

УДК 542.22

Эффект сверхтекучести водных растворов в поровых капиллярах при обычных температурах

Н. И. Редькина, Г. С. Ходаков

НАТАЛИЯ ИВАНОВНА РЕДЬКИНА — кандидат химических наук, заведующая лабораторией физико-химической механики суспензий НПО «Гидротрубопровод». Область научных интересов: механохимия неорганических материалов, физико-химическая механика процессов измельчения твердых тел, сорбционная механохимия формирования дисперсных структур.

ГЕНРИХ СОЛОМОНОВИЧ ХОДАКОВ — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий исследовательским отделом НПО «Гидротрубопровод». Область научных интересов: механохимия неорганических материалов, физико-химическая механика процессов измельчения твердых тел, сорбционная механохимия формирования дисперсных структур — суспензий и эмульсий, методы и приборы измерения дисперсности измельченных твердых материалов.

125206 Москва, пр. Соломенной сторожки, д. 12, НПО «Гидротрубопровод», тел. (095)979-93-54.

Обнаружен эффект аномально высокой текучести водных растворов неорганических веществ. Эффект однозначно связан с механохимической активностью поверхностных слоев частиц, составляющих капилляры пористых тел из уплотненных порошков. Сверхтекучесть растворов в два—пять раз превышает текучесть воды в идентичных деактивированных поровых капиллярах.

Фильтрационные свойства пористых слоев измельченного кварца

Исследования поровой структуры и фильтрационных свойств нефтеносных и водоносных осадочных пластов стимулированы экономической эффективностью повышения нефтедобычи посредством регулирования водных потоков. Такие работы ведутся с давних пор и продолжаются в наше время. Изучены закономерности фильтрации воды, ее эмульсий и суспензий в пористых материалах, а также условия оптимизации тампонирувания геологических пластов посредством уменьшения текучести воды (термин, принятый в исследованиях фильтрационных свойств горных пород) введением в нее биополимеров (полисахаридов) и суспензий модифицированного крахмала (адамила) — весьма эффективных, но относительно дорогостоящих композиций [1—6]. Наше исследование также имело целью оптимизацию процесса тампонирувания водоносных пластов и определение эффективности для этой цели промышленных композиций. В ходе исследования было обнаружено новое, ранее неизвестное явление, заслуживающее специального научного анализа. Этому и посвящена данная статья.

Поскольку кварцевый песок составляет основу многих осадочных водо- и нефтеносных пластов Западной Сибири [1], в качестве моделей осадочных нефтеносных пород мы использовали уплотненные слои измельченного в лабораторной мельнице кварцевого песка. Дисперсность и пористость осадочной породы моделировали варьированием степени измельчения (дисперсности) порошков и их уплотнением. Пористые слои —

квазикерны (в дальнейшем называемые кернами) формировали уплотнением в специально сконструированных цилиндрических контейнерах-кюветах на перфорированном диске с бумажным фильтром и фиксировали по высоте вторым перфорированным диском с бумажным фильтром. Диаметр кернов составлял 25 мм, масса порошка в кернах 17,6 г. В большинстве опытов керны уплотняли до пористости 0,382. Отношение высоты к диаметру кернов составляло менее единицы, что исключало образование сводов при их уплотнении (неравномерность укладки). Выбранные диапазоны размеров частиц и пор (табл. 1) соответствовали размерам наиболее часто встречающихся вариантов осадочных водоносных и нефтеносных пластов. Удельную поверхность порошков измеряли методом газопроницаемости (прибор ПСХ-8А), гранулометрический состав — автоматическим фотоседиментометром ФСХ-4. Средние размеры частиц и диаметры фильтрационных пор рассчитывали по общепринятым формулам, причем использовали для этого измеренные значения водопроницаемости и газопроницаемости кернов (при атмосферном давлении).

Для измерения скорости фильтрации воды и растворов использованы специально смонтированные установки, в которых перепад давления исследуемой жидкости на кернах создавали либо посредством разрежения воздуха в сосуде за керном, либо давлением водяного столба. Установки настолько просты, что в подробном их описании нет необходимости. Заметим только, что измерения фильтрации через пористые тела сравнительно большого сечения, которые пронизаны тысячами капилляров, технически проще, многократно точнее и производятся с меньшими затратами времени, чем измерения фильтрации через единичные капилляры, диаметры которых близки к среднему диаметру капилляров пористого слоя частиц.

Механическая деформация кернов в процессе измерения была исключена условиями запрессовки и фиксации их объема и высоты. Для нивелирования краевых эффектов кювету с керном вместе с подводными

Таблица 1

Характеристики дисперсности измельченных кварцевых порошков

| Образец | $S_r, \text{см}^{-1}$ | $2R_n, \text{мкм}$ | $S_b, \text{см}^{-1}$ | $\Lambda, \text{мкм}$ | $\Omega, \text{см}^{-1}$ |
|---------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1 | 827 | 72,6 | 914 | — | — |
| 2 | 1012 | 59,3 | 1060 | — | — |
| 3 | 1357 | 44,2 | 1509 | 39 | 1550 |
| 4 | 2613 | 23,0 | 3420 | 24 | 2500 |
| 5 | 4730 | 12,7 | 3824 | 18 | 3350 |
| 6 | 1246 | 48,2 | 908 | — | — |

Примечание: S_r и $2R_n$ — удельная поверхность порошка и средний диаметр частиц по измерениям газопроницаемости (прибор ПСХ); S_b — удельная поверхность порошка по измерениям водопроницаемости; Λ и Ω — средний гармонический диаметр частиц и удельная поверхность порошка по измерениям гранулометрического состава.

