53
И32
И19
Р-Р
650/—

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.М. ГОРЬКОГО

На правах рукописи

ИВАНИЦКИЙ
Борис Герасимович

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО МАССОПЕРЕНОСА В КАПИЛЛЯРНОПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

01.04.15 – Молекулярная физика

Диссертация написана на русском языке

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев – 1973

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова
100313111

53
И32

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.М. ГОРЬКОГО

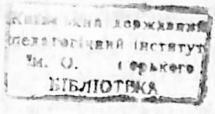
На правах рукописи

ИВАНИЦКИЙ
Борис Герасимович

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО МАССОПЕРЕНОСА В КАПИЛЛЯРНОПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

01.04.15 – Молекулярная физика

Диссертация написана на русском языке



А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Киев – 1973

Работа выполнена в отраслевой лаборатории теплофизики дисперсных и полимерных материалов кафедры физики Киевского государственного педагогического института им. А.М. Горького.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, доцент ДУЩЕНКО В.П.

Официальные оппоненты:

1. Доктор технических наук, профессор ЧУРАЕВ Н.В.
2. Кандидат физико-математических наук, доцент ЛУЦЫК П.П.

Ведущее предприятие – Киевский ордена Ленина государственный университет им. Т.Г. Шевченко.

Автореферат разослан "30" октября 1973 года.

Защита диссертации состоится "12" декабря 1973 г. на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А.М. Горького в 14 часов, ауд. 448. /252030, Киев-30, ул. Пирогова, 9/.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА,
КАНДИДАТ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК,
ДОЦЕНТ

И.И. ТЫЧИНА

Важной задачей современной молекулярной физики влагонасыщенных дисперсных систем является всестороннее экспериментальное и теоретическое изучение изотермического массопереноса в капиллярнопористых телах под воздействием внешних силовых полей с целью дальнейшей интенсификации и регулирования фильтрационных процессов. Наименее изучено в рамках общей теории массопереноса, развиваемой в трудах А.В. Лыкова и его школы, явление внутреннего массопереноса под действием постоянных электрических полей, так называемый электроосмотический массоперенос или электроосмос.

Большие возможности электроосмоса обеспечили ему значительное практическое применение во многих областях науки и техники. Явление электроосмоса успешно используется в гидротехническом строительстве, керамическом производстве, для ускорения пропитки высокодисперсных систем, для обезвоживания пористых и волокнистых материалов и т.д.

Отмечая широкий диапазон применения электроосмотического массопереноса, следует указать на недостаточную изученность данного явления в научном аспекте, а отсюда отсутствие порой необходимых рекомендаций относительно оптимальных условий наиболее эффективного и рационального использования электроосмоса в практических целях.

Как известно, основной электроосмотической характеристикой влагонасыщенных твердых дисперсных систем /ТДС/ является коэффициент электроосмоса или коэффициент электроосмотического массопереноса $k_э$, поддающийся непосредственному измерению и отражающий все изменения, происходящие в процессе электроосмоса в результате влияния различных факторов. Однако экспериментальному исследованию этой величины посвящено крайне мало работ.

Имеющиеся в этой области работы не отличаются систематичностью и комплексностью изучения, содержат

неполные и односторонние сведения, которые не всегда анализируются и обсуждаются. Кроме того, посвященная этому вопросу литература редко содержит полный анализ пористой структуры исследуемых объектов, а результаты исследования приведены в ней зачастую без описания условий проведения опытов и методики измерений, что лишает возможности воспроизведения и сравнения результатов.

Укажем также на противоречивость взглядов о характере влияния различных факторов на величину $k_э$. До настоящего времени не существует единого мнения по важному в практическом отношении вопросу о влиянии гранулометрического состава ТДС, в частности грунтов, на $k_э$. Одни исследователи указывают на существование зависимости $k_э$ от среднего размера частиц ТДС, другие отрицают таковую.

Известные литературные данные не позволяют сделать однозначный вывод и о характере зависимости электроосмотического массопереноса от температуры. В одних случаях имел место максимум скорости электроосмоса при температуре 35–40°С, в других наблюдалось линейное возрастание скорости электроосмоса с температурой.

Информации о температурной зависимости $k_э$ в литературе не имеется. Тем не менее этот вопрос представляет значительный практический интерес, так как в процессе электроосмоса происходит нагрев обрабатываемого материала вследствие выделения джоулева тепла, а также всегда существует необходимость применения электроосмоса в различных температурных условиях. С научной точки зрения такое исследование интересно в том плане, что может быть своеобразным методом косвенного обнаружения температурных аномалий физико-химических свойств водных растворов электролитов, если таковые имеются.

Весьма важным и не изученным с методической точки зрения является вопрос зависимости $k_э$ от напряженности электрического поля E, имеющий существенное значение при исследованиях электроосмоса на гетеропорис –

тых дисперсных системах, к которым относится большинство реально существующих в природе.

Нуждается в дальнейшем исследовании и вопрос концентрационной зависимости k_3. Имеются отдельные сведения о такой зависимости в области концентрированных растворов, но не менее важна и область разбавленных электролитов. Тем более, что характер зависимости электрокинетического потенциала от концентрации равновесного раствора неоднократно служил предметом многочисленных дискуссий.

