Доклады Академии наук СССР
1972. Том 207, № 3

УДК 541.18 *ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ*

Л. М. ПИСЬМЕН

КАПИЛЛЯРНОЕ РАВНОВЕСИЕ В МОДЕЛИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОР С «ДИФФУЗИОННОЙ» ГОФРИРОВКОЙ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 VII 1972)

В предшествующих работах по расчету капиллярного равновесия в пористой среде (см. монографию ([1])) молчаливо предполагалось, что вероятность заполнения надкритических пор несмачивающей жидкостью не зависит от их радиуса. Это допущение на самом деле не выполняется даже для исследованных ранее простых моделей разветвленных пор. Ниже будет выведено общее уравнение для расчета степени заполнения пористой среды, учитывающее зависимость вероятности заполнения от радиуса пор. Для описания случайного процесса изменения радиуса сечения поры по ее длине будет введена модель «диффузионной» гофрировки, учитывающая корреляцию между радиусами соседних сечений и непрерывность сужения и расширения поры.

Будем вычислять вероятность $y(r|r_1)$ заполнения сечения поры с радиусом r при давлении несмачивающей жидкости, соответствующем критическому радиусу r_1. Обозначим через $q(r|r_1)$ вероятность того, что, двигаясь в определенную сторону от сечения с радиусом r по надкритическим порам (с $r>r_1$), можно уйти лишь на конечное расстояние от исходной точки. Следуя терминологии теории случайных процессов, будем называть эту величину вероятностью вырождения. Сечение, находящееся на не слишком малом расстоянии от внешней поверхности пористой среды, будет заполнено в том и только том случае, если оно принадлежит к бесконечной связной системе надкритических пор. Поэтому искомая вероятность заполнения равна

$$y(r|r_1)=1-q^2(r|r_1). \qquad (1)$$

Составим уравнение для вероятности $q(r)$. Обозначим через $G(r,\,r',\,h)dr'$ вероятность изменения радиуса поры от r до r' на участке поры длиной h, а через $N(r,\,r',\,r'')dr'dr''$ вероятность ветвления поры с радиусом r на две поры с радиусами r' и r'', отнесенную к единице длины поры. Рассматривая все возможные события (изменения радиуса и ветвления) на малом участке h, составляем для рассматриваемого случайного процесса уравнение Колмогорова — Чэпмена

$$q(r)=(1-h\nu)\int\limits_0^\infty G(r,\,r',\,h)\,q(r')\,dr'+$$
$$+h\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\infty N(r,\,r',\,r'')\,q(r')\,q(r'')\,dr'\,dr'', \qquad (2)$$

где $\nu=\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\infty N(r,\,r',\,r'')\,dr'\,dr''$. При выводе уравнения (2) предполагается, что вероятности вырождения обеих пор, отходящих от узла ветвления, взаимонезависимы; таким образом, здесь, как и в ([1]), не учитывается возможность образования замкнутых петель. Уравнение (2) легко обобщить на случай, когда возможно ветвление не только на две, но и на большее число пор, введя соответствующие вероятности ветвления. Пока вероятности изменения радиуса и ветвления не конкретизированы, это уравнение является общим для всех моделей пористой среды.

Получим выражение для вероятности изменения радиуса поры $G(r, r', h)$. Случайный процесс изменения радиуса сечения вдоль поры можно представить как ряд последовательных малых скачков в сторону сужения или расширения поры. Смещения, вообще говоря, будут несимметричными: иначе сечения всех радиусов встречались бы одинаково часто. В пределе бесконечно большой частоты и бесконечно малой амплитуды скачков мы получаем для вероятности изменения радиуса поры диффузионное уравнение

$$\frac{\partial}{\partial r'}\left(D(r')\frac{\partial G}{\partial r'}\right)-\frac{\partial}{\partial r'}(u(r')G)=\frac{\partial G}{\partial h}; \quad G(r, r', 0)=\delta(r-r'). \tag{3}$$

Входящие в это уравнение «коэффициент диффузии» D (имеющий размерность длины) и «скорость» u (безразмерная величина) так же определяются и имеют тот же смысл, что и соответствующие параметры обычного уравнения диффузии, с той лишь разницей, что роль координаты здесь играет радиус поры, а роль времени — ее длина. Чем сильней гофрирована пора, тем больше величина D и тем быстрей ослабляется корреляция между радиусами сечений по мере движения вдоль поры. Для поры с мелкими шероховатостями величина D равна $\Delta r^2 / 2\Delta h$, где Δr — средняя квадратичная высота и Δh — средняя длина шероховатостей. Характерная длина ослабления кореляции между радиусами сечений определяется как $h^* = r_*^2 / D$, где r_* — характерная ширина распределения по радиусам пор. Величина h^* не может быть меньше среднего радиуса пор $\bar{r}$. Полагая $r_* \approx \bar{r}$, получаем в качестве верхней оценки для коэффициента диффузии D величину $\bar{r}$. В предельном случае идеально гладкой поры коэффициент диффузии обращается в нуль. Скорость u следует определить таким образом, чтобы при $h \to \infty$ решение уравнения (3) совпадало бы с заданной функцией распределения радиусов пор $\varphi(r)$. Это условие дает