трубками полностью погружали в исследуемую жидкофазную среду и выдерживали в ней достаточное время. Тщательно следили за тем, чтобы в поровом пространстве и во всей измерительной системе не оставался окклюдированный порошок или растворенный в жидкости воздух — использовали дистиллированную воду и растворы, полученные кипячением. Воздух из кернов вытесняли пропусканием многократных объемов фильтруемой жидкости; во всех измерениях визуально прослеживали отсутствие воздушных пузырьков в прозрачных подводящих и отводящих трубках.

Измерительные приборы располагали таким образом, чтобы при нулевом перепаде давления поток жидкости через керны также был нулевым. В этом случае показания манометров точно соответствуют перепаду давления жидкости на керне. Скорость фильтрации измеряли по установившейся скорости перемещения мениска жидкости в горизонтально расположенной бюретке диаметром 0,5 мм. Посредством водяного термостата температуру кернов и фильтруемой жидкости можно было повышать до 80 °С и поддерживать постоянной в течение каждого опыта.

В первой серии опытов была исследована фильтрация дистиллированной воды через керны, спрессованные из измельченного кварцевого песка различной дисперсности (см. табл. 1). Диапазон скоростей фильтрации и градиентов давлений на кернах соответствовал практически применяемому в нефтедобывающей промышленности при закачке воды в пласты для вытеснения нефти. Проницаемость рассчитывали (в единицах проницаемости D) согласно формуле Дарси:

$$D = Q\mu L / (pF) \tag{1}$$

где Q — скорость фильтрации воды, $\text{см}^3/\text{с}$; μ — вязкость фильтруемой жидкости (воды), $\text{Па}\cdot\text{с}$; p — перепад давления на слое, Па ; L — высота слоя, см ; F — площадь поперечного сечения слоя, см^2 .

Для потоков с весьма малыми (как в изученных случаях) значениями чисел Рейнольдса проницаемость пористых тел по Дарси не зависит от их скорости и градиента давления. Этот факт многократно подтвержден экспериментальными данными и не вызывает сомнений [1, 2, 7].

К полному нашему недоумению, оказалось, что водопроницаемость экспериментальных кернов, спрессованных из измельченного кварцевого песка, с уменьшением скорости фильтрации или градиента давления

неизменно значительно увеличивается (более чем в два раза), причем при измерениях как при комнатной температуре, так и при температурах до 80 °С (рис. 1). Такую же аномалию мы наблюдали и при фильтрации водных растворов полисахаридов, применяемых в нефтедобыче для тампонирования пластов. Скорости фильтрации в наших опытах были очень малыми, а воду и разбавленные водные растворы полисахаридов никак невозможно причислить к дилатантным жидкостям. Следовало искать другие причины обнаруженного эффекта.

Разумеется, прежде всего возникли подозрения в некорректности примененной в наших опытах экспериментальной методики. Именно с целью анализа и проверки ее корректности скорость фильтрации воды измеряли созданием градиента давления путем вакуумирования или гидростатическим напором (нагнетанием).

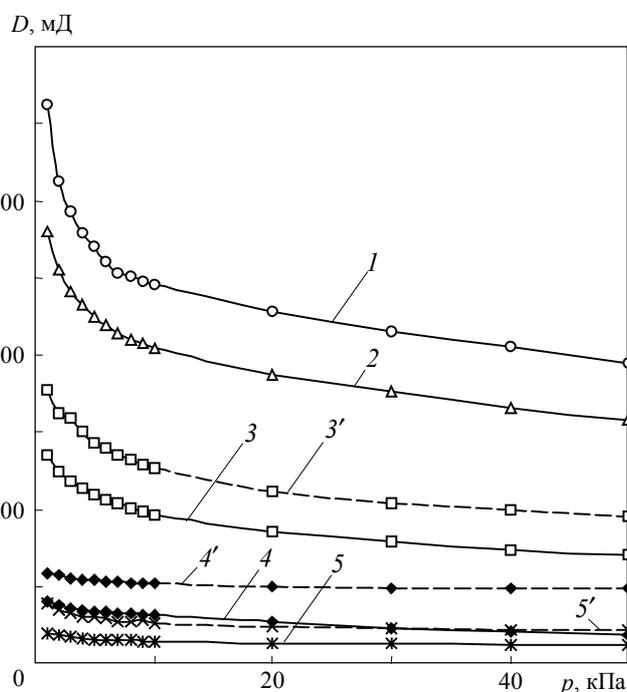


Рис. 1. Зависимость водопроницаемости слоев измельченного кварцевого песка от перепада гидростатического давления при 20 (1—5) и 80 °С (3'—5').

Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Проверено и совпадение прямого и обратного хода кривых фильтрации в установившемся режиме течения. Увеличение и последующее снижение градиента давления на слое, как и создание градиента давления вакуумированием или гидростатическим напором воды, измерены на всех кернах и приводят к одинаковым результатам (рис. 2). Этими и другими тестовыми опытами проверена корректность выбранной методики измерений. Результаты всех других экспериментов (см. далее) подтверждают, что установленный эффект необычной фильтрации воды в поровых капиллярах измельченного кварца обусловлен причинами, далекими от некорректности методики измерений.

На основе анализа экспериментальных данных возникла и была сформулирована гипотеза, что столь необычная, но уверенно наблюдаемая аномально высокая текучесть воды (названная нами «сверхтекучестью») через керны из измельченного кварца, эквивалентная их сверхнизкому гидравлическому сопротивлению, однозначно обусловлена механохимической активностью и механохимическим взаимодействием поверхности частиц измельченного кварца с водой. Дальнейшие опыты убедили нас в справедливости столь необычного предположения. Следует отметить, что явление аномально высокой растворимости поверхностных слоев механически активированного кварца в воде, как и ряд других механохимических эффектов, были обнаружены нами ранее [8—10] и в настоящее время хорошо известны.

Если сверхтекучесть является следствием растворения кварца в воде, то зависимость водопроницаемости от скорости фильтрации находит объяснение. Действительно, скорость растворения механоактивированных слоев частиц кварца в воде относительно мала и сохраняется постоянной в течение длительного времени [8—10]. Поэтому с увеличением скорости фильтрации длительность контактирования воды с поверхностью частиц и, следовательно, равновесная концентрация растворенного в воде вещества измельченных кварцевых порошков уменьшаются. Тогда должны уменьшаться и наблюдаемые значения сверхтекучести. Повышение температуры вызывает увеличение скорости растворения кварцевых частиц. Однако при этом увеличивается

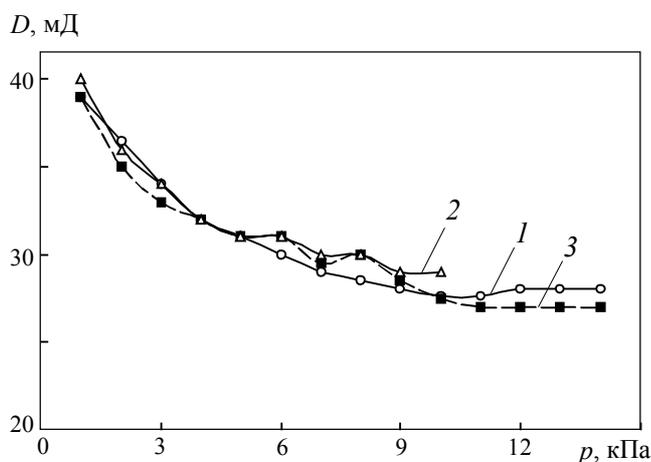


Рис. 2. Зависимость водопроницаемости слоя измельченного кварца от перепада давления в процессе нагнетания (1), вакуумирования (2) и снижения перепада давления в процессе вакуумирования (3)

и скорость течения воды через керны из-за значительного уменьшения ее вязкости. В результате этого концентрация растворенного в воде кремнезема изменяется незначительно. Водопроницаемости кернов (с учетом зависимости вязкости воды от температуры) при 20 и 80 °С близки, но не одинаковы (см. рис. 1). Как известно, в обычных случаях значения проницаемости не зависят от температуры и скорости фильтрации, что подтверждают наши опыты с кернами из заведомо неактивных или пассивированных порошков, когда эффекта сверхтекучести нет.

В рамках механохимической гипотезы логично было ожидать, что пассивация измельченного порошка приведет к уменьшению и даже исчезновению эффекта сверхтекучести. Для проверки этого утверждения порошки измельченного кварца (те же, что и в предыдущих опытах) были пассивированы термообработкой в условиях, когда их дисперсность претерпевает минимальные изменения и, следовательно, структура кернов остается прежней [8—10]. С такими порошками проведены опыты, совершенно аналогичные тем, что и с активными кварцевыми порошками. Условия формирования кернов и фильтрационных измерений оставлены неизменными.

Как следует из экспериментальных данных (рис. 3), эффект текучести воды (по измерениям проницаемости) коррелирует с последовательностью уменьшения растворимости измельченных кварцевых порошков в результате прокаливания [8]. С повышением температуры прокаливания порошков эффект аномально высокой водопроницаемости кернов сначала уменьшается, а при пассивировании обжигом при 850 °С исчезает полностью. Термообработка при этой температуре почти не изменяет дисперсность измельченных кварцевых порошков, но снижает их растворимость очень значительно, вплоть до практически полной нерастворимости в

