполненного ими капилляра растворителями происходит за счет диффузии через растворитель. Смещение границы  $l$  растворитель — масло (или глицерин) происходит в соответствии с уравнением диффузионной кинетики  $l = 2(Dt)^{1/2}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии порядка  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.

Динамические эффекты проявляются и при капиллярном вытеснении несмешивающихся жидкостей. Экспериментальные исследования, проведенные по схеме, показанной на рис. 10.15,

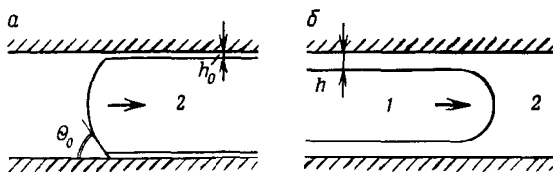


Рис. 10.18. Капиллярные эффекты при вытеснении несмешивающихся жидкостей:

*a* — самопроизвольное вытеснение; *б* — вытеснение под действием дополнительного внешнего давления

преследовали целью изучение механизма вытеснения нефти водой [313]. В опытах использовали модельные системы типа масло — вода и гидрофильные кварцевые капилляры радиусом 10—20 мкм. В качестве «масел» использовали неполярные жидкости различной вязкости — от дибутилфталата ( $\eta = 2,5 \cdot 10^{-2}$  Н·с/м<sup>2</sup>) до толуола ( $\eta = 6 \cdot 10^{-4}$  Н·с/м<sup>2</sup>). Межфазное натяжение масло — вода  $\sigma_{12}$  составляло при этом от 53 мН/м (вода — тетрадекан) до 19,2 мН/м (вода — дибутилфталат).

Исследовалось как самопроизвольное вытеснение масел водой, так и взаимное вытеснение под действием дополнительного перепада внешнего давления  $\Delta P = P_1 - P_2$  (см. рис. 10.14). Смещение мениска в капилляре регистрировалось компаратором ИЗА-2 с точностью до 1 мкм.

При медленном движении мениска ( $v = 10^{-4} - 10^{-3}$  см/с) лучшей смачивающей жидкости 1, наступающего на равновесную смачивающую пленку толщиной  $h_0$  (рис. 10.18, *a*), вытеснение жидкости 2 идет при сохранении постоянного краевого угла  $\theta_A$  и постоянном перепаде капиллярного давления  $P_k = 2\sigma_{12} \cos \theta_A / r$ , являющегося движущей силой процесса. Так, при самопроизвольном вытеснении тетрадекана, дибутилфталата и толуола водой значения  $\theta_A$  составляли примерно от 83° до 86°. Кинетика вытеснения хорошо описывается уравнением (10.32) с табличными значениями вязкости и  $\sigma_{12}$ .

При быстром вытеснении ( $v = 10^{-2} \div 10^{-1}$  см/с) под действием дополнительной разности внешнего давления  $\Delta P$  (см. рис. 10.14), капиллярное давление мениска также оставалось постоянным и равным  $P_k = 2\sigma_{12} / r$ , что отвечает условию полного смачивания (рис. 10.18, *б*). Это давление препятствует вытеснению, уменьшая его скорость, при этом особенно существенно в более тонких капиллярах. Условие полного смачивания в данном случае является динамическим и связано с образованием за быстро отступающим мениском толстых неравновесных пленок жидкости 2. Наличие толстых пленок объемной жидкости и обеспечивает их полное смачивание вытесняемой жидкостью 2. При остановке течения неравновесные пленки прорываются, образуя вначале утолщения, а затем и капли жидкости 2 в жидкости 1. При очень высокой скорости вытеснения ( $v \geq 1$  см/с) прорыв неравновесных пленок происходит непосредственно в

процессе вытеснения. В результате может происходить дробление вытесняющей жидкости на капли с образованием эмульсии.

Оценку толщины неравновесных пленок проводили по уравнению (10.22) при  $C=1,32$ . При вытеснении водой вязкого дибутилфталата получены значения  $h$  от 70 (при  $v=10^{-2}$  см/с) до 300 нм (при  $v=10^{-1}$  см/с). При вытеснении под давлением воды дибутилфталатом толщины пленок были много меньшими: от 10 до 40 нм соответственно. Динамические эффекты проявляются при взаимном вытеснении тем сильнее, чем выше вязкость вытесняемой жидкости.

Добавка ПАВ, адсорбирующихся на межфазной поверхности масло — вода, изменяет картину течения вследствие торможения поверхности мениска плотным монослоем ПАВ, а также из-за влияния ПАВ на устойчивость образующихся при течении пленок. Теория вытеснения несмешивающихся жидкостей в присутствии ПАВ пока не развита.

В реальных пористых телах, где поры имеют разные размеры, вытеснение протекает много сложнее из-за влияния гистерезисных эффектов, связанных как с переменным сечением пор, так и с гетерогенностью их поверхности. В результате фронт вытеснения оказывается изрезанным и образуются так называемые «вязкие пальцы». Если вытесняемая жидкость лучше смачивает пористое тело, то ширина вязких пальцев имеет порядок размеров пор. Это объясняется образованием при вытеснении устойчивой смачивающей пленки, уменьшающей влияние гетерогенности. При вытеснении хуже смачивающей жидкости ширина вязких пальцев может быть значительно больше размеров пор из-за прорыва неравновесных пленок и образования пробок одной жидкости в другой.

Интенсифицировать капиллярное поднятие и впитывание можно различными методами. Одним из них является улучшение смачивания за счет предварительной обработки поверхности капилляра, приводящей к ее лиофилизации. В случае гидрофобных поверхностей для этой цели применяют ПАВ, что более подробно будет рассмотрено в следующем разделе.

На капиллярное поднятие заметное влияние оказывает ультразвуковое поле [314]. Это связано с рядом причин, одной из которых является звуковое давление, влияние которого, однако, затухает на расстоянии от торца капилляра, составляющем несколько диаметров. За пределы этой зоны ультразвуковое давление не проникает [315]. К этому добавляется эффект асимметрии вязкого сопротивления при втекании и вытекании жидкости из устья [314, 316]. В зависимости от формы канала капилляра вблизи устья высота подъема жидкости, по сравнению с равновесной  $H_0$ , может как увеличиваться, так и уменьшаться. В опытах с конусообразным проколом в диафрагме, когда эффект асимметрии был резко усилен, было показано, что такой прокол обладает насосным действием. При колебании диафрагмы жидкость перетекает в сторону сужения. Однако эф-

фект наблюдается только при достаточно высокой частоте колебаний, когда нарушается ламинарность течения в проколе. В капиллярах с плоским сколом асимметрия создается резким переходом из объема в узкий канал капилляра. Обычно при ровном сколе это приводит к дополнительному подъему жидкости в капилляре, тем большему, чем выше колебательная скорость капилляра относительно жидкости. Кавитационные пузырьки, образующиеся у торца капилляра, могут дополнительно усиливать влияние асимметрии.

Для жидких диэлектриков (с высокими значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ ) скорость капиллярного впитывания может быть изменена наложением внешнего неоднородного электрического поля (НЭП) [317].

Рассмотрим задачу о движении жидкости в отдельном цилиндрическом капилляре радиусом  $r$  при совместном действии градиента давления  $\partial P/\partial z$  и внешней массовой силы  $f(z)$ . Для случая стационарного ламинарного течения вязкой несжимаемой жидкости вдоль оси  $z$  цилиндрического капилляра уравнение Навье — Стокса имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\rho}{\eta} f(z), \quad (10.34)$$

где  $v(y)$  — скорость течения жидкости;  $y$  — радиальная координата;  $\eta$  и  $\rho$  — вязкость и плотность жидкости.

Правая часть этого уравнения не зависит от  $y$ , что позволяет провести его решение, полагая

$$\frac{1}{\eta} \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\rho}{\eta} f(z) = \lambda. \quad (10.35)$$

Значение постоянной  $\lambda$  можно найти из граничных условий задачи капиллярного впитывания (рис. 10.19). Здесь  $z=0$  отвечает уровню жидкости и  $z=l$  — положению мениска в капилляре. Все дальнейшие расчеты ведутся в квазистационарном приближении, полагая, что для каждого значения  $l$  может быть использовано стационарное решение (10.34).

Справа на рис. 10.19 в качестве примера показано возможное распределение массовой силы  $f(z)$ , вызванной НЭП, по длине капилляра. Последнее создается с помощью двух электродов (игла — пластина), находящихся на некотором расстоянии  $L = d - a$  друг от друга. Кривая  $E(z)$  схематически показывает распределение напряженности электрического поля по оси капилляра, помещенного в НЭП. Взаимное расположение системы электродов и капилляра может быть, естественно, самым различным. Для дальнейшего рассмотрения важно лишь то, что НЭП действует на диэлектрическую жидкость на каком-то участке заполненного ею капилляра.