Интересным в плане выяснения возможностей регулирования молярно-фильтрационным переносом влаги в капиллярнопористых телах представляется изучение влияния поверхностно-активных веществ /ПАВ/ на коэффициент электроосмотического массопереноса.

Неполнота, а в отдельных случаях и отсутствие сведений о влиянии различных факторов на важнейшую электроосмотическую характеристику – коэффициент электроосмоса – во многих случаях их противоречивость и неоднозначность, и вместе с тем важность и необходимость таких данных для более полного и глубокого изучения явления внутреннего массопереноса под действием постоянного электрического поля, а также для нужд практики и предопределили выбор темы настоящей диссертационной работы.

Учитывая вышеизложенное, а также роль отработки методики исследования в получении достоверных результатов, в реферируемой работе поставлены следующие основные задачи.

1. Разработать комплексную лабораторную установку, позволяющую проводить многоаспектное изучение электроосмотического массопереноса в ТДС в зависимости от влияния различных факторов.

2. Выбрать модельные капиллярнопористые объекты исследования, наиболее близки к реально существующим в природе, детально изучить их структурно- геометрические и электрокинетические характеристики.

3. Разработать необходимый комплекс условий методического характера, способствующих преодолению экспериментальных трудностей проведения электроосмотических измерений и получению достоверных, сравнимых и воспроизводимых результатов.

4. Исследовать зависимость коэффициента электроосмотического массопереноса от напряженности электрического поля, температуры, структурно- геометрических характеристик капиллярнопористых тел, концентрации равновесного раствора и добавок ПАВ.

5. Обсудить полученные результаты на основе современных представлений о строении двойного электрического слоя /ДЭС/ и механизме электроосмоса совместно с данными о структурно- геометрических и электрокинетических характеристиках исследуемых объектов.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и перечня использованной отечественной и зарубежной литературы, изложенных на 139 страницах машинописного текста. Экспериментальная часть диссертационной работы иллюстрирована рисунками и таблицами.

1

В первой главе рассмотрены современные представления о массопереносе в капиллярнопористых телах, дано термодинамическое описание электроосмотического массопереноса в ТДС, изложены современные взгляды о строении и свойствах ДЭС на границе раздела двух фаз, о меха-

низме и закономерностях электроосмоса в ТДС.

Глава содержит также литературный обзор, посвященный теоретическому и экспериментальному исследованию коэффициента $k_э$, отражающего суммарное влияние минералогических свойств твердой фазы дисперсной системы и свойств внутрипорового раствора на скорость электроосмотического массопереноса. Из обзора следует, что при исследовании $k_э$ часто в качестве структурного параметра используется средний диаметр частиц, из которых формируется диафрагма. Известно, что пористая структура порошковых диафрагм определяется не только размером частиц, но и способом их упаковки. В этой связи указывается на целесообразность применения в качестве структурно-геометрических характеристик среднего размера пор и дифференциальных кривых распределения пор по эффективным размерам.

Приводится краткий обзор важнейших положений классической теории электрокинетических явлений и в частности электроосмоса, получившей дальнейшее развитие в работах И.И.Жукова, Б.В.Дерягина, С.С.Духина, О.Н.Григорова, Д.А.Фридрихсберга, Н.В. Чураева, Н.Ф. Бондаренко, С.В. Нерпина, Г.М. Ломизе, а также В. Шаада, Р.Хефеля и др. Проведенные ими исследования показали необходимость учета эффекта перекрытия диффузных ионных слоев в случае электрокинетических явлений в тонкопористых телах, поляризации ДЭС в электрическом поле, а также особых структурно-реологических свойств граничных слоев жидкости, образующихся на лиофильных поверхностях.

На основании анализа опубликованных работ по электроосмосу делается вывод о необходимости проведения комплексных систематических исследований $k_э$ в тесной взаимосвязи со структурно-геометрическими характеристиками исследуемых объектов.

II.

Во второй главе диссертации дано описание важнейших физико-химических свойств объектов исследования, обсуждены вопросы приготовления образцов к опытам, приведены их структурно - геометрические характеристики, полученные несколькими независимыми методами.

При выборе образцов исследования использовалось общепринятое в молекулярной теплофизике по акад. А.В. Лыкову деление влажных ТДС в зависимости от их коллоидно- физических свойств на три группы: капиллярнопористые, коллоидные и капиллярнопористые коллоидные.

В качестве объектов исследования выбран кварцевый песок различных фракций, как типичный представитель капиллярнопористых тел с однородной физико-механической формой связи влаги согласно классификации по схеме акад. П.А. Ребиндера. Такой выбор обусловлен как требованиями, предъявляемыми к точным электроосмотическим исследованиям, так и стремлением приблизить исследуемые образцы к дисперсным системам, наиболее часто встречающимся в природе. Для опытов использовались средне - и высокодисперсные порошки кварцевого песка. С целью очистки от всевозможных примесей, порошки подвергались специальной обработке и отмывке. Среднедисперсные порошки разделялись на фракции просеиванием через стандартные сита. Высокодисперсные порошки фракционировались путем декантации. Средний размер их частиц и степень полидисперсности разделенных фракций определялись по данным седиментационного анализа. В исследованиях применялись следующие фракции: 2,4 - 4,4; 4 - 8; 8 - 16; 16 - 26; 20 - 48; 50 - 63; 63 - 100 мкм.