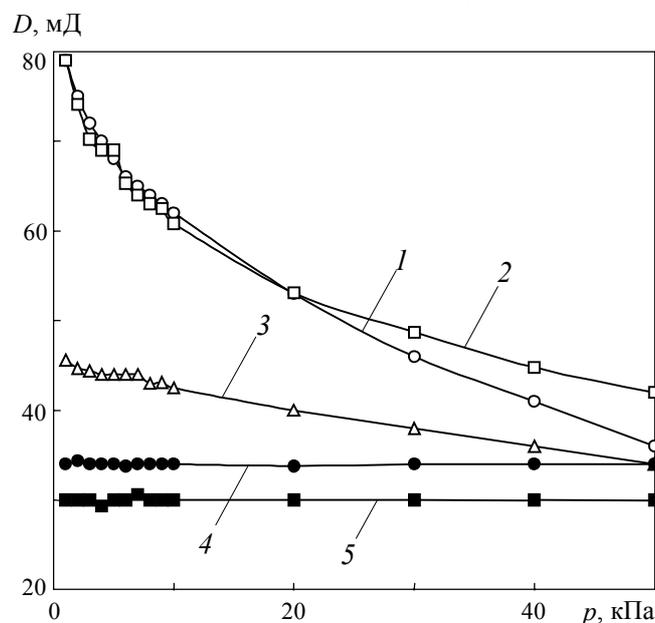


Рис. 3. Зависимость водопроницаемости слоя измельченного кварцевого порошка (1), слоя того же порошка, прокаленного в течение 1,5 ч при 600 (2), 750 (3) и 850 °С (4) , и слоя порошка синтетического кремнезема (5) от перепада гидростатического давления

воде. Фильтрация воды через керны из таких порошков кварца, как и через керны из заведомо пассивного синтетического кремнезема, происходит по известной закономерности (по закону Дарси).

Характерно, что удельная поверхность порошков и средние размеры пор, вычисленные по значениям водопроницаемости таких кернов (пассивированных тепловой обработкой или полученных осаждением) и по их газопроницаемости при атмосферном давлении (по Козени—Карману), практически совпадают (табл. 2, 3; см. табл. 1). Эти данные — дополнительное доказательство корректности принятой методики измерений. Разумеется, такого совпадения нет для кернов из активных порошков.

Удельную поверхность, средние диаметры частиц и поровых капилляров вычисляли по измеренным значениям проницаемости кернов для воздуха при атмосферном давлении и воды. По газопроницаемости определены параметры дисперсности кернов из активных и из пассивированных прокаливанием порошков, по водопроницаемости — из пассивированных порошков, идентичных по поровой структуре и размерам частиц кернам из активных порошков. Характеристики дисперсности кернов вычислены по формулам:

$$S = 4\delta(1 - \delta)^{-1}(32Dk^2\delta^{-1})^{-0,5} = [\delta^3(1 - \delta)^{-2}(2k^2D)^{-1}]^{0,5} \quad (2)$$

$$2R_c = 6S^{-1}; 2R = 4\delta(1 - \delta)^{-1}S^{-1} = (32Dk^2\delta^{-1})^{0,5}$$

где S — удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$; $2R_c$ и $2R$ — средние диаметры частиц и поровых капилляров, мкм; δ — пористость керна; k — постоянная Козени.

Обнаруженный нами эффект аномально высокой текучести воды через пористый слой измельченного кварца [11] противоположен тому, который наблюдали на кварцевых капиллярах [12, 13]. Растворение в воде вещества стенок свежевытянутых капилляров вызывает значительное повышение вязкости такого раствора относительно вязкости воды и, как следствие, уменьше-

ние, а не увеличение, как в нашей системе, фильтрационной способности. Если предположить, что в обоих случаях растворы были идентичны или близки по составу, то такое несоответствие результатов опытов [12, 13] с нашими может быть обусловлено только влиянием активности стенок поровых капилляров в кернах из измельченного кварца. Действительно, когда условия наших опытов были приближены к условиям опытов с капиллярами (прокаливание порошков кварца), их результаты стали вполне идентичны. В термопассивированных кварцевых кернах, как и в вытянутых при высокой температуре кварцевых капиллярах, фильтрация воды вполне обычна, сверткучести нет.

Эффект сверткучести через керны из измельченных активных порошков свойственен не только чистой воде, но и водным растворам полисахаридов [11]. Это означает аддитивность механизма эффекта по отношению к компонентам растворов. Полисахариды сорбируются на стенках поровых капилляров и образуют свойственные их водным растворам пространственные структуры. В наших опытах это приводит к тому, что проницаемость кернов для растворов полисахаридов значительно ниже их водопроницаемости.

Соответствие измеренных параметров фильтрации воды через слои пассивированных порошков реологическим законам и несоответствие им параметров фильтрации воды через механоактивированные порошки наглядно демонстрируют данные, представленные в общепринятом виде. Число Рейнольдса для пористых тел принято писать в виде [2]:

$$Re = Vd(0,75\delta + 0,23)^{b-1}v^{-1}$$

где V — линейная скорость фильтрации, $\text{см}/\text{с}$; d — эффективный диаметр частиц, мкм; v — кинематическая вязкость, $\text{см}^2/\text{с}$.