Применительно к схеме на рис. 10.19 можно записать следующие граничные условия:

$$P = P_0, \quad z = 0; \quad (10.36) \quad P = P(l), \quad z = l. \quad (10.37)$$

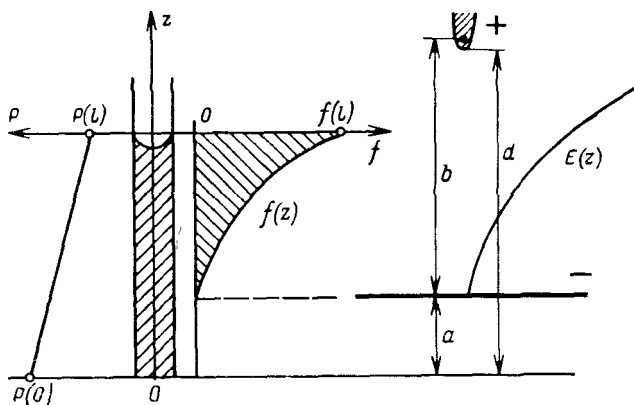


Рис. 10.19. К расчету капиллярного впитывания при действии неоднородного электрического поля

Здесь  $P_0 = \text{const}$  отвечает давлению на поверхности жидкости, а давление  $P(l)$  представляет собой в общем случае сумму гидростатического и капиллярного давления. Интегрируя обе части уравнения (10.35) от 0 до  $z$  с учетом граничного условия (10.36), получим следующее выражение для распределения давления:

$$P(z) = P_0 + \lambda \eta z + \rho \int_0^z f(z) dz.$$

Используя второе граничное условие (10.37), получим:

$$P(l) = P_0 + \lambda \eta l + \rho \int_0^l f(z) dz,$$

откуда

$$\lambda = [P(l) - P_0 - \rho \int_0^l f(z) dz] / \eta l. \quad (10.38)$$

Как видно из полученного выражения,  $\lambda$  представляет собой некоторую конечную величину, зависящую от разности давлений  $P(l) - P_0$ , длины впитавшегося столбика жидкости  $l$  и величины интеграла, численно равной заштрихованной на рис. 10.19 площади. Каждому положению мениска  $l(t)$  может отвечать свое значение  $\lambda(t)$ , где  $t$  — время.

Значения скоростей  $v$  найдем из уравнения (10.24), которое приводится к обычному дифференциальному уравнению:

$$(d^2 v / dy^2) + (1/y) (dv / dy) = \lambda. \quad (10.39)$$

После двойного интегрирования уравнения (10.39) с учетом обычных граничных условий ( $v=0$  при  $y=r$ ;  $dv/dy=0$  при

$y=0$ ) получим, заменяя  $\lambda$  его значением из (10.38):

$$v(y, l) = (r^2/4\eta l) [\Delta P + \rho \int_0^l f(z) dz] [1 - (y/r)^2]$$

( $\Delta P = P_0 - P(l)$  и  $r$  — радиус капилляра). Отсюда находим среднюю по сечению скорость движения жидкости в капилляре:

$$V = (1/\pi r^2) \int_0^r v(y) 2\pi y dy = (r^2/8\pi\eta) \left[ \Delta P + \rho \int_0^l f(z) dz \right]. \quad (10.40)$$

В отсутствие внешней массовой силы ( $f(z) \equiv 0$ ) это уравнение переходит в известную формулу Пуазейля.

Как видно из уравнения (10.40), значение интеграла от функции  $f(z)$  будет меняться в зависимости от длины столбика жидкости в капилляре (см. рис. 10.19). Однако это будет справедливо лишь в том случае, когда мениск находится в области действия НЭП. Если же мениск вышел за пределы действия поля и оно локализовано на участке  $(d-a) < l$ , то значение интеграла будет оставаться постоянным, не зависящим от  $l$ . В этом случае уравнение (10.40) примет вид:

$$V = dl/dt = (r^2/8\eta l) \left[ \Delta P + \rho \int_0^l f(z) dz \right].$$

Так как здесь оба члена, стоящих в квадратных скобках, не зависят теперь от  $l$ , то после интегрирования получим:

$$l^2 = (r^2 t / 4\eta) \left[ \Delta P + \rho \int_a^d f(z) dz \right], \quad (10.41)$$

где координаты  $a$  и  $d$  определяют участок действия НЭП.

Величина дополнительной движущей силы  $f(z)$ , действующей со стороны НЭП на жидкий диэлектрик, равна

$$f(z) = \frac{\epsilon_b(\epsilon_0 - 1)}{\rho} E(z) \frac{dE(z)}{dz} \quad (10.42)$$

( $\epsilon_b$  — диэлектрическая проницаемость вакуума). Распределение  $E(z)$  для системы электродов игла — плоскость описывается следующей формулой:

$$E(z) = 2Ub / (b^2 - z^2) \ln [(b+L)/(b-L)]. \quad (10.43)$$

Здесь  $b$  — фокусное расстояние гиперболоида — иглы (рис. 10.19);  $L$  — расстояние между электродами;  $U$  — разность потенциалов на электродах. Как было показано ранее [182], расчеты напряженности поля по формуле (10.43) для использованной системы электродов удовлетворительно согласуются с прямыми измерениями  $E(z)$ .

Для проверки полученных решений были проведены измерения скоростей впитывания различных жидкостей в тонкие цилиндрические капилляры. В качестве рабочих жидкостей приме-

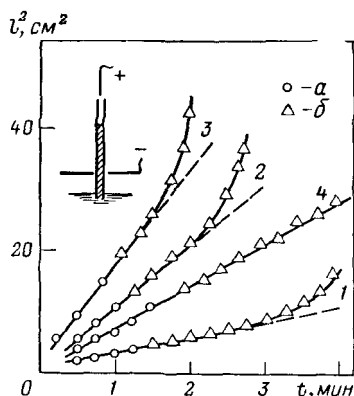
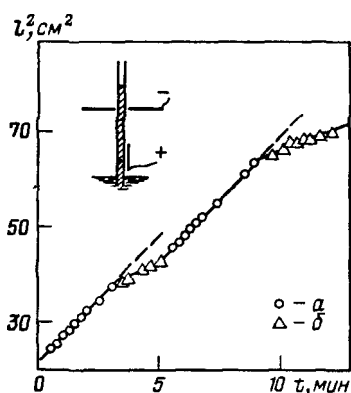


Рис. 10.20. Зависимость  $l^2(t)$  для впитывания этиленгликоля в капилляры в отсутствие поля (а) и при наложении НЭП (б):

$r=14,6$  мкм;  $U=7,5 \cdot 10^3$  В;  $\int_a^d f(z)dz = -1,45 \cdot 10^3$  Н/(м·кг)

Рис. 10.21. Зависимость  $l^2(t)$  для впитывания этиленгликоля (1—3) и трансформаторного масла (4) в капилляры:

а — в отсутствие поля; б — в НЭП;  $r$  (мкм) = 7,5 (1); 23,1 (2); 37,2 (3); 25,1 (4)

нены полярный этиленгликоль, дипольный момент молекулы которого  $\mu_e = 7,4 \cdot 10^{-30}$  Кл·м, и неполярное трансформаторное масло ( $\mu_e = 0$ ). Выбор жидкостей определяется их достаточно высокой вязкостью ( $\eta = 1,9$  Н·с/м<sup>2</sup> — для этиленгликоля и  $\eta = 2,3$  Н·с/м<sup>2</sup> — для масла при 20 °С), что замедляло впитывание, позволяя вести надежные измерения положений мениска  $l$  в функции времени  $t$ . С другой стороны, желательно было сравнить впитывание жидкостей, заметно отличающихся по значениям ( $\epsilon_0 - 1$ ), входящим в уравнение (10.42) и определяющим вклад НЭП в капиллярную пропитку. Для этиленгликоля  $\epsilon_0 = 38,7$ , для масла  $\epsilon_0 = 2,2$ , что дало отношение значений ( $\epsilon_0 - 1$ ), равное 31,4. Опыты проводились в термостатируемой камере с прозрачной передней стенкой для наблюдений. Измерялось смещение менисков в вертикально установленных капиллярах с помощью катетометра КМ-6.

Рис. 10.20 иллюстрирует тормозящее действие НЭП. Измерения проводились в одном и том же капилляре при наложении и выключении НЭП. Вначале впитывание шло без поля, затем поле включалось. Через некоторый промежуток времени НЭП выключалось и вновь включалось. Так как поле включалось тогда, когда участок его действия находился в пределах длины  $l$  заполненного жидкостью капилляра (рис. 10.20), значение интеграла от  $f(z)$  можно было считать в ходе опытов постоянным.

Как видно из графика, при  $\nabla E^2 < 0$  поле оказывает заметное тормозящее действие на процесс впитывания. Зависимости  $l^2(t)$  для впитывания в НЭП, как и в случае пропитки без поля,

близки к линейным. Это находится в согласии с уравнением (10.41) и свидетельствует о постоянстве интегральной силы  $f(z)$ , которая приложена на определенном участке капилляра с впитавшейся жидкостью. При одинаковых значениях  $\nabla E^2$  влияние поля проявляется сильнее при впитывании в капилляры с большими радиусами. Это объясняется тем, что значение  $\Delta P$  в уравнении (10.41) падает при росте  $r$ , в то время как второй член в квадратных скобках, связанный с действием НЭП, от  $r$  не зависит. Отсюда следует, в частности, что существенного ускорения (при  $\nabla E^2 > 0$ ) капиллярной пропитки можно достичь как раз для таких впитывающихся жидкостей, когда значения  $\Delta P$  малы (плохое смачивание, низкое межфазное натяжение, большие  $r$ ). Поле можно удерживать и перемещать в капилляре несмачивающую его жидкость ( $\theta > 90^\circ$ ) при условии, что отрицательные значения  $\Delta P$  компенсируются положительными значениями второго члена в уравнении (10.41). С другой стороны, меняя знак поля, можно препятствовать вхождению смачивающей жидкости в капилляры.

На рис. 10.21 приведены результаты наблюдений за впитыванием этиленгликоля (кривые 1—3) и трансформаторного масла (кривая 4) в условиях несколько иного расположения внешнего НЭП по отношению к капиллярам. Игольчатый электрод помещался над устьем капилляра, а в пластинчатом было сделано отверстие, через которое пропускался капилляр. При этом пластинчатый электрод располагался выше уровня жидкости в кювете.