Исследуемые образцы готовились в виде порошковых

диафрагм диаметром 27 мм и длиной 80 мм, что обеспечивало стационарность и ламинарность потока поровой жидкости при электроосмосе. Необходимым условием получения достоверных результатов при электроосмотических измерениях является приготовление устойчивой в гидродинамическом отношении диафрагмы. На основании многократных опытов и с учетом конструкции экспериментальной установки нами принята методика формирования порошковых диафрагм путем самопроизвольной седиментации при непрерывной вибрации, обеспечивающая жесткость получаемых пористых структур, а значит и воспроизводимые результаты.

Для анализа пористой структуры ТДС использовались такие структурно – геометрические характеристики, как общая пористость, средний размер пор и дифференциальная кривая распределения пор по эффективным размерам. Общая пористость определялась весовым методом.

Средний размер пор диафрагм рассчитывался по определенным экспериментально величинам электрического сопротивления образца и объемной скорости фильтрации. Поскольку такой расчет базируется на предположении, что условия, определяющие прохождение электрического тока, аналогичны условиям потока жидкости через диафрагму, специальной конструкцией установки обеспечивалось совпадение направления силовых линий электрического поля при кондуктометрических измерениях с направлением линий тока фильтрационного потока.

Сопротивление образца и объемная скорость фильтрации определялись на той же установке и диафрагме, на которых проводились исследования электроосмотического массопереноса, что позволило избавиться от погрешностей, имеющих место в случае определения структурных характеристик и электроосмотических величин на двух параллельно сформированных диафрагмах.

При определении объемной скорости фильтрации учитывалась установленная Н.В. Чураевым зависимость эффективной пористости ТДС от величины градиента фильтрационного напора. Градиент напора выбирался в каждом конкретном случае таким, чтобы, с одной стороны, обеспечить участие всех эффективных пор в фильтрационном процессе, а с другой стороны, избежать возможного механического нарушения структуры образца. Для этого предварительно исследовалась зависимость отношения объемной скорости фильтрации к градиенту напора от величины последнего. Критерием выбора нужного градиента напора служило наступление постоянства указанного отношения.

На основе анализа методов изучения пористой структуры ТДС для получения дифференциальных кривых распределения пор по эффективным размерам нами выбран разработанный М.П. Воларовичем и Н.В. Чураевым метод фильтрации "меченой" воды через исследуемые образцы, как наиболее надежный и эффективный. В силу технических затруднений вместо радиоактивной метки в качестве индикатора в опытах использовался 5% - й раствор сахара, практически не сорбирующийся на твердой фазе изучаемых дисперсных систем.

Выбор данного метода позволил приблизить методику исследования структурно- геометрических характеристик ТДС к условиям изучаемого электроосмотического массопереноса. Это дало возможность определять структурные и электроосмотические характеристики на одной и той же диафрагме, что важно для интерпретации результатов.

Исследование распределения пор по размерам проводилось на созданной совместно с О.Я. Семко автоматической фильтрационной установке, позволяющей изучать структурно - геометрические характеристики материалов с различной степенью дисперсности. Дифференциальные

кривые распределения пор по эффективным размерам получали путем дискретного дифференцирования интегральных кривых, построенных на основании опытных данных.

Наблюдалось совпадение значений среднего размера пор, определенных по электрическому сопротивлению и объемной скорости фильтрации, и по дифференциальным кривым распределения, что свидетельствовало о постоянстве и жесткости пористой структуры получаемых порошковых диафрагм, а также о правильности выбора методов исследования структурно-геометрических характеристик твердых дисперсных систем.

III.

Третья глава посвящена описанию экспериментальных средств для изучения электроосмотического массопереноса и определения электрокинетических и структурно-геометрических характеристик порошковых диафрагм, изложению методик измерений и их реализации.

При критическом анализе описанных в литературе приборов для электроосмотических измерений обнаружен целый ряд недостатков и неудобств работы с ними. Главный из них - это невозможность проведения комплексного изучения влияния различных факторов на электроосмотический массоперенос в капиллярнопористых телах и их электрокинетических, структурно-геометрических характеристик. Ни один из рассмотренных приборов не позволял исследовать температурную зависимость коэффициента $k_э$.

Исходя из вышеизложенного, нами разработана специальная конструкция лабораторного прибора для точных

электроосмотических измерений, позволяющая решать задачи, поставленные в реферируемой работе, а также учитывающая требования, предъявляемые к такого рода приборам, а именно: симметричное строение, применение двух горизонтальных отсчетных капилляров, подвод напряжения к образцу через агар-агаровые мостики, использование неполяризующихся электродов, наличие ловушек для предотвращения возможного загрязнения равновесного раствора. Созданный прибор совместно с другими серийными измерительными приборами и устройствами составили комплексную экспериментальную установку.