В опытах с измельченным кварцем пористость кернов $\delta = 0,382$, V для образца из самого крупного порошка не более $0,5 \text{ см}/\text{с}$; d самого крупного из исследованных образцов порядка $0,1 \text{ мм}$; v для воды при 20°C 10^{-6}

Таблица 2

Дисперсность и характеристики водопроницаемости кернов из измельченных активированных и пассивированных порошков кварца, оксида алюминия, синтетического кварца и крахмала

| Керн | $S_r, \text{см}^{-1}$ | | ϵ | $2R_r, \text{мкм}$ | | $2R_b, \text{мкм}$ | ψ | $\zeta, \text{мкм}$ | $\zeta(2R_r)$ |
|---------------------|-----------------------|------|------------|--------------------|------|--------------------|--------|---------------------|---------------|
| | акт. | пас. | | акт. | пас. | | | | |
| Кварц | | | | | | | | | |
| 1 | 827 | 890 | 0,382 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 1,9 | 1,8 | 0,06 |
| 2 | 1012 | 1010 | 0,382 | 24,5 | 24,5 | 25,5 | 1,8 | 1,2 | 0,05 |
| 3 | 1357 | 1380 | 0,382 | 18,3 | 17,9 | 17,4 | 1,9 | 1,0 | 0,05 |
| 4 | 2613 | 2740 | 0,382 | 9,5 | 9,0 | 7,9 | 2,2 | 0,7 | 0,07 |
| 5 | 4730 | 4750 | 0,382 | 5,2 | 5,2 | 6,9 | 1,8 | 0,3 | 0,06 |
| 6 | 1246 | 1250 | 0,451 | 26,6 | 26,2 | 36,0 | 1,4 | 1,5 | 0,06 |
| Оксид алюминия | — | 8780 | 0,704 | — | 10,9 | 13,0 | 1,0 | 0 | — |
| Синтетический кварц | | | | | | | | | |
| 1 | — | 1335 | 0,382 | — | 18,5 | 22,9 | 1,0 | 0 | — |
| 2 | — | 4490 | 0,689 | — | 19,9 | 28,5 | 1,0 | 0 | — |
| Крахмал | — | — | 0,367 | — | 2,0 | 10,4 | 1,0 | 0 | — |

Примечание: S_r и $2R_r$ — удельная поверхность и средний диаметр капилляров по газопроницаемости активированных (акт.) и пассивированных (пас.) порошков; δ — пористость керна; $2R_b$ — средний диаметр капилляров кернов из пассивированных порошков по измерениям водопроницаемости, ψ — фактор сверткучести; ζ — коэффициент скольжения.

Таблица 3

Характеристики проницаемости активных и пассивированных кернов для воды и водных растворов механоактивированного кварца

| Показатель | Кварц № 2 (850 °С) | Кварц № 7 [*] (850 °С) | Кварц № 8 ^{**} | | |
|---|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | отмыт кисло- той и водой | прокален при 1000 °С | прокален при 1200 °С |
| $S_r, \text{см}^{-1}$ | 1010 | 1765 | 3680 | 3180 | 2915 |
| $2R_r, \text{мкм}$ | 24,5 | 17,4 | 7,5 | 8,2 | 9,5 |
| $2R_b, \text{мкм}$ | 25,5 | 19,2 | 5,6 | 6,3 | 7,1 |
| $D, \text{мД}$ | | | | | |
| для исходного раствора | 713 | 1000 | 50 | 30 | 25 |
| для разбавленного водой раствора в соотношении | | | | | |
| 1:1 | 590 | 930 | — | — | — |
| 1:2 | — | 900 | — | — | — |
| 1:3 | — | 480 | — | — | — |
| 1:4 | 370 | — | — | — | — |
| для воды | 310 | 190 | — | — | 25 |
| Ψ | | | | | |
| для исходного раствора | 2,3 | 5,3 | 3,1 | 1,5 | 1,0 |
| для разбавленного водой раствора в соотношении | | | | | |
| 1:1 | 1,8 | 4,9 | — | — | — |
| 1:2 | — | 4,7 | — | — | — |
| 1:3 | — | 2,6 | — | — | — |
| 1:4 | 1,2 | — | — | — | — |
| для воды | 1,0 | 1,0 | — | — | — |
| $\xi, \text{мкм}$ | | | | | |
| для исходного раствора | 2,1 | 5,1 | 0,7 | 0,2 | 0,0 |
| для разбавленного водой раствора в соотношении | | | | | |
| 1:1 | 1,3 | 4,7 | — | — | — |
| 1:2 | — | 4,4 | — | — | — |
| 1:3 | — | 1,9 | — | — | — |
| 1:4 | 0,3 | — | — | — | — |
| для воды | 0,0 | 0,0 | — | — | 0,0 |

* Кварц № 7 — образец, измельченный в фарфоровой мельнице фарфоровыми шарами.

** Кварц № 8 — образец, измельченный в вибромельнице.

$$m^2/c = 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с}.$$

Согласно расчетам, на основании этих данных максимальное число Рейнольдса не превышало единицу, тогда как предельное его значение принято считать близким к 300 [5, 6]. Для кернов из пассивированных порошков при тех же, как и для активных, дисперсности и степени уплотнения до пористости 0,382 и в том же диапазоне скоростей фильтрации проницаемость по Дарси остается постоянной во всем диапазоне использованных режимов течения (рис. 4).

На основании приведенных данных можно считать доказанным, что аномально высокая проницаемость слоев измельченного кварца обусловлена его растворением в воде и образованием раствора кремниевых кислот. Логично было исследовать текучесть специально и отдельно приготовленных водных растворов измельченного кварца. Если растворение в воде измельченного кварца является единственной причиной сверхтекучести, то для таких растворов проницаемость кернов из пассивированных или заведомо неактивных порошков должна превосходить их водопроницаемость.