Вначале, при выключенном поле, наблюдалось обычное капиллярное впитывание (точки  $a$ ). Линейные графики зависимостей  $l^2(t)$  хорошо согласуются с уравнением теории (10.17). При включенном НЭП (когда мениск находится в области действия поля) зависимость  $l^2(t)$  становится нелинейной и скорость впитывания растет в связи с ростом второго слагаемого в уравнении (10.40). В опытах с НЭП на первой стадии впитывания (когда мениск не вошел еще в область действия поля) положение кривых  $l^2(t)$  не отличается от аналогичных для опытов без поля. В дальнейшем, когда столбик жидкости входит в НЭП, экспериментальные точки лежат выше точек, соответствующих впитыванию без поля, что связано с влиянием поля на перенос массы жидкости в капилляре. Увеличение скорости пропитки под действием поля тем сильнее, чем больше  $l$ , т. е. чем ближе мениск жидкости продвигается к электроду — игле. Это находится в согласии с уравнением (10.40) и связано главным образом с ростом действующих величин  $E$  и  $\nabla E$  по мере приближения к игольчатому электроду (см. рис. 10.19), а также с ростом интегрального значения массовой силы  $f(z)$ . При выключении поля ход кривых  $l^2(t)$  возвращается к теоретическому, описываемому уравнением (10.26).

Опыты показали, что влияние поля на скорость впитывания этиленгликоля начинает заметно ощущаться при следующих

условиях:

$r$ , мкм	7,5	23,1	37,2
$E$ , В/м	$\geq 3,2 \cdot 10^5$	$\geq 2,7 \cdot 10^5$	$\geq 1,2 \cdot 10^5$
$\nabla E$ , В/м <sup>2</sup>	$\geq 2,8 \cdot 10^7$	$\geq 2,3 \cdot 10^7$	$\geq 1,3 \cdot 10^7$

Вместе с тем не обнаружено влияния НЭП ( $E \leq 2,2 \cdot 10^5$  В/м и  $\nabla E \leq 8,5 \cdot 10^8$  В/м<sup>2</sup>) на скорость впитывания неполярного трансформаторного масла в капиллярах радиусами от 3 до 45 мкм (кривая 4 на рис. 10.21), что связано с более низким значением диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0 = 2,2$ .

Получено хорошее качественное согласие экспериментов с теорией. Особенно заметно действие поля на конечной стадии впитывания, когда обычный процесс протекает медленно. Имеющиеся количественные расхождения связаны с неучитываемым (пока) теорией влиянием НЭП на краевой угол мениска, а также с отклонением реальных значений  $E(x)$  и  $\nabla E(x)$  внутри кварцевого капилляра от рассчитанных по уравнению (10.43).

Таким образом, неоднородное электрическое поле может существенно влиять на кинетику капиллярного впитывания жидкостей в тонкие капилляры, являющиеся моделью пористых структур. Применение НЭП наиболее эффективно в случае медленно идущего самопроизвольного капиллярного впитывания. Полученные результаты свидетельствуют о том, что НЭП могут быть использованы для управления капиллярной пропиткой или капиллярным отсасыванием жидкостей с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью. Так, в опытах по капиллярной пропитке шамотного камня водой получен прирост скорости пропитки на 30% при наложении НЭП  $\nabla E = 7,6 \cdot 10^8$  В/м<sup>2</sup> [318].

### 10.5. Ускорение капиллярной пропитки гидрофобных пористых тел добавками ПАВ

Как было показано в предыдущем разделе, для ускорения самопроизвольной капиллярной пропитки требуется лиофилизация поверхности пор, ведущая к снижению краевого угла  $\theta_0$ . Решение этой задачи, возникающей при необходимости пропитки пористых тел плохо смачиваемыми или несмачиваемыми ( $\theta_0 > 90^\circ$ ) жидкостями, может быть достигнуто путем добавления в пропитывающую жидкость ПАВ, адсорбирующихся на поверхности пор и делающих краевой угол менее  $90^\circ$ . В водных растворах это обеспечивается ориентацией адсорбирующихся молекул ПАВ гидрофильными головками в сторону жидкой фазы. Рост адсорбции ПАВ приводит поэтому к постепенному снижению краевого угла.

На рис. 10.22 приведена зависимость статического краевого угла  $\theta_0$ , измеренного методом сидячей капли, от концентрации  $C$  неионного смачивателя синтамида-5 (кривая 1). Измерения проведены на плоской полированной поверхности кварца, гидрофобизованной триметилхлорсиланом [319]. Вода с такой поверх-

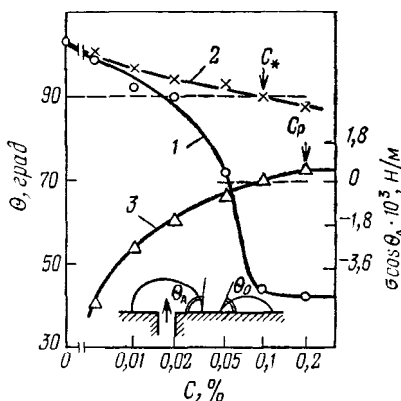


Рис. 10.22. Зависимости статического краевого угла  $\theta$  (1), наступающего краевого угла  $\theta_A$  (2) и напряжения смачивания  $\sigma \cos \theta_A$  (3) от концентрации раствора неомогенного стеарида-5

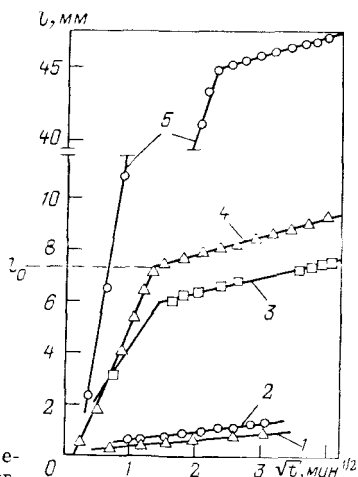


Рис. 10.23. Зависимости от времени длины столбика самопроизвольно впитавшегося в гидрофобизованный капилляр раствора ПАВ:

$r = 16 \text{ мкм}$ ;  $C_0 (\%) = 0,05$  (1); 0,1 (2); 0,4 (3); 0,5 (4); 1 (5)

ностью образует краевой угол  $\theta_0 = 103^\circ$ . Наиболее сильное понижение  $\theta_0$  происходит при  $C > 0,02\%$ , когда концентрация ПАВ приближается к критической концентрации мицеллообразования (ККМ), равной  $C_k = 0,05\%$ . Эта концентрация определена по достижении предельной адсорбции ПАВ на поверхности воды и достижению, соответственно, постоянства значений поверхностного натяжения раствора  $\sigma = 30 \text{ мН/м}$ . При  $C \geq C_k$  завершается образование заполненного монослоя ПАВ и на гидрофобизованной поверхности кварца. Значения краевого угла оставались при дальнейшем росте  $C$  постоянными и равными  $\theta_0 = 42^\circ$ . Кривой 2 на рис. 10.22 показана концентрационная зависимость наступающего краевого угла  $\theta_A(C)$ . Значения  $\theta_A$  определялись, как показано на рис. 10.22 внизу, с помощью капли, выдавливаемой на полированный и затем гидрофобизованный торец толстостенного кварцевого капилляра. Капли раствора при измерении  $\theta_0$  формировали на той же поверхности — на свободной части торца. В отличие от  $\theta_0$ , значения  $\theta_A$  снижаются менее резко, что связано с практической независимостью состояния несмоченной поверхности, на которую наступает капля, от концентрации ПАВ.

Скорость капиллярной пропитки зависит не только от величины краевого угла, но и от поверхностного натяжения раствора  $\sigma$ , которое снижается с ростом  $C$ ; поэтому на рис. 10.22 показано изменение величины напряжения смачивания  $\sigma \cos \theta_A$  с ростом концентрации ПАВ (кривая 3). Самопроизвольное впитывание возможно при  $\theta_1 < 90^\circ$  и  $\sigma \cos \theta_1 > 0$ , что отвечает на рис. 10.22 концентрации ПАВ  $C \geq C_* = 0,1\%$ . Если бы впитыва-

ние шло при статическом значении краевого угла  $\theta_0 < \theta_A$ , то самопроизвольное вхождение раствора в гидрофобизованный капилляр происходило бы уже при  $C \geq 0,02\%$ , т. е. при впитывании меньшей концентрации раствора. Эксперименты показывают, однако, что начало и скорости впитывания растворов ПАВ в гидрофобизованные кварцевые капилляры определяются не равновесными, а наступающими значениями краевого угла  $\theta_A > \theta_0$  [319].

Значения наступающего  $\theta_A$  и отступающего  $\theta_R$  краевых углов чистой воды, измеренных по величине капиллярного давления непосредственно в капиллярах, зависят от степени гидрофобизации их поверхности. Гистерезис растет при росте значений  $\theta_A$ :

$\theta_A$ , град	101	103	137
$\theta_R$ , град	97	75	80
$\Delta\theta$ , град	4	28	57

На рис. 10.23 показаны в качестве примера зависимости длины пропитки  $l$  гидрофобизованного капилляра от времени  $t$ . При постоянстве напряжения смачивания  $\sigma \cos \theta_A$  зависимость  $l(\sqrt{t})$  в соответствии с уравнением (10.27) должна быть линейной. Впитывание происходит при концентрации ПАВ  $C \geq 0,05\%$  (кривые 1 и 2). При  $C < C_k$  экспериментальные зависимости  $l(t^{1/2})$  действительно линейны, но впитывание идет с очень малыми скоростями, отвечающими наступающим краевым углам, почти равным  $90^\circ$ . Так, при  $C = 0,05\%$   $\cos \theta_A = 4 \cdot 10^{-6}$ , а при  $C = 0,1\%$   $\cos \theta_A = 9 \cdot 10^{-6}$ . При  $C \leq 0,025\%$  впитывания не происходило, что отвечает  $\theta_A > 90^\circ$ . Обращаясь к рис. 10.22, можно заметить, что при концентрации ПАВ, отвечающей кривой 1, самопроизвольное впитывание не должно было бы иметь места, так как  $\theta_A$  при этой концентрации больше, чем  $90^\circ$ . Далее будет показано, что это связано с другим, не капиллярным, а диффузионным механизмом пропитки, когда мениск движется вслед за фронтом диффундирующих по несмоченной поверхности молекул ПАВ.