Основные узлы и детали прибора изготовлены из полиметилметакриллата. Ячейка, в которую помещался исследуемый образец, и сосуды для равновесного раствора имеют термостатируемую оболочку, что позволило исследовать температурную зависимость $k_э$ и провести все опыты в изотермических условиях при температуре 20°С. Температура образца контролировалась расположенными по его длине тремя медь-константановыми термопарами и автоматически записывалась в течение опыта на диаграммную ленту электронного потенциометра ЭПП-0,9 3М. Наличие трех термопар давало возможность убедиться в отсутствии градиента температуры вдоль образца, особенно при температурных исследованиях $k_э$, и утверждать о наблюдении чисто электроосмотического массопереноса.

Поверхностная проводимость $\mathcal{H}_s$, обусловленная подвижностью ионов ДЭС, является важной электрокинетической характеристикой влагонасыщенных ТДС. Ввиду отсутствия прямых методов измерения, $\mathcal{H}_s$ определялась по общепринятой методике как разность между удельной электропроводностью внутрипорового раствора $\mathcal{H}_n$ и таковой раствора в свободном объеме $\mathcal{H}_v$. Величина $\mathcal{H}_n$ рассчитывалась по сопротивлению диафрагмы R_d, ее длине и эффективному сечению. Последнее, представляющее собой

сечение всех водопроводящих пор диафрагмы, определялось в концентрированном растворе, позволяющем пренебречь $\mathcal{H}_s$ в порах дисперсной системы.

Для определения R_d в сосудах для равновесного раствора на фиксированном расстоянии от диафрагмы имеются сетчатые платиновые электроды, контакт которых с образцом осуществляется через электролит. Такая конструкция электродов позволила измерять R_d в процессе опытов без разборки прибора, исключила возможность дополнительного уплотнения и нарушения структуры образца, что имеет место в случае механического контакта, а также способствовала простоте и удобству работы при формировании диафрагмы и электроосмотических исследованиях.

Кондуктометрические измерения проводились с помощью моста полных проводимостей типа SWM-3-2. Источником переменного тока служил генератор звуковой частоты ЗГ-10. В качестве нуль-индикатора применялся высокочувствительный вольтмиллиамперметр электронной системы Ф-506. Для выбора рабочей частоты экспериментально изучалась зависимость активной и емкостной составляющих поляризационного импеданса измерительной ячейки. На основании проведенных исследований выбрана рабочая частота, равная 10 кгц. При этом погрешность измерений не превышала $\pm$ 1 %.

Определение коэффициента $k_э$ сводилось к нахождению величины $\mathcal{H}_n$, фиксации времени t, за которое переносился через эффективное сечение образца единичный объем жидкости Q, и измерению силы тока J, протекающего через влагонасыщенную ТДС. Расчет $k_э$ производился по формуле: $k_э = Q\mathcal{H}_n / Jt$. Единичный объем жидкости, перенесенной при электроосмосе, учитывался по двум параллельно расположенным на одном уровне калиброванным капиллярам с ценой деления 0,005 мл путем замера увеличения объема жидкости в одном капилляре и его уменьшения в другом. Относительная величина средней квадратичной ошибки измерений $k_э$ состави-

ла $\pm 3{,}2\%$.

Известно, что на скорость электроосмоса может влиять положение мениска жидкости в отсчетном капилляре, поскольку во время движения последней в капилляре возникает гидродинамическое сопротивление, противодействующее электроосмосу в исследуемом образце. Величина этого противодействия зависит от соотношения гидродинамических сопротивлений измерительного капилляра и порошковой диафрагмы. Проведенные нами расчеты показали, что для всех исследуемых образцов указанное соотношение пренебрежимо мало, и поэтому не было потребности вводить поправку на ошибку, обусловленную положением мениска в капилляре.

IУ.

В четвертой главе изложены и обсуждены результаты экспериментального исследования влияния различных факторов на электроосмотический массоперенос в капиллярнопористых телах, а также приведены электрокинетические характеристики объектов исследования.

Отмечена роль и значимость поверхностной проводимости $\mathcal{K}_s$ как самостоятельной характеристики, так и крайне необходимой поправки при вычислении электрокинетических величин, выражаемой посредством безразмерного коэффициента эффективности диафрагмы α, указывающего на долю участия ионов ДЭС в общем переносе электрического заряда через эффективное сечение образца.

Отсутствие в большинстве работ по исследованию электроосмоса обсуждения вопроса учета $\mathcal{K}_s$ при нахождении $k_э$, а в отдельных из них и формул для экспериментального определения $k_э$ лишает возможности судить, в какой мере учитывалась поправка на поверхност-

ную проводимость при измерении коэффициента электро - осмотического массопереноса. Некоторые авторы, исполь - зуя в формуле для расчета $k_э$ удельную электропровод - ность грунта $\varkappa_г$, учитывают $\varkappa_s$ лишь частично, поскольку $\varkappa_г$ меньше $\varkappa_п$ за счет непроводящего скелета из твер дых грунтовых частиц в β раз. Безразмерный коэффици - ент структурного сопротивления β показывает, во сколь - ко раз увеличивается сопротивление диафрагмы за счет непроводящего скелета по сравнению с сопротивлением свободного раствора, занимающего объем диафрагмы. Если учесть, что β для глинистых грунтов может принимать значения в зависимости от концентрации раствора от 1,8 до 3,7, то становится очевидной ошибка, допускаемая при вычислении $k_э$ через $\varkappa_г$. Примерно в таком же интер - вале лежат значения β и для наших объектов исследования.