Растворы кремниевых кислот на основе измельченного кварца были приготовлены двумя способами: настаиванием в воде при комнатной температуре в течение 36 ч и кипячением в воде в течение примерно 2 ч. Растворы тщательно фильтровали от взвешенных частиц, определяли их вязкость, pH и электрическую проводимость. Керны формировали из пассивированных термообработкой порошков измельченного кварца, в которых фильтрация воды проходит по обычному механизму, без эффекта сверхтекучести.

Установлено, что проницаемость пористых кернов из термопассивированных в течение 1 ч при 850 °С порошков для отфильтрованных водных растворов механоактивированного кварца примерно в два раза превышает их проницаемость для чистой воды при всех измеренных скоростях фильтрации, причем такое увеличение одинаково для всех кернов, несмотря на то что диаметры их поровых капилляров варьировали от 30 до 5 мкм (см. табл. 1, 2). С уменьшением концентрации раствора посредством разбавления водой проницаемость пассивированных кернов уменьшается (рис. 5). Уменьшение

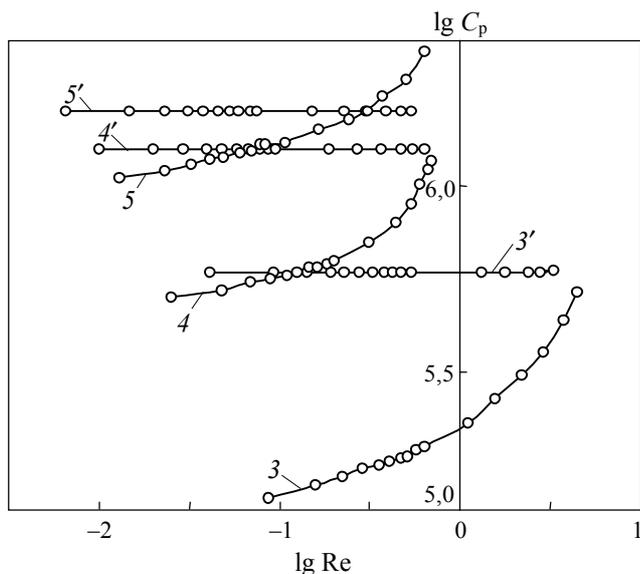


Рис. 4. Зависимость гидравлического сопротивления слоев активированных (3—5) и пассивированных (3'—5') порошков кварца от числа Рейнольдса.

Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2

концентрации раствора приводит к явлению, аналогичному тому, какое наблюдается при повышении скорости фильтрации через слой активного кварца. Если в расчетах проницаемости принять, как сделано в приведенных выше опытах (см. рис. 1—4), что вязкость растворов мало отличается от вязкости воды, то водопроницаемость механоактивированных ядер при минимальной скорости течения воды практически совпадает с проницаемостью адекватных термопассивированных при 850 °С ядер для насыщенного водного раствора механоактивированного кварца [8].

Аномально высокая текучесть растворов, в принципе, могла быть вызвана более низкой их вязкостью по сравнению с вязкостью воды. (Заметим, что, согласно формуле (1), проницаемость пропорциональна вязкости жидкости.) Однако, как известно, вязкость растворов всегда выше вязкости растворителя. Значения вязкости воды и водного «настоя» активированного кварца, измеренные при комнатной температуре по калиброванным капиллярным вискозиметрам с диаметром капилляров 900 и 300 мкм, оказались близкими. Вязкость насыщенных растворов, полученных кипячением кварцевых порошков, выше вязкости воды не более чем на 25% (в основном, не более чем на 5%). Следовательно, предположение о тривиальном понижении вязкости воды в результате растворения в ней механоактивированного кварца отпадает. Растворы хорошо смачивают стекло вискозиметров и стеклянных бюреток и по параметру смачивания ими стекла в пределах точности наших измерений не отличаются от воды. Снижение вязкости жидкостей в результате взаимодействия их со стенками не наблюдалось и в тщательных опытах с кварцевыми капиллярами [12]. Отметим, что измеренная в наших опытах вязкость растворов полисахаридов была близка к вязкости воды. Тем не менее их подвижность в поровых капиллярах оказалась в несколько раз меньше подвижности воды.

В поисках факторов, определяющих сверхтекучесть растворов измельченного кварца в воде, были измере-

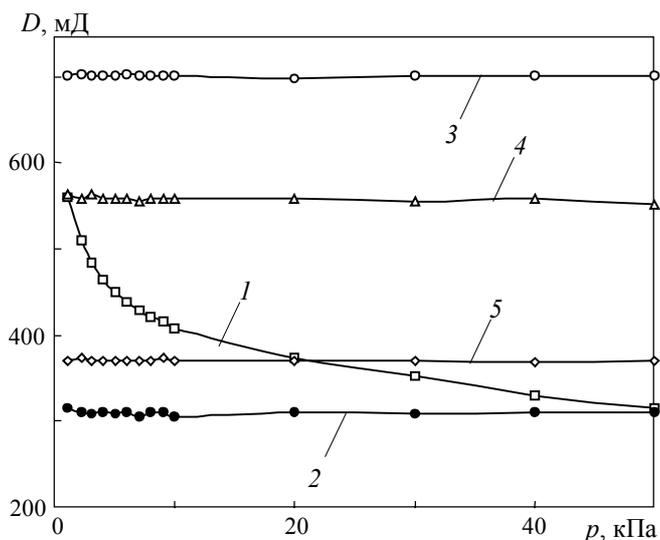


Рис. 5. Зависимость проницаемости слоев активированного (1) и пассивированного (2—5) кварцевого порошка для воды (1, 2) и водных растворов измельченного кварца, полученных настаиванием при комнатной температуре, с электрической проводимостью 5,4 (3), 2,6 (4) и 1,2 мСм (5) от перепада гидростатического давления