При дальнейшем повышении концентрации ПАВ скорость пропитки возрастает (кривые 3—5 на рис. 10.23). Однако при  $C \geq C_k$  скорость, вначале высокая, через некоторое время резко снижается, приближаясь к скорости впитывания растворов низкой концентрации. Теория, объясняющая полученные результаты, развита в работах [320, 321]. Она включает совместный учет адсорбции, объемной и поверхностной диффузии молекул ПАВ, в том числе впереди мениска по несмоченной поверхности капилляра.

Пусть  $C(x, t)$  и  $a(x, t)$  — отнесенные к единице объема локальные концентрации ПАВ ( $\text{г/см}^3$ ) в объеме капилляра и в адсорбированном состоянии на его поверхности (рис. 10.24). На входе в капилляр поддерживается постоянная концентрация ПАВ  $C(0, t) = C_0 = \text{const}$ . Проведем вначале решение, когда

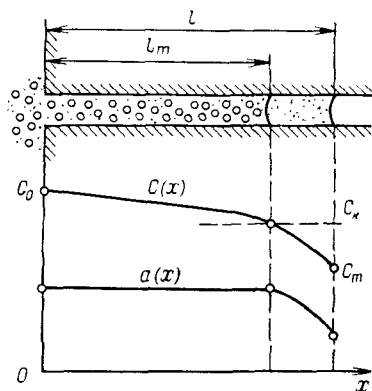
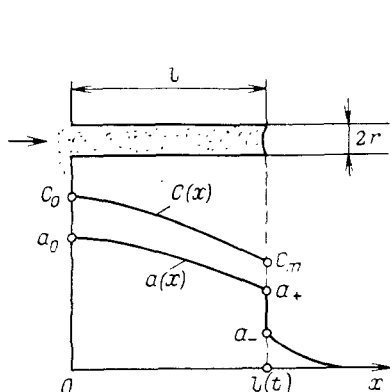


Рис. 10.24. Распределение объемной ( $C$ ) и поверхностной ( $a$ ) концентрации ПАВ по длине гидрофобизованного капилляра при самопроизвольном впитывании раствора

Рис. 10.25. Отрыв при  $l < l_0$  фронта мицелл  $l_m$  при впитывании растворов ПАВ высокой концентрации  $C_0 > C_k$

$C_0 < C_k$ . В этом случае уравнение переноса ПАВ в заполненной жидкостью части капилляра запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial(a+C)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{s1} \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (10.44)$$

где  $D_1$  и  $D_{s1}$  — коэффициенты диффузии молекул ПАВ в объеме и по смоченной поверхности капилляра;  $v = dl/dt$  — скорость смещения мениска.

В связи с медленностью процесса пропитки можно пренебречь кинетикой адсорбции и считать  $a = f(C)$ , где  $f$  — равновесная изотерма адсорбции. Для простоты используем линейную изотерму:

$$a(x, t) = (2/r) G_1 C(x, t) = F_1 C(x, t). \quad (10.45)$$

Здесь  $G_1$  — константа Генри в уравнении адсорбции  $\Gamma = G_1 C$ . Значение  $\Gamma$  (г/см<sup>2</sup>) связано с  $a$  (г/см<sup>3</sup>) в случае цилиндрического капилляра простым соотношением  $a = 2\Gamma/r$ .

Подставляя (10.45) в (10.44) и вводя эффективный коэффициент диффузии  $D = (D_1 + F_1 D_{s1}) / (1 + F_1)$ , получим для области  $0 \leq x \leq l(t)$ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{(dl/dt)}{(1 + F_1)} \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (10.46)$$

Для несмоченного участка поверхности  $l(t) \leq x < \infty$ , соответственно, запишем:

$$\partial a / \partial t = D_{s2} (\partial^2 a / \partial x^2). \quad (10.47)$$

где  $D_{s2}$  — коэффициент поверхностной диффузии ПАВ по несмоченной поверхности капилляра.

Уравнения (10.46) и (10.47) решаются с учетом следующих граничных и начальных условий:

$$C(0, t) = C_0 = \text{const}; \quad a(\infty, t) = 0; \quad (10.48)$$

$$l(0) = 0; \quad a(x, 0) = 0. \quad (10.49)$$

В том случае, когда кинетика пропитки контролируется вязким течением жидкости и применимо уравнение (10.27), задача теории сводится к нахождению концентрации раствора у мениска  $C_m < C_0$ , где  $C_0$  — концентрация раствора ПАВ на входе в капилляр. Анализ полученных решений показывает, что концентрация на мениске снижена тем значительно, чем выше скорость пропитки, характеризуемая значениями  $K$ , и чем меньше радиус капилляра. Это объясняется тем, что с ростом скорости пропитки затрудняется диффузия ПАВ к мениску, а при уменьшении радиуса обеднение раствора у мениска вызвано ростом влияния адсорбции. При малой скорости самопроизвольного впитывания концентрация ПАВ у мениска практически не отличается от объемной — роль адсорбции и диффузии ПАВ в этом случае мала.

При пропитке растворами ПАВ под действием дополнительного внешнего давления из-за адсорбционных потерь и отставания диффузии концентрация ПАВ на мениске сразу падает до нуля и пропитка идет так, как если бы в капилляр закачивалась чистая вода [322]. По этой причине оказалось, в частности, нецелесообразным закачивать в пласты под давлением растворы ПАВ с целью интенсификации нефтеотдачи. Более перспективным является в этом случае использование так называемых мицеллярных растворов (микроэмульсий) [323].

При высокой концентрации  $C_0 > C_k$  адсорбция может происходить за счет распада мицелл [321]. При этом концентрация  $C_m$  уже не меняется и остается равной  $C_m = \text{const}$  и меньшей  $C_k$  (см. рис. 10.25). Так как отрыв фронта мицелл приводит к резкому снижению значений  $K$ , ему должно отвечать резкое изменение скорости впитывания, что и обнаруживается при  $C_0 > C_k$  экспериментально (кривые 3—5 на рис. 10.23).

В достаточно тонких капиллярах продвижение раствора может контролироваться другим механизмом, а именно диффузией молекул ПАВ из раствора по несмоченной поверхности капилляра [324]. Мениск продвигается в этом случае в капилляре вслед за адсорбционным фронтом молекул ПАВ.

## *Заключение*

Существующая макроскопическая теория массообменных процессов включает кинетические коэффициенты, которые должны характеризовать свойства пористых тел при их различном массосодержании. Для определения коэффициентов переноса в настоящее время используются различные экспериментальные методы. Подбирая затем для коэффициентов переноса удачные аппроксимирующие функции, удастся записать и решить систему уравнений переноса. Такой подход, основанный на модели сплошной среды, позволяет исключить из рассмотрения особенности механизма течения флюидов в поровом пространстве.

Развиваемый в этой монографии микрогидродинамический подход позволяет связать коэффициенты переноса со структурными особенностями пористых тел, физическими свойствами жидкостей и газов, силами их взаимодействия с поверхностью пор. Это создает возможность теоретического расчета коэффициентов переноса с целью их последующего включения в хорошо развитый аппарат макроскопической теории. С этих позиций и следует рассматривать данную монографию. Она демонстрирует возможности молекулярно-кинетического подхода, так же, впрочем, как и возникающие при этом трудности.

Вряд ли эту первую попытку можно считать вполне удавшейся, прежде всего потому, что не всегда можно было выдержать единство и строгость микроструктурного подхода, что привело к ряду неизбежных пока упрощений. Однако потенциальные возможности развиваемого подхода далеко не исчерпаны. Пока рассмотрение явлений массопереноса было ограничено относительно простыми модельными системами. В настоящее время в связи с развитием теории перколяции, фрактального анализа и методов численного эксперимента на ЭВМ возникает возможность более полного учета особенностей реальной структуры пористых тел.

Задачу монографии можно будет считать выполненной, если она привлечет внимание специалистов, работающих в области теории и практики тепло- и массообмена в пористых телах, к рассмотрению протекающих процессов на молекулярно-кинетическом уровне. Автор будет благодарен читателям этой книги за критические замечания и советы, которые он постарается учесть при подготовке новой монографии.

## Библиографический список

1. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 396 с.
2. Лифшиц Е. М. //ЖЭТФ. 1955. Т. 29, № 1. С. 94—112.
3. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. //Там же. 1959. Т. 37, № 2. С. 229—243.
4. Рабинович Я. И., Чураев Н. В. //Коллоид. ж. 1979. Т. 41, № 3. С. 469—474.
5. Churaev N. V. //Colloid a. Polym. Sci. 1975. V. 253, N 2. P. 120—126.
6. Дерягин Б. В., Ландау Л. Д. //ЖЭТФ. 1941. Т. 11, № 12. С. 802—821.
7. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
8. Дерягин Б. В. //Коллоид. ж. 1954. Т. 16, № 6. С. 425—439.
9. Derjaguin B. V., Churaev N. V. //J. Colloid a. Interface Sci. 1974. V. 49, N 2. P. 249—255.
10. Чураев Н. В. //Коллоид. ж. 1984. Т. 46, № 2. С. 302—313.
11. Дерягин Б. В. //ЖФХ. 1935. Т. 6, № 10. С. 1306—1319.
12. Ребиндер П. А., Шукин Е. Д., Марголис Л. Д. //ДАН СССР. 1964. Т. 154, № 3. С. 695—699.
13. Моделирование пористых материалов: Сб. науч. тр. Ин-т катализа СО АН СССР. Новосибирск, 1976. 190 с.
14. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
15. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов: Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 653 с.
16. Дубинин М. М. //Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. С. 251—269; Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С. 100—125.
17. Вольфович Ю. М. //Коллоид. ж. 1979. Т. 41, № 4. С. 640—648.
18. Агрест М. М., Александров М. М., Рейфман Л. С. //ЖФХ. 1976. Т. 50, № 9. С. 2425—2431.
19. Ермакова Т. П., Соболев В. Д., Хадаханэ Н. Э., Чураев Н. В., Ананич Н. И. //Коллоид. ж. 1977. Т. 39, № 4. С. 755—760.
20. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
21. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Талаев М. В., Филипповский В. В. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 60 с.
22. Дерягин Б. В., Внуков С. П., Федосеев Д. В. //Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. С. 117—121; Коллоид. ж. 1986. Т. 48, № 3. С. 410.
23. Богомолов В. Н. //Усп. физ. наук. 1978. Т. 124. С. 171—182.
24. Чураев Н. В., Ильин Н. И. Радиондикаторные методы исследования движения подземных вод. М.: Атомиздат, 1973. 176 с.
25. Межфазная граница газ — твердое тело: Пер. с англ./Под ред. Е. Флада. М.: Мир, 1970. 434 с.
26. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984. 160 с.
27. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. //Коллоид. ж. 1976. Т. 38, № 6. С. 1082—1099.
28. Fisher L. R., Israelachvili J. N. //Colloids a. Surfaces. 1981. V. 3, N 4. P. 303—319.