Вышеизложенное позволяет предположить, что полный неучет или частичный учет $\varkappa_S$ при электроосмотических измерениях могут быть одними из причин того, что полу - ченные нами значения $k_э$ с использованием $\varkappa_п$ значитель- но выше приведенных в литературе для близких или одина- ковых по природе объектов.

Результаты проведенных измерений величин $\varkappa_s$ и удельной поверхностной проводимости K_s в зависимости от структурно-геометрических характеристик исследован - ных диафрагм и концентрации равновесного раствора на - ходятся в хорошем согласии с теорией поверхностной про- водимости. Особенно существенной становится величина $\varkappa_S$ в случае высокодисперсных систем и сильно разбав- ленных электролитов. Так, в диафрагме со средним раз - мером пор 1 мкм при концентрации 5.10^{-5} нормального раствора KCl доля $\varkappa_S$ составляет 78% от общей прово - димости раствора в порах. С увеличением размера пор и концентрации раствора вклад $\varkappa_S$ в общую электропро - водность дисперсной системы снижается.

На основании полученных опытных данных рассчиты-

вались безразмерные коэффициенты α и β, а также их отношение. Коэффициент эффективности α находится в обратной зависимости от среднего размера пор, которая заметно проявляется при низких концентрациях раствора и становится совсем незначительной уже при концентрации 5.10^{-3} н. KCl. Снижение α с увеличением размера пор объясняется теми же причинами, что и уменьшение $\mathcal{H}_\zeta$ в более крупных порах, а именно: изменением соотношения между количеством ионов в ДЭС и центральной части пор. Имеет место уменьшение величины α и с увеличением концентрации равновесного раствора. Наблюдается некоторое возрастание коэффициента β с увеличением размера пор и концентрации раствора, что обусловлено существующей зависимостью $\mathcal{H}_\zeta$ от этих величин.

Существенный интерес представляет сравнение коэффициентов α и β. Соотношением этих величин определяется электропроводность влагонасыщенной диафрагмы в целом. Для самых высокодисперсных образцов и сильно разбавленных растворов наблюдалось явление так называемой капиллярной сверхпроводимости, когда влагонасыщенная диафрагма обладала меньшим сопротивлением, чем равновеликий объем свободного равновесного с ней раствора.

Изучение влияния различных факторов на электроосмотический массоперенос проведено путем исследования зависимости $k_э$ как основной электроосмотической характеристики от этих факторов.

При исследовании на диафрагмах с различным размером пор влияния напряженности электрического поля E на электроосмотический массоперенос на графиках зависимости $k_э = f(E)$ обнаружено существование двух плато с постоянными значениями коэффициента $k_э$.

Рассмотрение поровых каналов в виде четочных капилляров и анализ пористой структуры объектов исследо -

вания позволили заключить, что характер полученной зависимости обусловлен поперечной и продольной гетеропористостью образцов.

Локальные значения E различные для сужений и расширений поровых каналов и находятся в обратной квадратичной зависимости от их размера. Учитывая, что находящаяся в порах жидкость обладает предельным напряжением сдвига τ_0, естественно предположить, что в больших расширениях при малых значениях E создаваемое электрическим полем напряжение сдвига τ может оказаться недостаточным для преодоления τ_0. В силу неразрывности потока массы поровые каналы, которым принадлежат эти расширения, будут выключенными из течения. Вовлечения их в электроосмотический массоперенос происходит по мере возрастания E, что находит выражение в увеличении $k_э$. Отмеченный эффект проявляется тем значительнее, чем резче выражена поперечная гетеропористость образца. Для наиболее высокодисперсных диафрагм, которые, судя по дифференциальным кривым распределения пор по размерам, отличаются совсем незначительной степенью гетеропористости, такой эффект почти отсутствует.

Появление первого плато, по всей вероятности, связано с достижением некоторого критического значения $E_{кр.}$, обеспечивающего участие в электроосмосе основной массы пор, за исключением поровых каналов с наибольшими расширениями. Электроосмос в них начинается при некотором предельном значении $E_{пр.}$, соответствующем появлению второго плато. При $E_{пр.}$ эффективные поры всех размеров участвуют в электроосмотическом массопереносе.

Учитывая, что модель поровых каналов в виде четочных капилляров несколько упрощенная, не исключена возможность сообщения пор друг с другом обходными путями и образования в местах расширения так называемых застойных зон. Вовлечение их в движение с увеличением

E может быть обусловлено совместным воздействием напряжения сдвига, создаваемого локальным электрическим полем, и возникающего в местах сужения пор электроосмотического давления. Последнее при прочих равных условиях обратно пропорционально квадрату радиуса поры. Это может быть одним из факторов, влияющих на установленное в опытах смещение $E_{кр.}$ и $E_{кр.}$ в сторону меньших значений при уменьшении размера пор.