$$u(r) = D\, d \ln \varphi(r) / dr. \tag{4}$$

Заметим, что при малом h радиус сечения может измениться с конечной вероятностью лишь на малую величину $\rho = r' - r$. Разлагая функцию $q(r')$ в ряд Тейлора, перепишем первый интеграл в уравнении (2) в виде

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(r, \rho, h)\, q(r+\rho)\, d\rho = q(r) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{p^k}{k!}\frac{d^k q(r)}{dr^k},$$
$$p_k = \int_{-\infty}^{\infty} \rho^k G(r, \rho, h)\, d\rho. \tag{5}$$

При малом ρ можно положить в уравнении (3) $D(r') = D(r)$, $u(r') = u(r)$ и вынести эти величины из-под знака дифференцирования. Заменяя в уравнении (3) переменную r' на ρ, умножая на ρ^k и интегрируя, получаем уравнения для величин p_k. Решение их дает, с точностью до членов выше первого порядка малости по h,

$$p_1 = hu, \quad p_2 = 2hD, \quad p_k = 0, \quad k \geqslant 3. \tag{6}$$

Подставляя (5), (6) в уравнение (1), получаем интегро-дифференциальное уравнение, аналогичное известному уравнению Фоккера — Планка:

$$D(r)\frac{d^2q}{dr^2} + u(r)\frac{dq}{dr} - \nu(r)\, q + \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} N(r, r', r'')\, q(r')\, q(r'')\, dr'\, dr'' = 0, \tag{7}$$

Очевидным граничным условием для уравнения (7) будет

$$q(r) = 1 \quad \text{при} \quad r \leqslant r_1. \tag{8}$$

Другим граничным условием служит регулярность при $r \to \infty$ или (если распределение $\varphi(r)$ резко обрывается при некотором $r = r_{\max}$) равенство нулю потока вероятности $D\,dq\,/\,dr + uq$ при $r = r_{\max}$.

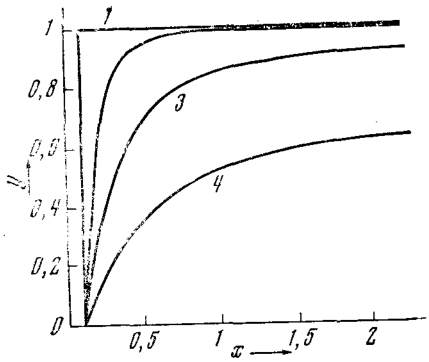

Рис. 1

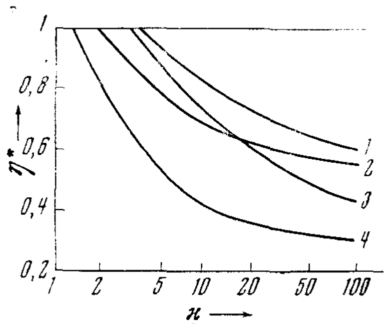

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость доли заполненных пор y от радиуса ($\eta = 0{,}9$). $1 - \eta^* = 0{,}5$ ($\varkappa = \infty$), $2 - \eta^* = 0{,}6$ ($\varkappa = 30$), $3 - \eta^* = 0{,}7$ ($\varkappa = 8{,}75$), $4 - \eta^* = 0{,}8$ ($\varkappa = 4{,}44$)

Рис. 2. Зависимость доли надкритических пор в точке пробоя от параметра $\varkappa$. *1*, *2* — радиусы пор в узлах ветвления некоррелированы; *3*, *4* — одна из пор проходит узел ветвления, не изменяя радиуса; *1*, *3* — равномерное распределение радиусов пор; *2*, *4* — экспоненциальное распределение радиусов пор