29. Радуйшевич Л. В.//Изв. АН СССР. ОХН. 1952. № 6. С. 1009—1016.
30. Melrose J. C., Wallick G. C.//J. Phys. Chem. 1967. V. 71, N 11. P. 3676—3678.
31. Чураев Н. В.//Инж.-физ. ж. 1972. Т. 23, № 5. С. 807—813.
32. Неймарк А. В.//Коллоид. ж. 1985. Т. 47, № 3. С. 531—538.
33. Антонченко В. Я. Микроскопическая теория воды в порах мембран. Киев: Наукова думка, 1983. 160 с.
34. Christou H. I., Whitehouse J. S., Nicholson D., Parsonage N. G.//Faraday Symp. Chem. Soc. 1981. N 16. P. 139—149.
35. Anastasion N., Fincham D., Singer K.//JCS Faraday Trans. Part II. 1983. V. 79, N 11. P. 1639—1651.
36. Marchesi M.//Chem. Phys. Lett. 1983. V. 97, N 2. P. 224—230.
37. Sonnenschein P., Heinzinger K.//Ibid. 1983. V. 102, N 6. P. 550—554.
38. Lee C. Y., McCammon J. A., Rossky P. J.//J. Chem. Phys. 1984. V. 80, N 9. P. 4448—4455.
39. Ильин В. В., Маковский Н. Н., Хряпа В. М., Чураев Н. В.//ДАН СССР. 1986. Т. 283, № 3. С. 667—671.
40. Horn R. G., Israelachvili J. N.//J. Chem. Phys. 1981. V. 75, N 3. P. 1400—1411.
41. Дерягин Б. В., Карасев В. В.//ЖФХ. 1959. Т. 33, № 1. С. 100—106.
42. Зорин З. М., Соболев В. Д., Чураев Н. В.//ДАН СССР. 1970. Т. 193, № 4. С. 630—633.
43. Warnock J., Awschalom D. D., Shafer M. W.//Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1986. V. 34, N 1. P. 475—478.
44. Martini G.//Colloids a. Surfaces. 1984. V. 11, N 3—4. P. 409—411.
45. Апелъ П. Ю., Коликов В. М., Кузнецов В. И.//Коллоид. ж. 1985. Т. 47, № 1. С. 3—8; № 4. С. 772—778.
46. Churaev N. V., Sobolev V. D., Somov A. N.//J. Colloid a. Interface Sci. 1984. V. 97, N 2. P. 574—581.
47. Духин С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975. 246 с.
48. Сергеева И. П., Соболев В. Д., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1981. Т. 43, № 5. С. 918—925.
49. Возный П. А., Чураев Н. В.//Там же. 1977. Т. 39, № 2. С. 264—269; № 3. С. 438—443.
50. Хадахане Н. Э., Соболев В. Д., Чураев Н. В.//Там же. 1980. Т. 42, № 5. С. 911—916.
51. Сомов А. Н., Чураев Н. В.//Там же. 1982. Т. 44, № 3. С. 614—615.
52. Дерягин Б. В., Поповский Ю. М.//Там же. 1982. Т. 44, № 5. С. 863—870.
53. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 212 с.
54. Мартынов Г. А., Старов В. М., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1980. Т. 42, № 3. С. 489—497; № 4. С. 657—664.
55. Айткулиев К., Соболев В. Д., Чураев Н. В.//Там же. 1985. Т. 47, № 4. С. 647—652.
56. Чураев Н. В.//Там же. 1985. Т. 47, № 1. С. 112—119.
57. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 332 с.
58. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
59. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.; Яшкичев В. И., Самойлов О. Я.//Ж. структ. химии. 1962. Т. 3, № 2. С. 211—216; Буслаева М. Н., Самойлов О. Я.//Там же. 1963. Т. 4, № 4. С. 502—508; № 5. С. 682—689.
60. Лашнев В. И., Соболев В. Д., Чураев Н. В.//Теор. осн. хим. технол. 1976. Т. 10, № 6. С. 926—930.
61. Соболев В. Д., Сергеева И. П., Чураев Н. В.//ЖФХ. 1986. Т. 40, № 7. С. 1828—1832.
62. Kawaguchi M., Suzuki C., Takahashi A.//J. Colloid a. Interface Sci. 1988. V. 121, N 2. P. 585—589.

63. Ханпель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 630 с.
64. Карасев В. В., Дерягин Б. В., Ефремова Е. Н. // Коллоид. ж. 1962. Т. 24, № 4. С. 471—476.
65. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Хромова Е. Н. // Там же. 1986. Т. 48, № 4. С. 671—672.
66. Рахмуков Б. Х., Селиверстова И. И., Серпинский В. В., Фомкин А. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 11. С. 2419—2422.
67. Бродская Е. Н., Русанов А. И., Куни Ф. М. // Коллоид. ж. 1970. Т. 32, № 6. С. 836—843.
68. Набутовский В. М., Белослудов В. Р., Коротких А. М. // Там же. 1979. Т. 41, № 5. С. 876—882.
69. Anderson D. M., Low P. F. // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1958. V. 22, N 2. P. 99—103.
70. Low P. F. // Ibid. 1976. V. 40, N 4. P. 500—505; 1979. V. 43, N 5. P. 651—660.
71. Oliphant J. L., Low P. F. // J. Colloid a. Interface Sci. 1983. V. 95, N 1. P. 45—50.
72. Белоушек П., Зуппа М., Майер С. // Коллоид. ж. 1986. Т. 48, № 6. С. 1067—1075.
73. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика: Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 456 с.
74. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов: Пер. с нем. М.: Мир, 1967. 544 с.
75. Киселева О. А., Соболев В. Д., Старов В. М., Чураев Н. В. // Коллоид. ж. 1979. Т. 41, № 2. С. 245—249.
76. Hocking L. M. // J. Fluid Mech. 1976. V. 76, N 10. P. 801—810.
77. Соболев В. Д., Сергеева И. П., Чураев Н. В. // Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. М.: Наука, 1983. С. 102—109.
78. Бондаренко Н. Ф. Физика движения подземных вод. Л.: Гидрометеоздат, 1973. 215 с.
79. Горшков А. И. // ЖТФ. 1972. Т. 42, № 1. С. 224—226.
80. Skawinski R., Lasowska A. // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Techn. 1974. V. 22, N 5. P. 235—238.
81. Голубев В. С. // ДАН СССР. 1978. Т. 238, № 6. С. 1318—1322.
82. Чураев Н. В. // Инж.-физ. ж. 1983. Т. 45, № 1. С. 154—163.
83. Burgreen D., Nakache F. R. // Trans. ASME. 1965. V. E32, N 3. P. 675—679.
84. Лидоренко Н. С., Ильин Б. И., Петькин Н. В., Кузьменко Б. Б. // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 11. С. 1680—1688.
85. Воронков Г. Я., Гуревич М. А., Федорин В. А. Хемотронные устройства. М.: ВНИИ электромеханики, 1965. 166 с.
86. Боровинская Л. Б. // Почвоведение, 1964. № 5. С. 69—76.
87. Chiragov N. V., Sergeeva I. P., Sobolev V. D., Derjaguin B. V. // J. Colloid a. Interface Sci. 1981. V. 84, N 2. P. 451—460.
88. Старов В. М., Чураев Н. В. // Коллоид. ж. 1979. Т. 41, № 2. С. 297—300.
89. Муллер В. М., Сергеева И. П., Соболев В. Д., Чураев Н. В. // Там же. 1986. Т. 48, № 4. С. 718—727.
90. Чураев Н. В., Дерягин Б. В. // ДАН СССР 1966, Т. 169, № 2. С. 396—399; Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967. С. 295—303.
91. Rice S. L., Whitehead R. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69, N 11. P. 4017—4022.
92. Дерягин Б. В., Сидоренков Г. П., Зубашенко Е. А., Киселева Е. В. // Коллоид. ж. 1947. Т. 9, № 5. С. 335—350.
93. Дерягин Б. В., Духин С. С., Короткова А. А. // Там же. 1961. Т. 23, № 1. С. 53—60.
94. Духин С. С., Дерягин Б. В. // ДАН СССР. 1964. Т. 159, № 2. С. 401—404; № 3. С. 636—639.
95. Муллер В. М. // Коллоид. ж. 1978. Т. 40, № 2. С. 259—262.