Исследование зависимости $k_э = f(E)$ показало, что достоверными и сравнимыми результатами электроосмотических измерений на гетеропористых ТДС могут считаться те, которые получены при $E \geqslant E_{пр.}$. Одной из возможных причин существующей разнотечивости значений $k_э$, полученных разными исследователями для одних и тех же объектов, может быть несоблюдение этого условия методики измерений. Отмеченное обстоятельство, наряду с указанным ранее, объясняет и тот факт, что полученные нами значения $k_э$ для различных фракций кварцевого песка выше приведенных в литературе. Имеющиеся там значения $k_э$ совпадают с нашими данными лишь при величинах E значительно меньших $E_{пр.}$.

Приводятся результаты экспериментального исследования температурной зависимости коэффициента электроосмотического массопереноса в интервале 10 – 60 °С на диафрагмах с различным размером пор и при различных концентрациях равновесного раствора KCl.

Во всех случаях установлено почти трехкратное увеличение коэффициента $k_э$ в указанном интервале температур. На графиках зависимости $k_э = f(t)$ выявлены сингулярные точки, соответствующие температурам – 20, 40 и 40 – 45 °С. На основании обзора литературных источников сделан вывод, что обнаруженные на полученных зависимостях точки изгиба являются следствием проявления температурных аномалий физико – химических свойств водного раствора KCl и, прежде всего, вязкости и удельной электропроводности.

Излом на изученной зависимости при температуре $20^{\circ}C$ следует отнести за счет изменения вязкости внутрипорового раствора.

Изменение хода температурной зависимости $k_э$ при $30^{\circ}C$ обусловлено аномалиями вязкости и удельной электропроводности раствора KCl. Появление сингулярной точки при $40-45^{\circ}C$ связано с существованием для воды и водных растворов электролитов области характерной температуры по Менделееву.

Примечательно, что температурные аномалии проявляются более отчетливо в диафрагмах с меньшим размером пор, что является некоторым подтверждением бытующего в литературе мнения о влиянии близости поверхности на характер проявления температурных аномалий водных растворов электролитов. С этой целью нами проведены также экспериментальные исследования температурной зависимости удельной электропроводности свободного раствора $\mathcal{Ж}_v$, удельной электропроводности внутрипорового раствора $\mathcal{Ж}_п$ и поверхностной проводимости $\mathcal{Ж}_s$. Для свободного раствора температурных аномалий не обнаружено. Таковые имели место для $\mathcal{Ж}_п$ и $\mathcal{Ж}_s$. Причем более резко они выражены для $\mathcal{Ж}_s$.

Существование температурных аномалий связывают с изменением структуры воды, происходящем при определенных температурах. Природа и механизм этих структурных превращений пока еще недостаточно изучены. В реферируемой работе приведено некоторое объяснение возможного механизма температурных структурных перестроек воды на основе модели О.Я.Самойлова с учетом уточнений Ю.В. Гурикова о возможности образования водородных связей между молекулами, попавшими в пустоты квазикристаллической решетки, так называемыми полостными молекулами и молекулами каркаса.

Влияние структурно- геометрических характеристик на

электроосмотический массоперенос исследовалось как зависимость $k_э$ от среднего размера пор диафрагмы при различных концентрациях раствора. На кривых зависимости $k_э = f(d_{ср.})$ имеет место максимум величины $k_э$, соответствующий среднему размеру пор 3 мкм.

Отмеченное в литературе уменьшение электрокинетического потенциала, вычисленного по электроосмотическому переносу, с увеличением радиуса капилляра объясняется на основании гетеропористого строения исследуемой капиллярной системы. Влияние гетеропористости на характер полученной зависимости в наших исследованиях исключено, так как измерения проводились с учетом полноты участия всех эффективных пор капиллярно-пористого тела в электроосмотическом массопереносе.

Существует мнение, что указанная зависимость обусловлена влиянием на результаты измерений гидродинамического сопротивления, возникающего при движении жидкости в отсчетном капилляре. Как отмечалось ранее, величина погрешности, вносимая этим влиянием на величину $k_э$, в наших опытах была очень незначительной. С целью проверки влияния на результаты измерения сопротивления мениска жидкости, передвигающейся в отсчетном капилляре, проводились контрольные опыты по определению $k_э$ с отсчетными капиллярами различного сечения. Ход зависимости $k_э$ от среднего размера пор оставался таким же.

Все это позволило сделать вывод, что обусловленность полученной зависимости причинами методического характера исключается. Не представляется также возможным объяснить полученные результаты, исходя из классической теории электроосмотического переноса.

При обсуждении опытных данных использована концепция Шаада о существовании в наполненном электролитом капилляре при наложении электрического поля токов двух типов: тока проводимости и электроосмотического

или поверхностного тока. Первый обусловлен перемещением диссоциированных ионов в объемной жидкости центральной части пор, а второй – переносом электрических зарядов в двойном электрическом слое. Электроосмотический массоперенос обусловлен, надо полагать, лишь величиной поверхностного тока.