ны их электрическая проводимость и значения pH. Значения электрической проводимости таких водных растворов на несколько порядков превышали проводимость чистой воды. Для чистой воды $G = 7 \cdot 10^{-7}$ мСм, тогда как для водных настоев порошков № 4 и № 5 $G = 4,5$ и $5,5$ мСм, соответственно, а для раствора, полученного кипячением механоактивированного кварцевого порошка и отфильтрованного при комнатной температуре, $5,4$ мСм. В случае растворов pH составлял 3,1—4,3, тогда как pH использованной в наших опытах дистиллированной воды 6,8. Данные эти приведены здесь с той мыслью, что они могут способствовать выяснению механизма эффекта сверхтекучести.

Факторы, определяющие механизм сверхтекучести

С целью выяснения факторов, определяющих механизм сверхтекучести, были поставлены опыты с заведомо неактивными порошками, полученными методами химического осаждения, и с измельченными порошками различной степени пассивации. В качестве фильтруемых жидкостей также использовали воду и водные растворы измельченных порошков (не только кварца). Изучена фильтрация растворов через керны из порошков крахмала, синтетического кремнезема, оксида алюминия, измельченного кварцевого стекла, кристаллического кварца, полевого шпата, карбоната кальция, оксида магния и др. Диапазон физико-химических свойств, размеров частиц порошков и проницаемости ядер в этих опытах был достаточно широким.

Согласно полученным нами данным, гидравлическое сопротивление ядер из крахмала, оксида алюминия и синтетического кремнезема для водных растворов такое же, как и для воды, и вполне тривиально. Напротив, текучесть через керны из измельченных порошков (полевой шпат, кварцевое стекло, кристаллический кварц) воды и водных настоев измельченных порошков неизменно была существенно выше, чем через соответ-

вующие по поровым параметрам пассивные керны (рис. 6). Результаты таких опытов и привели к заключению, что эффект сверхтекучести определяет не один, но как минимум два фактора: первый — образование своеобразных (на основе механоактивированных измельчением порошков) растворов кремниевых кислот (слабых электролитов), второй — активирование (в процессе измельчения) поверхностных слоев частиц.

Роль активности поверхностного слоя частиц в эффекте сверхтекучести особенно наглядно выявлена в опытах с порошками измельченного кварца, которые прокаливали при высокой (1000 и 1200 °С) температуре достаточно длительное время. Керны формовали по принятой ранее методике. Согласно нашим измерениям (рис. 7), по мере повышения температуры прокаливания измельченного кварца от 1000 до 1200 °С водопроницаемость приготовленных из них кернов растет, тогда как их проницаемость для растворов кремнезема снижается. Проницаемость кернов из порошков, прокаленных при 1200 °С, одинакова для воды и растворов (см. рис. 7). Увеличение водопроницаемости керна по мере повышения температуры прокаливания порошка (при 1200 °С — в 1,4 раза больше исходного) обусловлено уменьшением дисперсности порошков в результате спекания мелких частиц и соответствующим увеличением среднего сечения пор (см. табл.3).

Напомним, что, согласно ранее полученным данным [11], по мере повышения температуры прокаливания порошков от 600 до 850 °С водопроницаемость кварцевых кернов снижается более чем вдвое, тогда как их дисперсность и пористость кернов остались прежними. Показано, что уменьшение проницаемости кернов с увеличением скорости фильтрации было обусловлено уменьшением (из-за малой скорости растворения механоактивированных кварцевых частиц) концентрации водных растворов кремниевых кислот.

Опыты с заведомо неактивными и полностью пассивированными порошками стали ключом к пониманию процессов, определяющих механизм сверхтекучести при обычных температурах (см. рис. 3, 5, 7). Этот механизм обусловлен не только образованием необычных растворов кремниевых кислот на основе растворения меха-

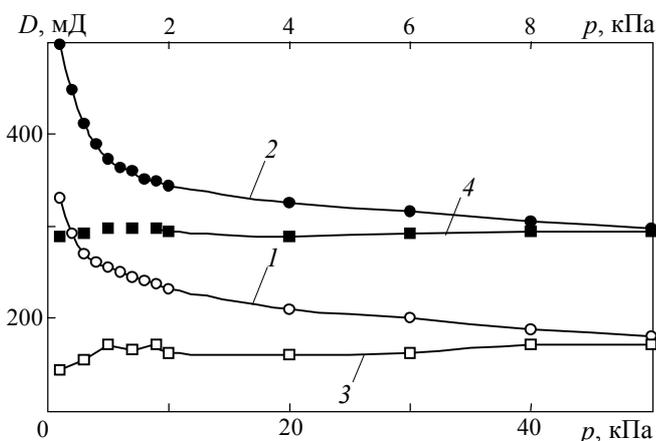


Рис. 6. Зависимость проницаемости керна из измельченного полевого шпата (1, 2) для воды (1) и водного раствора измельченного кварца (2) и керна из измельченного кварцевого стекла, прокаленного при 600 °С (3, 4), для воды (3) и раствора измельченного кварца (4)