96. Derjaguin B. V., Dzyaloshinsky I. E., Koptelova M. M., Pitajevsky L. P.// Disc. Faraday Soc. 1965. N 40. P. 246—252.
97. Derjaguin B. V., Churaev N. V.//J. Colloid a. Interface Sci. 1977. V. 62, N 3. P. 369—380.
98. Питаевский Л. П.//ЖЭТФ. 1959. Т. 37, № 2. С. 577—580.
99. Дерягин Б. В., Коптелова М. М.//Коллоид. ж. 1969. Т. 31, № 5. С. 692—699; Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. С. 169—179.
100. Lechnick W. J., Shaewitz J. A.//J. Colloid a. Interface Sci. 1984. V. 102, N 1. P. 71—87.
101. Короткова А. А., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1987. Т. 49, № 5. С. 1004—1008.
102. Чураев Н. В.//Там же. 1980. Т. 42, № 2. С. 295—299.
103. Sasidhar V., Ruckenstein E.//J. Colloid a. Interface Sci. 1981. V. 82, N 2. P. 439—457.
104. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Мартынов Г. А., Старов В. М.//Химия и технол. воды. 1981. Т. 3, № 2. С. 99—104.
105. Дорохов В. М., Мартынов Г. А., Старов В. М., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1984. Т. 46, № 2. С. 238—246; № 4. С. 651—658; № 6. С. 1088—1093.
106. Старов В. М., Чураев Н. В.//Теор. осн. хим. техниол. 1980. Т. 14, № 4. С. 509—514.
107. Духин С. С., Чураев Н. В., Ярощук А. Э.//Химия и технол. воды. 1984. Т. 6, № 4. С. 291—303.
108. Духин С. С., Чураев Н. В., Шилов В. Н., Старов В. М.//Усп. химии. 1988. Т. 57, № 6. С. 1013—1034.
109. Дерягин Б. В., Сидоренков Г. П.//ДАН СССР. 1941. Т. 32, № 9. С. 622—626.
110. Kjellander R., Marcelja S.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 120, N 4—5. P. 393—396.
111. Nieuwoudt J. C., Kirkpatrick T. R.//J. Statist. Phys. 1984. V. 34, N 1—2. P. 203—223.
112. Haase R., Steiner C.//Z. phys. Chem. 1959. B. 21, N 2. S. 270—276; 1965. B. 44, N 3. P. 301—309.
113. Dirksen C.//Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1969. V. 33, N 6. P. 821—826.
114. Sriavastava R. S., Abrol I. P.//Indian J. Chem. 1969. V. 7, N 11. P. 1121—1129.
115. Dariel M. S., Kedem O.//Israel Atom. Energy Commis. 1971. N 1262. P. 105—117; J. Phys. Chem. 1975. V. 79, N 3. P. 336—342.
116. Sanyal S. K., Mukherjee A. K.//Indian J. Chem. 1985. V. A 24, N 4. P. 338—339.
117. Чураев Н. В., Дерягин Б. В., Золотарев П. П.//ДАН СССР. 1968. Т. 183, № 5. С. 1139—1142.
118. Fletcher N. H.//Phil. Mag. 1962. V. 7, N 2. P. 255—260.
119. Келивидзе В. И., Киселев В. Ф., Ушакова Л. А.//ДАН СССР. 1970. Т. 191, № 5. С. 1088—1091.
120. Valeri S., Mantovani S.//J. Chem. Phys. 1978. V. 69, N 11. P. 5207—5208.
121. Beaglehole D., Nason D.//Surface Sci. 1978. V. 96, N 1—3. P. 357—363.
122. Ocampo J., Klinger J.//J. Colloid a. Interface Sci. 1982. V. 86, N 2. P. 377—383; J. Phys. Chem. 1983. V. 87, N 21. P. 4325—4328.
123. Вершинин П. В., Дерягин Б. В., Кириленко Н. В.//Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз. 1949. Т. 13, № 1. С. 108—114.
124. Jellinek H. H. G.//J. Colloid a. Interface Sci. 1967. V. 25, N 2. P. 192—199.
125. Келивидзе В. И., Курзаев А. Б.//Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979. С. 211—215.
126. Barer S. S., Churaev N. V., Derjaguin B. V. e. a.//J. Colloid a. Interface Sci. 1980. V. 74, N 1. P. 173—180.
127. Анисимов М. А., Танкаев Р. У.//ЖЭТФ. 1981. Т. 81, № 1. С. 217—225.
128. Дедюля И. В., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1987. Т. 49, № 3. С. 559—563.

129. Дерягин Б. В., Чураев Н. В.//Там же. 1980. Т. 42, № 5. С. 842—852.
130. Derjaguin B. V., Churaev N. V.//J. Cold Regions Sci. a. Technol. 1986, V. 12, N 1. P. 57—66.
131. Хаимов-Мальков В. Я.//Рост кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 5—30.
132. Vignes M., Dijkema K. M.//J. Colloid a. Interface Sci. 1974. V. 49, N 2. P. 165—172.
133. Biermans M., Dijkema K. M., De Vries D. A.//J. Hydrol. 1978. V. 37, N 1—2. P. 137—148.
134. Everett D. H., Haynes J. M.//Bull. RILEM. 1965. N 27. P. 31—38.
135. Loch P. G., Miller R. D.//Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1975. V. 39, N 6. P. 1036—1041.
136. Hoekstra P., Miller R. D.//J. Colloid a. Interface Sci. 1967. V. 25, N 2. P. 166—172.
137. Rotkens M. J. M., Miller R. D.//Ibid. 1973. V. 42, N 1. P. 103—110.
138. Чернов А. А., Бронштейн В. Л.//ДАН СССР. 1976. Т. 231, № 4. С. 849—852.
139. Gilpin R. R.//J. Colloid a. Interface Sci. 1980. V. 74, N 1. P. 44—63.
140. Кононенко В. Г., Гегузин Я. Е.//Кристаллография. 1981. Т. 26, № 1. С. 157—163.
141. Чернов А. А., Яковлев В. А.//ДАН СССР. 1985. Т. 285, № 2. С. 353—356.
142. Дерягин Б. В., Нерпин С. В.//Там же. 1954. Т. 99, № 6. С. 1029—1032; 1955. Т. 100, № 1. С. 17—20.
143. Ершов А. П., Чураев Н. В.//Теор. осн. хим. технол. 1968. Т. 2, С. 317—322.
144. Зорин З. М., Коларов Т., Платиканов Д.//Коллоид. ж. 1986. Т. 48, № 4. С. 677—685; № 5. С. 901—906.
145. Ingram V. T.//JCS Faraday Trans. Part I. 1974. V. 70, N 5. P. 868—876.
146. Дерягин Б. В., Самыгин М. М.//Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. Т. 1. М. — Л.: Изд-во АН СССР. 1941. С. 59—62.
147. Карпович И. Н., Чураев Н. В., Панченко М. С.//Коллоид. ж. 1984. Т. 46, № 1. С. 114—118.
148. Карпович И. Н., Чураев Н. В., Панченко М. С.//Там же. 1980. Т. 42, № 4. С. 634.
149. Дерягин Б. В., Мельникова М. К.//Вопросы агрофизики. Л.: Сельхозгиз, 1957. С. 30—40.
150. Киселева О. А., Рабинович Я. И., Соболев В. Д., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1979. Т. 41, № 6. С. 1074—1080.
151. Ершов А. П., Чураев Н. В.//Теор. осн. хим. технол. 1969. Т. 3, № 4. С. 583—587.
152. Чураев Н. В., Ершов А. П.//Коллоид. ж. 1972. Т. 34, № 5. С. 744—749.
153. Derjaguin B. V., Churaev N. V., Kiseleva O. A., Sobolev V. D.//Langmuir. 1987. V. 3, N 5. P. 631—634.
154. Барер С. С., Киселева О. А., Соболев В. Д., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1981. Т. 43, № 4. С. 627—632.
155. Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С.//Электрохимия. 1966. Т. 2, № 11. С. 1360—1362.
156. Чесноков С. В.//Там же. 1968. Т. 4, № 12. С. 1498—1500.
157. Tschapek M., Wasowski C.//Colloids a. Surfaces. 1982. N 5. P. 65—73.
158. Астраханцева Н. П., Усъяров О. Г.//Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974. С. 155—163.
159. Григоров О. Н., Френкель И. И.//ЖТХ. 1956. Т. 29, № 2. С. 201—210.
160. Горохов М. М., Лебедев Д. М., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1967. Т. 29, № 1. С. 55—60.
161. Ексерова Д., Захариева М.//Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. С. 234—240.