В ходе опытов нами установлено, что величина $\mathcal{H}_n$ при одной и той же концентрации электролита уменьшается с увеличением среднего размера пор. Наблюдаемое уменьшение $\mathcal{H}_n$ можно объяснить изменением соотношения между проводимостью раствора в центральной части пор и поверхностной проводимостью диафрагмы в целом. Поскольку эффективные сечения для всех исследованных диафрагм были почти одинаковыми, то при переходе от одной фракции кварцевого песка к другой должна изменяться величина удельной кинетической поверхности раздела фаз дисперсной системы вследствие изменения среднего размера пор.

Величина $\mathcal{H}_s$ дисперсной системы для данной концентрации электролита находится в прямой зависимости от удельной кинетической поверхности. При увеличении размера пор последняя уменьшается, что ведет к уменьшению величины $\mathcal{H}_s$. При этом объемная проводимость, обуславливающая ток проводимости, возрастает. Если учесть, что при расчете $k_э$ используется общий ток, протекающий через дисперсную систему, то становится понятным уменьшение $k_э$ с увеличением среднего размера пор.

Наблюдаемое уменьшение $k_э$ в области узких пор можно объяснить, учитывая четочный характер поровых каналов, эффектом перекрытия диффузных ионных слоев в местах сужения пор, а также изменением физико-химических свойств раствора в тонких капиллярах, на что указывают многие исследователи.

В этом плане находит естественное истолкование имеющаяся зависимость вычисленного по электроосмотичес-

кому расходу электрокинетического или ζ – потенциала от размера пор. Однако по своему смыслу ζ – потенциал должен быть однозначной электрокинетической характеристикой поверхности раздела фаз, не зависящей от пористой структуры ТДС. Поэтому имеет смысл использовать для вычисления ζ – потенциала величину электроосмотического расхода на единицу поверхностного тока. Проведенные нами исследования показали, что эта величина не зависит от структурно-геометрических характеристик капиллярнопористого тела и рассчитанный по ней ζ – потенциал однозначно характеризует электрокинетические свойства границы раздела фаз, обусловленные лишь физико-химическими свойствами поверхности скелета ТДС и равновесного раствора.

Экспериментально исследована концентрационная зависимость $k_э$ в интервале концентраций 5.10^{-5} – 5.10^{-3} нормального раствора KCl. Переход от одной концентрации к другой осуществлялся без нарушения структуры образца путем непрерывной фильтрации в течение длительного времени. Для всех исследованных фракций кварцевого песка зависимость $k_э$ от концентрации равновесного раствора проходит через максимум при концентрации порядка 1.10^{-4} н. KCl. Наблюдаемый рост $k_э$ в области малых концентраций, видимо, сьязан с увеличением числа адсорбированных ионов на поверхности твердой фазы при росте концентрации, что ведет к развитию ДЭС, а следовательно к увеличению эффективного заряда, играющего основную роль при электрокинетических явлениях. Снижение $k_э$ при дальнейшем увеличении концентрации электролита обусловлено сжатием диффузной части ДЭС согласно теории Гуи.

Изучено влияние ПАВ на электроосмотический массоперенос. В качестве неионогечных ПАВ взяты одноосновные спирты алифатического ряда. Незначительные добавки ПАВ умень шают величину $k_э$ почти в два раза. При дальнейшем росте концентрации наблюдается увеличение $k_э$ до некоторого максимального значения с последующим сниже-

нием. Волнообразный характер полученной зависимости объяснен возможностью последовательного образования чередующихся адсорбционных слоев молекул ПАВ с противоположной ориентацией, что приводит к изменению строения и свойств ДЭС на границе раздела фаз.

x x

x

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования показали, что существенно важным и весьма необходимым моментом при изучении электроосмотического массопереноса является знание структурно-геометрических и электрокинетических характеристик исследуемых объектов, позволяющих более основательно анализировать полученные результаты и глубже вскрывать механизм электроосмоса в капиллярно-пористых телах.

2. Обосновано выбор среднего размера пор и дифференциальной кривой распределения пор по эффективным размерам в качестве основных структурно-геометрических характеристик ТДС. Для экспериментального исследования распределения пор по размерам совместно с О.Я. Семко создана лабораторная автоматическая установка.

3. Для изучения влияния различных факторов на электроосмотический массоперенос разработана и сконструирована комплексная экспериментальная установка, позволяющая также определять электрокинетические характеристики и средний размер пор диафрагм.

На основании опытных данных для кондуктометрических измерений выбрана рабочая частота 10 кгц.

4. Обсуждено имеющееся различие в значениях коэффициента электроосмотического массопереноса $k_э$,

приводимых в литературе и полученных нами для одинаковых или близких по природе объектов. Как на одну из возможных причин такого положения указывается на использование при расчете $k_э$ не удельной электропроводности внутрипорового раствора, а таковой образца.

