

М. А. АЛЬТШУЛЕР, В. Д. СИСИН, Т. В. ЛОЖКИНА

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ КАПИЛЛЯРНОЙ ПРОПИТКИ  
И ДИФФУЗИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫХ  
ВЕЩЕСТВ (П.А.В.) ИЗ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 VII 1970)

Пропитка пористых материалов является важным элементом многих естественных и промышленных процессов, однако ее закономерности изучены лишь в общих чертах. Несмотря на широкое использование поверхностноактивных веществ, в ряде процессов, сопровождающихся пропиткой пористых материалов, например в производстве легких бетонов на пористых заполнителях, особенности пропитки в присутствии п.а.в. изучены не в достаточной степени, и этому вопросу посвящены лишь отдельные работы (1).

В общем виде влияние п.а.в. на пропитку удалось бы проанализировать путем решения системы уравнений, описывающих конвективную диффузию п.а.в., изменение поверхностного натяжения  $\sigma$  в функции от концентрации п.а.в.  $C_m$  у мениска, изменение динамического угла смачивания  $\theta$ , который зависит не только от концентрации п.а.в., но и от скорости пропитки. Актуальной для современной технологии бетонов и других производств является задача о пропитке пористых материалов, предварительно обработанных п.а.в.

Как было показано ранее (2), пропитка таких материалов будет сопровождаться десорбцией нанесенного на стенки капилляров вещества, что приводит к сильному обогащению п.а.в. граничащей с мениском зоны.

В течение времени  $t_0 = l_\infty^2 / \beta^2$  этот процесс превалирует над процессом диффузионного оттока п.а.в. от мениска к устью капилляра и распределение концентрации в капиллярах радиуса  $r$  имеет вид

$$C(x, t) = C_0 + \frac{\beta C_s}{2} \sqrt{\frac{\pi}{D}} \left( \operatorname{erf} \frac{\beta}{2\sqrt{D}} - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (1)$$

Здесь  $l_\infty$  — высота поднятия жидкости в капилляре, соответствующая капиллярному равновесию,  $\beta = \sqrt{r\sigma \cos \theta / 2\eta}$ ,  $C_0$  — концентрация п.а.в. в пропитывающем капилляр растворе,  $C_s$  — средняя начальная концентрация п.а.в. в капилляре,  $\eta$  — вязкость жидкости,  $D$  — коэффициент диффузии п.а.в. Из (1) видно, что на стадии быстрой пропитки концентрация п.а.в. вдоль капилляра равна  $C_0$ , и лишь вблизи мениска в слое толщиной

$$\delta = 6l_\infty \sqrt{2D\eta / r\sigma \cos \theta} \quad (2)$$

концентрация начинает возрастать, достигая на мениске значений  $C(0, t) = C_0 + (10^2 \div 10^3)C_s$  при  $r = 10^{-2} \div 10^{-5}$  см, т. е. в применимой зоне концентрация п.а.в. превышает значения, соответствующие крутому участку на изотерме адсорбции, что обеспечивает минимальную величину капиллярной пропитки при невысоких значениях  $C_s$ .

При  $t > t_0$  убыль концентрации п.а.в. в области мениска можно оценить из уравнения молекулярной диффузии со следующими крайними ус-

$$C(x, t_0) = \begin{cases} C_0 + \frac{1}{2} C_s \sqrt{\pi r \sigma \cos \theta / 2D\eta}, & 0 < x < \delta/2 \\ C_0, & \delta/2 < x < l_\infty; \end{cases} \quad (3a)$$

$$C(l_\infty, t - t_0) = C_0. \quad (3б)$$

Условие (3а) можно считать справедливым, так как  $\delta / l_\infty < 10^{-3}$ .