162. Девисен М. Течения и теплообмен разреженных газов: Пер. с англ. М.: Издательский лит., 1962. 252 с.
163. Шидловский В. П. Введение в динамику разреженного газа. М.: Наука, 1965. 218 с.
164. Павлюкевич Н. В. Физическая кинетика и процессы переноса при фазовых превращениях. Минск: Наука и техника, 1980. 208 с.
165. Дерягин Б. В., Федякин Н. Н. // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. С. 244—257.
166. Barrer R. M., Nicholson D. // Canad. J. Chem. 1965. V. 43, N 4. P. 896—912.
167. Lund L. M., Berman A. S. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37, N 6. P. 2489—2508.
168. Ершова И. Г., Чураев Н. В. // Теор. осн. хим. технол. 1968. Т. 2, № 1. С. 97—102.
169. Дерягин Б. В., Баканов С. П. // ДАН СССР. 1957. Т. 115, № 2. С. 267—270; Ж. техн. физики. 1957. Т. 27, № 9. С. 2056—2070.
170. Зотов С. Н., Рабинович Я. И., Чураев Н. В. // Инж.-физ. ж. 1978. Т. 34, № 6. С. 1035—1039.
171. Гривцова Л. А., Гривцов А. Г., Чураев Н. В., Чуйкова Л. Ф. // Коллоид. ж. 1982. Т. 44, № 5. С. 969—976; Инж.-физ. ж. 1984. Т. 4, № 1. С. 82—87.
172. Гривцова Л. А., Ергунова Р. М., Чураев Н. В., Хазин Л. Г. // Препр. № 136 Ин-та прикл. матем. АН СССР. М., 1984.
173. Nicholson D., Petropoulos J. H. // J. Colloid a. Interface Sci. 1973. V. 45, N 2. P. 459; Berichte Bunsen Gesellschaft. 1975. B. 79, N 9. S. 796—798.
174. Nicholson D. // JCS Faraday Trans. Part I. 1975. V. 71, N 2. P. 238.
175. Nicholson D., Petropoulos J. H. // Ibid. 1984. V. 80, N 5. P. 1069—1081.
176. Кругер А. Дж., Оуэнс С. С. Д., де Вриз Д. А. // Тепло- и массообмен. Киев: Наукова Думка, 1968. Т. 6. Ч. II. С. 295—303.
177. Золотарев П. П., Чураев Н. В. // ЖФХ. 1972. Т. 46, № 5. С. 1123—1126.
178. Зорин З. М., Соболев В. Д., Чураев Н. В. // Там же. 1972. Т. 46, № 5. С. 1127—1129.
179. Золотарев П. П., Рабинович Я. И., Чураев Н. В. // Инж.-физ. ж. 1977. Т. 32, № 4. С. 649—653.
180. Дерягин Б. В., Баканов С. П. // ДАН СССР. 1962. Т. 144, № 3. С. 535—537.
181. Панасюк А. Л., Панченко М. С., Старов В. М., Чураев Н. В. // Инж.-физ. ж. 1978. Т. 35, № 1. С. 93—100.
182. Карпович И. Н., Чураев Н. В., Панченко М. С. // Коллоид. ж. 1980. Т. 42, № 4. С. 634—638.
183. Левданский В. В., Павлюкевич Н. В. // Инж.-физ. ж. 1971. Т. 20, № 6. С. 1093—1095.
184. Гайдуков М. Н., Чураев Н. В., Яламов Ю. И. // Ж. техн. физики. 1976. Т. 46, № 10. С. 2142—2147.
185. Зотов С. Н., Рабинович Я. И., Чураев Н. В. // Инж.-физ. ж. 1978. Т. 34, № 6. С. 1035.
186. Варгафтик Н. В. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 708 с.
187. Малышев В. Л., Гайдуков М. Н., Гамаюнов Н. И. // Физика аэродисперсных систем и физическая кинетика. М.: МГПИ, 1979. С. 197—202.
188. Малышев В. Л. Исследование особенностей испарения влаги из капилляров при высоких температурах: Дис. ... канд. физ.-мат. наук 01.04.15. Калинин, 1980. 130 с.
189. Гамаюнов Н. И., Малышев В. Л., Уварова Л. А., Фельдблюм А. С. // Инж.-физ. ж. 1984. Т. 47, № 4. С. 647—651.
190. Гамаюнов Н. И., Уварова Л. А., Малышев В. Л., Фельдблюм А. С. // Там же. 1984. Т. 46, № 3. С. 442—446.
191. Фельдблюм А. С., Малышев В. Л., Уварова Л. А. // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин: КГУ, 1983. С. 58—61.
192. Фельдблюм А. С. // Гидрогазодинамика, тепло- и массообмен в энергетических установках. Минск: ИТМО АН БССР, 1984. С. 157—161.

193. Гамаюнов Н. И., Ланков А. А., Малышев В. Л.//Изв. вузов. Физика. 1984. № 5. С. 65—70.
194. Чураев Н. В.//ДАН СССР. 1963. Т. 148, № 6. С. 1361—1364.
195. Дерягин Б. В., Нерпин С. В., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1964. Т. 26, № 3. С. 301—308.
196. Нерпин С. В., Чудновский А. Ф. Физика почв. М.: Наука, 1967. 583 с.
197. Дерягин Б. В., Нерпин С. В., Чураев Н. В.//Физика, химия, биология и минералогия почв СССР. М.: Наука, 1964. С. 43—53.
198. Чураев Н. В.//Почвоведение. 1969. № 8. С. 21—31.
199. Чураев Н. В., Яценко Н. Е.//Там же. 1973. № 9. С. 105—112.
200. Potash M., Wayner P. C.//Int. J. Heat Mass Transfer. 1972. V. 15. P. 1851—1863.
201. Wayner P. C., Kao Y. K., La Croix L. V.//Ibid. 1976. V. 19. P. 487—492.
202. Moosman S., Homsy G. M.//J. Colloid a. Interface Sci. 1980. V. 73, N 1. P. 212—218.
203. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Ершова И. Г.//ДАН СССР. 1968. Т. 182. № 2. С. 368—371.
204. Чураев Н. В., Ершова И. Г.//Коллоид. ж. 1971. Т. 33, № 6. С. 913—918.
205. Зорин З. М., Новикова А. В., Петров А. К., Чураев Н. В.//Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974. С. 94—103.
206. Дерягин Б. В., Зорин З. М.//ЖФХ. 1955. Т. 29, № 10. С. 1755—1770.
207. Курзаев А. Б., Козлов С. Н., Киселев В. Ф.//ДАН СССР. 1976. Т. 228, № 4. С. 877—880.
208. Товбин М. В., Алмазов Л. А., Смородин В. Е.//Коллоид. ж. 1980. Т. 42, № 2. С. 397—402.
209. Викторина М. М., Дерягин Б. В., Ершова И. Г., Чураев Н. В.//ДАН СССР. 1971. Т. 200, № 6. С. 1306—1309.
210. Киселева О. А., Старов В. М., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1977. Т. 39, № 6. С. 1164—1167.
211. Лыков А. В. Теплообмен. М.: Энергия, 1972. 460 с.
212. Чураев Н. В.//Инж.-физ. ж. 1970. Т. 19, № 2. С. 224—228.
213. Hall A. C.//J. Phys. Chem. 1970. V. 74, N 14. P. 2742—2746.
214. Старов В. М., Чураев Н. В.//Инж.-физ. ж. 1975. Т. 29, № 6. С. 1013—1019.
215. Бэррер Р. М. Диффузия в твердых телах. М.: Издательство, 1948. 504 с.
216. Rhim H., Hwang S.-T.//J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 52, N 1. P. 174—181.
217. Нерпин С. В., Чураев Н. В.//Инж.-физ. ж. 1965. Т. 8, № 1. С. 20—26.
218. Прозоров Е. Н., Старов В. М., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1980. Т. 42, № 4. С. 680—685.
219. Афанасьев А. Е., Гамаюнов Н. И., Чураев Н. В.//Там же. 1971. Т. 33, № 1. С. 11—17.
220. Золотарев П. П.//ДАН СССР. 1966. Т. 168, № 1. С. 83—86.
221. Тишкова Р. А., Чураев Н. В., Ершов А. П.//Инж.-физ. ж. 1979. Т. 37, № 5. С. 849—853.
222. Соловьев В. М., Соболев В. Д., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1987. Т. 49, № 3. С. 503—508.
223. Pashley R. M., Israelachvili J. N.//J. Colloid a. Interface Sci. 1984. V. 97, N 2. P. 446—455.
224. Яцимирский К. Б., Бударин Л. И., Верлань А. Ф.//ДАН УССР. Сер. геол., хим. и биол. наук. 1982. № 8. С. 56—59.
225. Старов В. М., Чураев Н. В.//Инж.-физ. ж. 1988. Т. 54, № 4. С. 635—640.
226. Дугуев С. В., Киселева О. А., Прозоров Е. Н., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1981. Т. 43, № 4. С. 646—651.
227. Бердинская Н. В., Кусаков М. М.//Там же. 1972. Т. 34, № 5. С. 755—761.
228. La Mer V. K., Healy T. W.//Science. 1965. V. 148, N 3666. P. 36—42.

229. Кочурова Н. Н., Гейнеман В. Р., Русанов А. И. //ЖФХ. 1975. Т. 49, № 1. С. 20—22; 1977. Т. 51, № 7. С. 1790—1792.
230. Дерягин Б. В., Федосеев В. А., Розенцвайг Л. А. //ДАН СССР. 1966. Т. 167, № 3. С. 617—620.
231. Ершова И. Г., Зорин З. М., Чураев Н. В. //Коллоид. ж. 1976. Т. 38, № 5. С. 973—976.
232. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Лопатина А. М. //Почвоведение. 1966. № 2. С. 28—35.
233. Нерпин С. В., Пакишина С. М. //Матер. Межвед. совещ. по проблеме изучения и регулирования испарения с водной поверхности и почвы. Гидрологич. ин-т. Валдай, 1964. С. 204—208.
234. Карпович И. Н., Чураев Н. В., Панченко М. С. //Инж.-физ. ж. 1981. Т. 41, № 6. С. 1049—1055.
235. Панченко М. С., Панасюк А. Л., Карпович И. Н., Чураев Н. В. //Там же. 1977. Т. 33, № 2. С. 356—357.
236. Панченко М. С., Панасюк А. Л., Тымчина И. И. //Электронная обраб. матер. 1984. № 4. С. 41—46.
237. Волярович М. П., Чураев Н. В. Исследование торфа при помощи радиоактивных изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 198 с.
238. Чураев Н. В., Афанасьев А. Е., Гамаюнов Н. И. //Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967. С. 395—400.
239. Гамаюнов Н. И., Афанасьев А. Е., Чураев Н. В. //Исследования процессов обмена энергией и веществом в системе почва — растение — воздух. Л.: Наука, 1972. С. 45—50.
240. Прозоров Е. Н., Старов В. М., Чураев Н. В. //Инж.-физ. ж. 1978. Т. 34, № 3. С. 423—430; № 4. С. 660—666.
241. Лыков А. В. Тепло- и массообмен в процессах сушки. М. — Л.: Госэнергоиздат, 1956. 464 с.; Теория сушки. М.: Энергия, 1968. 471 с.
242. Чураев Н. В. //Коллоид. ж. 1965. Т. 27, № 6. С. 908—915.
243. Чураев Н. В. //Почвоведение. 1966. № 3. С. 45—54.
244. Лыков А. В., Михайлов Ю. А. Теория тепло- и массопереноса. М.: Госэнергоиздат, 1963. 535 с.
245. Гамаюнов Н. И. //Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967. С. 325—334.
246. Чураев Н. В., Горохов М. М. //Почвоведение. 1970. № 6. С. 54—60.
247. Чураев Н. В. //Инж.-физ. ж. 1972. Т. 23, № 5. С. 807—813.
248. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
249. Золотарев П. П., Рабинович Я. И., Чураев Н. В. //Инж.-физ. ж. 1977. Т. 32, № 5. С. 800—805.
250. Золотарев П. П. //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 10. С. 2403—2410; 1969. № 5. С. 1174; 1971. № 9. С. 1882; 1972. № 3. С. 526—532.
251. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 392 с.
252. Дущенко В. П., Панченко М. С. //Инж.-физ. ж. 1968. Т. 16, № 4. С. 654—659; 1969. Т. 16, № 1. С. 67—72; 1972. Т. 22, № 5. С. 715—720.
253. Золотарев П. П., Дубинин М. М. //ДАН СССР. 1972. Т. 203, № 4. С. 1347—1351.
254. Прусаков М. А., Рабинович Я. И., Сажин Б. С. и др. //Инж.-физ. ж. 1977. Т. 33, № 4. С. 627—634.
255. Волярович М. П., Давидовский П. Н., Гамаюнов Н. И. //Коллоид. ж. 1965. Т. 27, № 2. С. 167—171.
256. Глобус А. М. Физика неэотермического виутрипочвенного влагообмена. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 279 с.
257. Абрамец А. М., Лиштван И. И., Чураев Н. В. //Инж.-физ. ж. 1982. Т. 43, № 6. С. 976—982; 1984. Т. 46, № 2. С. 253—257; Весті АН БССР. Сер. хим. наук. 1983. № 5. С. 21—25.
258. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 192 с.
259. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия. 1980, 320 с.
260. Кульчицкий Л. И., Усъяров О. Г. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. М.: Недра, 1987. 178 с.

261. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. 280 с.
262. Остриков М. С., Ростовцева И. В., Дибров Г. Д., Данилова Е. П. // Коллоид. ж. 1960. Т. 22, № 4. С. 443—447.
263. Белопольский М. С. // Инж.-физ. ж. 1961. Т. 4, № 4. С. 49—54.
264. Казанский М. Ф., Вerezомская А. Л. // Там же. 1961. Т. 4, № 10. С. 104—107.
265. Чураев Н. В. // Там же. 1962. Т. 5, № 12. С. 41—47; 1963. Т. 6. № 2. С. 31—37.
266. Остриков М. С., Духина Т. П., Влодавец И. Н., Сеницына Г. М. // Коллоид. ж. 1964. Т. 26, № 5. С. 600—606.
267. Гамаюнов Н. И., Амусин Л. Г. // Там же. 1975. Т. 37, № 6. С. 1156—1158; 1976. Т. 38, № 3. С. 551—554.
268. Гамаюнов Н. И. // Почвоведение. 1985. № 5. С. 147—152.
269. Абрамец А. М., Ивашкевич Л. С., Лиштван И. И., Чураев Н. В. // Коллоид. ж. 1985. Т. 47, № 2. С. 376—379.
270. Пивевский И. М., Гречина В. В., Назаренко Г. Д., Степанова А. И. // Сушка керамических стройматериалов пластического формования. Киев: Наукова Думка, 1985. 144 с.
271. Серебровская М. В., Усъяров О. Г., Муллер В. М. // Коллоид. ж. 1972. Т. 34, № 5. С. 730—737.
272. Лоу Ф. Ф. // Там же. 1986. Т. 48, № 6. С. 1081—1089.
273. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / Под ред. Е. Д. Щукина, Н. В. Перцова и др. М.: Изд-во МГУ, 1985. 266 с.
274. Панасевич А. А., Немчинская Н. А., Тарасевич Ю. И. // Укр. хим. ж. 1984. Т. 50, № 9. С. 936—939.
275. Collins-George N., Rozeman J. M. // Austral. J. Soil Sci. 1970. V. 8, N 3. P. 239—258.
276. Ефремов И. Ф., Усъяров О. Г. // Усп. химии. 1976. Т. 45, № 5. С. 877—890.
277. Бибиц Е. Е. Реология дисперсных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. 171 с.
278. Чураев Н. В. // Коллоид. ж. 1988. Т. 50, № 1. С. 108—116.
279. Glasstone S., Eyring H. // Theory of Rate Processes. New York — London; McGraw-Hill, 1941. 583 p.
280. Ree T. S., Ree T., Eyring H. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68, N 11. P. 3262—3270.
281. Баргенов Г. М. // Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 174—189.
282. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
283. Чураев Н. В. // Успехи коллоидной химии. Ташкент: ФАН, 1987. С. 70—79.
284. Корнильев И. Н., Зорин З. М., Чураев Н. В. // Коллоид. ж. 1984. Т. 46, № 5. С. 892—896.
285. Зорин З. М., Романов В. П., Чураев Н. В. // Там же. 1979. Т. 41, № 6. С. 1066—1073.
286. Aronson M. P., Princen H. M. // J. Colloid a. Interface Sci. 1975. V. 52, N 2. P. 345—355.
287. Зорин З. М., Коларов Г., Платиканов Д. // Коллоид. ж. 1986. Т. 48, № 4. С. 677—685; № 5. С. 901—907.
288. Шелудко А., Тошев Б. В., Платиканов Д. // Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С. 274—299.
289. Scheludko A., Chakarov V., Toshev B. // J. Colloid a. Interface Sci. 1981. V. 82, N 1. P. 83—90.
290. Старов В. М., Чураев Н. В. // Коллоид. ж. 1980. Т. 42, № 4. С. 703—710.
291. Churaev N. V., Starov V. M., Derjaguin B. V. // J. Colloid a. Interface Sci. 1982. V. 89, N 1. P. 16—24.
292. Мартынов Г. А., Старов В. М., Чураев Н. В. // Коллоид. ж. 1977. Т. 39, № 3. С. 472—484.
293. Френкель Я. И. // ЖЭТФ. 1948. Т. 18, № 7. С. 659—663.
294. Русанов А. И. // Коллоид. ж. 1977. Т. 39, № 4. С. 704—710.

295. Дерягин Б. В., Старов В. М., Чураев Н. В.//Там же. 1982. Т. 44, № 5. С. 871—876.
296. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
297. Быховский А. И. Растекание. Киев: Наукова думка, 1983. 192 с.
298. Landau L., Levich V.//Acta phys.-chim. URSS. 1942. V. 17. P. 42—48.
299. Дерягин Б. В.//ЖЭТФ. 1945. Т. 15, № 9. С. 503—506.
300. Старов В. М., Чураев Н. В., Хворостянов А. Г.//Коллоид. ж. 1977. Т. 39, № 1. С. 201—205.
301. Железный Б. В.//ДАН СССР. 1972. Т. 207, № 3. С. 647—650; 1974. Т. 219, № 1. С. 130—133.
302. Friz G.//Z. angew. Phys. 1965. B. 19, N 4. S. 374—378.
303. Hansen R. J., Toong T. Y.//J. Colloid a. Interface Sci. 1971. V. 37, N 1. P. 196—204.
304. Грибанова Е. В., Молчанова Л. И.//Коллоид. ж. 1978. Т. 40, № 1. С. 30—36; № 2. С. 217—223.
305. Березкин В. В., Чураев Н. В.//Там же. 1982. Т. 44, № 3. С. 417—423.
306. Washburn E. W.//Phys. Rev. 1921. V. 17, N 3. P. 273—283.
307. Hoffman R. L.//J. Colloid a. Interface Sci. 1975. V. 50, N 2. P. 228—241; 1983. V. 94, N 2. P. 470—486.
308. Квливидзе В. И., Киселев В. Ф.//Ж. структ. химии. 1967. Т. 8, № 2, С. 221—228.
309. Blake T. D., Haynes J. M.//J. Colloid a. Interface Sci. 1969. V. 30, N 3. P. 421—430.
310. Железный Б. В.//ПМТФ. 1976. № 3. С. 72—82.
311. Дерягин Б. В., Леви С. М. Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 208 с.
312. Аксельруд Г. А., Альтшулер М. А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983. 264 с.
313. Аббасов М., Зорин З. М., Искандарян Г. А., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1989. Т. 51, № 4.
314. Кардашев Г. А., Соболев В. Д., Чураев Н. В., Шаталов А. Л.//Там же. 1976. Т. 38, № 3. С. 461—466.
315. Розин Ю. П., Розина Е. Ю., Тихонова В. С.//Укр. физ. ж. 1984. Т. 29, № 10. С. 1522—1525; Т. 30, № 2. С. 235—239.
316. Яценко А. В.//Коллоид. ж. 1986. Т. 48, № 2. С. 390—395.
317. Карпович И. Н., Чураев Н. В., Панченко М. С., Панасюк А. Л.//Коллоид. ж. 1982. Т. 44, № 6. С. 1044—1050.
318. Карпович И. Н., Панченко М. С., Панасюк А. Л., Чураев Н. В.//Электронная обраб. матер. 1982. № 4. С. 62—66.
319. Березкин В. В., Зорин З. М., Фролова Н. В., Чураев Н. В.//Коллоид. ж. 1975. Т. 37, № 6. С. 1040—1044.
320. Золотарев П. П., Старов В. М., Чураев Н. В.//Там же. 1976. Т. 38, № 5. С. 895—901.
321. Churaev N. V., Martynov G. A., Starov V. M., Zorin Z. M.//J. Colloid Polymer Sci. 1981. V. 259. P. 747—752.
322. Березкин В. В., Ершов А. П., Есипова Н. Е. и др.//Коллоид. ж. 1979. Т. 41, № 5. С. 849—855.
323. Есипова Н. Е., Зорин З. М., Трапезников А. А., Щеголев Г. Г.//Там же. 1984. Т. 46, № 6. С. 1251—1257.
324. Березкин В. В., Дерягин Б. В., Зорин З. М. и др.//ДАН СССР. 1975. Т. 225, № 1. С. 109—111.