5. На графиках зависимости коэффициента $k_э$ от напряженности электрического поля обнаружено два плато, существование которых объяснено на основе продольной и поперечной гетеропористости образцов. Обосновано необходимость проведения электроосмотических измерений на ТДС при значениях $E \geqslant E_{пр.}$, что является важнейшим условием получения достоверных и воспроизводимых результатов.

6. Установлено почти трехкратное увеличение $k_э$ с ростом температуры в интервале 10–60°С, что указывает на один из возможных путей интенсификации электроосмотического массопереноса. На зависимости $k_э = f(t)$ обнаружены сингулярные точки при температурах 20, 30 и 40–45°С.

Выявлена корреляция между ходом температурной зависимости $k_э$ и температурными аномалиями физико-химических свойств водных растворов электролитов. Замечено влияние близости твердой поверхности на характер проявления температурных аномалий.

7. Установлено зависимость $k_э$ от среднего размера пор, которая проходит через максимум. При обсуждении ее использована концепция об одновременном существовании в капилляре с жидкостью при наложении электрического поля электроосмотического тока и тока проводимости. Предложено использовать для расчета ζ – потенциала по электроосмосу электроосмотический расход, отнесенный к величине электроосмотического тока и не зависящий от структурно-геометрических характеристик ТДС.

8. На кривых концентрационной зависимости $k_э$ име-

ет место максимум, приходящийся на концентрацию 1.10^{-4} н. KCl. Обсуждение характера полученной зависимости проведено с привлечением результатов исследования поверхностной проводимости $\mathcal{H}_s$.

9. При исследовании $\mathcal{H}_s$, как самостоятельной электрокинетической характеристики, установлено, что доля $\mathcal{H}_s$ в общей электропроводности внутрипорового раствора составляла в зависимости от размера пор и концентрации электролита от 2 до 78%. На основании опытных данных рассчитаны безразмерный коэффициент эффективности α и безразмерный коэффициент структурного сопротивления β, а также изучено их соотношение. Для высокодисперсных образцов и сильно разбавленных растворов наблюдалось явление капиллярной сверхпроводимости.

10. Получено волнообразный ход зависимости коэффициента $k_э$ от концентрации ПАВ. Результаты опытов усиливают предположение о возможности полимолекулярной адсорбции молекул ПАВ в виде чередующихся слоев с противоположной ориентацией. Происходящие при этом изменения строения и свойств ДЭС могут быть использованы для регулирования процесса электроосмотического массопереноса.

x x x

Основные результаты диссертации были доложены на 3-м Всесоюзном совещании по тепло- и массообмену /Минск, 1968/, на 2-м Всесоюзном совещании по электрической обработке материалов /Кишинев, 1969/, на 3-м Всесоюзном совещании по электрической обработке материалов /Кишинев, 1971/, на научных конференциях КГПИ им. А.М. Горького /Киев, 1967-1970/ и Винницкого филиала Киевского торгово-экономического института /Винница, 1971-1973/, а также опубликованы в следующих работах:

1. В.П. Душенко, О.Я. Семко, Б.Г. Иваницкий, С.Ф. Дьяченко

ко. Экспериментальное и теоретическое исследование электроосмотического осушения некоторых дисперсных материалов. Тепло- и массоперенос, т.6, ч.1, изд-во "Наукова думка", Киев, 1968.

2. О.Я. Семко, Б.Г. Иваницкий, В.П. Дущенко и С.Ф. Дьяченко. Автоматизация установки для определения некоторых структурно- геометрических характеристик дисперсных материалов, ж. "Заводская лаборатория", т. 34, № 8, 1968.

3. В.П. Дущенко, О.Я. Семко, Б.Г. Иваницкий, И.Т. Горбачук. Исследование процессов переноса влаги, тепла и электричества при электроосмотическом обезвоживании дисперсных тел, сб. "Теплофизика и теплотехника", вып. 16, изд-во "Наукова думка", Киев, 1970.

4. В.П. Дущенко, Б.Г. Иваницкий, И.М. Кучерук, О.Я. Семко, В.Н. Смола. К методике исследования влияния температуры на электроосмотический перенос в насыщенных дисперсных системах, сб. "Теплофизика и теплотехника", вып. 19, изд-во "Наукова думка", Киев, 1971.

5. В.П. Дущенко, Б.Г. Иваницкий, О.Я. Семко, В.Н. Смола. О температурной зависимости коэффициента электроосмоса в капиллярнопористых телах, ИФЖ, т.21, № 1, 1971.

6. В.П. Дущенко, Б.Г. Иваницкий, И.Т. Горбачук, В.Н. Смола. Влияние концентрации внутрипорового раствора на коэффициент электроосмоса в твердых дисперсных системах, сб. "Теплофизика и теплотехника", вып. 24, изд-во "Наукова думка", Киев, 1973.

7. В.П. Дущенко, Б.Г. Иваницкий, И.Т. Горбачук, В.Н. Смола. Влияние напряженности электрического поля и пористой структуры капиллярнопористого тела на коэффициент электроосмоса, ИФЖ, т.25, № 5, 1973.

БЮ.01918 4.10.1973 г. Зак. 138 т. 200

Винницкий пединститут

лаборатория фотоофсетной печати.