Уравнение (7) всегда имеет тривиальное решение $q \equiv 1$. При уменьшении критического радиуса r_1 решение $q(r) < 1$ впервые появляется в точке бифуркации уравнения (7), которой физически соответствует точка пробоя пористой среды. Математическим условием этого служит существование ненулевого решения линеаризованного уравнения

$$D\frac{d^2\tilde{q}}{dr^2} + u\frac{d\tilde{q}}{dr} - \nu\tilde{q} + 2\int_0^\infty\int_0^\infty N(r, r', r'')\,\tilde{q}(r')\,dr'\,dr'' = 0;$$

$$\tilde{q}(r \leqslant r_1) = 0. \tag{9}$$

Рассмотрим простой пример. Пусть имеется экспоненциальное распределение радиусов пор $\varphi(r) = ae^{-a(r-r_0)}$ при $r \geqslant r_0$, $\varphi(r) = 0$ при $r < r_0$. Тогда, согласно формуле (4), $u = -aD$ при $r \geqslant r_0$. Предположим также, что радиусы пор в узлах ветвления некоррелированы, так что $N(r, r', r'') = \nu\varphi(r')\varphi(r'')$. Коэффициент диффузии D будем считать не зависящим от r. Тогда уравнение (7) записывается в безразмерной форме

$$\frac{d^2q}{dx^2} - \frac{dq}{dx} = \varkappa(q - Q^2); \tag{10}$$

$$Q = \int_0^\infty q(x)\,\varphi(x)\,dx = 1 - \eta + \int_{x_1}^\infty q(x)\,e^{-x}\,dx, \tag{11}$$

где $\varkappa = \nu\,/\,a^2D$, $x = a(r - r_0)$, $\eta = e^{-x_1}$ — доля надкритических пор. Решение уравнения (10) имеет вид

$$q(x) = Q^2 + (1 - Q^2)\exp\left\{-\frac{x - x_1}{2}\left(\sqrt{1 + 4\varkappa} - 1\right)\right\}, \quad x \geqslant x_1. \tag{12}$$

Подставляя (12) в (11), получаем уравнение для величины Q

$$Q = 1 - \eta(1 - Q^2)(\sqrt{1+4\varkappa} - 1) / (\sqrt{1+4\varkappa} + 1). \qquad (13)$$

Физический смысл имеет наименьший положительный корень этого уравнения. При малых η таким корнем будет $Q = 1$; соответственно $q(x) \equiv 1$ и заполнения пористой среды не происходит. Условие пробоя получаем, дифференцируя уравнение (13) по Q в точке $Q = 1$. Пробой происходит при доле надкритических пор, равной

$$\eta^* = {}^1/_2(\sqrt{1+4\varkappa} + 1) / (\sqrt{1+4\varkappa} - 1). \qquad (14)$$

При $\eta > \eta^*$ уравнение (13) имеет корень, меньший единицы

$$Q = 2\eta^* / \eta - 1. \qquad (15)$$

Зависимость доли заполненных пор $y = 1 - q^2(x)$ от радиуса при $\eta = 0{,}9$ и различных значениях η^* (или параметра $\varkappa$) представлена на рис. 1. При η^*, близком к η, заполнение повсюду мало. При η^*, близком к $^1/_2$ (т. е. при больших $\varkappa$), степень заполнения близка к единице повсюду, кроме узкого пограничного слоя в окрестности критического радиуса x_1. Зависимость степени заполнения от радиуса пор сильнее всего проявляется при промежуточных значениях параметра $\varkappa$. Качественно этот вывод остается справедливым и в случае более сложных функций $\varphi(r)$ и $N(r, r', r'')$.

На рис. 2 вместе с зависимостью $\eta^*(\varkappa)$, выраженной уравнением (14), представлены аналогичные зависимости для равномерного распределения $\varphi(x) = 1$ $(0 \leqslant x \leqslant 1)$, а также для видоизмененной модели ветвления пор, отличающейся тем, что одна из пор проходит узел ветвления, не изменяя своего радиуса (этой модели соответствует функция $N(r, r', r'') = \{{}^2/_3\delta(r - r'')\varphi(r') + {}^1/_3\delta(r' - r'')\varphi(r')\}\nu$). Во всех случаях величина η^* становится равной 1 при некотором значении параметра $\varkappa^* > 0$, так что при $\varkappa < \varkappa^*$ пробой происходит только при давлении, соответствующем критическому радиусу $r_1 < r_0$. Можно также показать, что при любом конечном $\varkappa$ степень заполнения стремится при $\eta \to 1$ к пределу, меньшему единицы, и скачком повышается до единицы, когда r_1 становится меньше, чем r_0. Эти явления связаны с разрывным характером экспоненциального и равномерного распределений в точке $r = r_0$. Модель диффузионной гофрировки предсказывает резкое изменение степени заполнения при η, близкой к единице, во всех случаях, когда распределение $\varphi(r)$ резко обрывается со стороны малых радиусов.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. А. Чизмаджев, В. С. Маркин и др., Макрокинетика процессов в пористых средах, гл. 4, «Наука», 1971.