Из решения уравнения можно найти концентрацию п.а.в. вблизи мениска, функцией которой является поверхностная концентрация на границе раздела жидкость — газ, и соответственно поверхностное натяжение на этой же границе, и зависимость этой концентрации от времени

$$C(0, t - t_0) = C_0 + 2C_s \sqrt{\frac{r\sigma \cos \theta}{2\pi D\eta}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \sin \omega_k \frac{\delta}{2} \exp\{-\omega_k^2 D(t-t_0)\}, \quad (4)$$

$$\omega_k = (2k+1) \frac{\pi}{2l_\infty}.$$

Расчеты, проведенные по (4) в предположении, что  $\cos \Theta = 1$ , показывают, что в течение времени  $t_1$  концентрация п.а.в. не убывает ниже значений  $C_1$ , соответствующих участку насыщения на изотерме адсорбции. Поэтому в течение времени  $t_1$  капиллярное давление поддерживается на уровне, соответствующем минимальному поверхностному натяжению, и высота капиллярного поднятия равна

$$h_{\min} = \frac{2\sigma_{\min}}{\rho g r} \cos \theta.$$

При  $t > t_1$  величина поверхностного натяжения медленно растет и соответственно растет величина капиллярного поднятия (рис. 1).

Как показывают расчеты, время  $t_1$  пропорционально  $l_\infty^2$  и при  $l_\infty = 0,2 \div 2$  см  $t_1 = 10^2 \div \div 10^4$  сек.

Нами были проведены опыты по капиллярной пропитке модифицированных растворами ОП-7 разных концентраций сквозных капилляров ( $r = 0,14$  см). При этом величина  $C_s$  была значительно ниже величины  $C_1$ .

Несмотря на это высота капиллярного поднятия соответствовала минимальному значению поверхностного натяжения. Однако экспериментальные значения  $t_1$  превышают расчетную величину, что, по-видимому, связано с гистерезисом угла смачивания (3).

Рис. 1. Зависимость концентрации в применисковой зоне (1) и поверхностного натяжения (2) от времени в сквозном капилляре

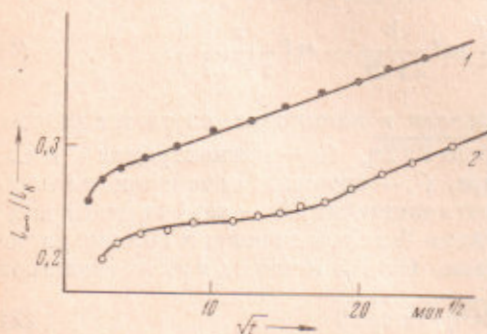


Рис. 2. Пропитка блока тупиковых капилляров в воде. 1 — немодифицированный блок; 2 — блок, модифицированный раствором ОП-7 ( $C_s = 0,1$  г/л)

В тупиковых капиллярах параллельно с обсуждаемым процессом идет так называемая диффузионная пропитка, связанная с растворением заземленных в порах газов (4), что исключает наблюдавшуюся в опытах

со сквозными капиллярами остановку мениска на уровне  $h_{\text{min}}$ . В течение времени  $t_1$  пропитка идет со скоростью, соответствующей диффузионной пропитке при  $P_k = \frac{2\sigma_{\text{min}}}{r} \cos \theta$ , после чего скорость пропитки увеличивается вместе с капиллярным давлением (рис. 2):

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектно-конструкторский институт  
нефтеперерабатывающей и нефтехимической  
промышленности  
Киев

Поступило  
23 VI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Бабалян, М. Х. Ахмадеев, Изв. физ. журн., 14, № 5, 797 (1968).  
Г. А. Бабалян, М. Х. Ахмадеев, Т. В. Старцева, Там же, 18, № 5, 783 (1970).  
<sup>2</sup> Б. В. Дерягин, М. А. Альтшулер, ДАН, 146, № 1 (1962). <sup>3</sup> П. А. Ребиндер, М. Е. Липец, М. Н. Римская, Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений, М.—Л., 1936; R. J. Ruch, L. S. Bartell, J. Phys. Chem., 64, № 5, 513 (1960). <sup>4</sup> Б. В. Дерягин, М. А. Альтшулер, ДАН, 152, № 4 (1963).