Кривые 1, 2 — верхняя шкала, кривые 3,4 — нижняя шкала

ноактивированных кварцевых частиц, но и их взаимодействием с активными элементами поверхности частиц, составляющих поровые капилляры. Согласно измерениям электрической проводимости, эти растворы являются слабыми электролитами. В свете совокупности выполненных исследований стало возможным трактовать процессы фильтрации через керны из измельченных активных и пассивированных прокаливанием при температуре до 850 °С порошков.

Действительно, после обжига при 850 °С (или предварительного кипячения в подкисленной воде) растворимость кварцевых частиц в воде снижается до обычного, практически нулевого уровня. Однако такое пассивирование поверхностных слоев частиц не является полным, их активность не исчерпывается anomalously высокой растворимостью. Ряд физико-химических свойств поверхностных слоев частиц, измененных в процессе измельчения порошков (в частности, аморфность и повышенная для аморфного кварца плотность поверхностных слоев частиц, заряд поверхности), при такой термообработке сохраняется [3—8]. Поэтому сверхтекучесть наблюдается и в таких частично пассивированных кернах, но только для растворов кремниевых кислот на основе механоактивированных частиц. Сверхтекучесть растворов проявляется очень значительно и четко выражена (см. рис. 5, 6; табл. 2, 3). Удивительна необычайная «живучесть» активных центров кварца, проявляемая в эффекте сверхтекучести. Они сохраняются даже после обжига при 1000 °С. Полная их пассивация происходит при температуре не ниже 1200 °С.

Как известно, степень механохимической активности порошков существенно зависит от условий измельчения [8—10]. Было естественным выяснить, можно ли, изменяя условия измельчения, увеличить эффект сверхтекучести. В одном из опытов (№ 7, см. табл. 3) кварц измельчали в фарфоровой мельнице фарфоровыми ша-

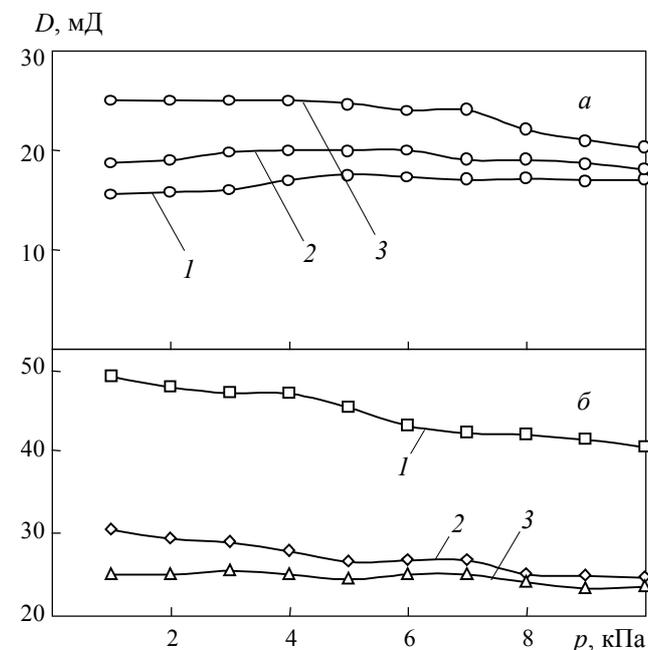


Рис. 7. Зависимость проницаемости керна из измельченного кварца, промытого кислотой и водой, (а) для воды и (б) для раствора измельченного кварца:

1 — исходный порошок; 2, 3 — порошок, прокаленный при 1000 (2) и 1200 °С (3)

рами до дисперсности, близкой дисперсности кварца, полученного измельчением в стальной мельнице (в атриторе) со стальными шариками (как в опытах 1—6, см. рис. 1—7). Такой чистый (не содержащий железа) порошок после измельчения был термообработан при 850 °С и из него приготовлен керн по той же, что и ранее методике. Раствор кремниевой кислоты готовили кипячением высокодисперсного виброизмельченного кварцевого порошка; рН двукратно отфильтрованного раствора 4,0; электрическая проводимость 0,7 мСм (по этому показателю раствор существенно отличался (в восемь раз меньше) от использованного в других опытах). Текучесть такого раствора в керне из измельченного в фарфоровой мельнице кварца оказалась в пять раз выше текучести воды (рис.8; см. табл. 3). По мере разбавления водой текучесть такого раствора уменьшается вплоть до полного ее выравнивания с текучестью воды. Результаты этого опыта приведены здесь для иллюстрации возможностей получения очень высоких значений эффекта сверхтекучести, который тем больше, чем меньше проводимость раствора при неизменном рН.

Кроме эффекта сверхтекучести мы наблюдали и другие особенности фильтрации растворов механоактивированных материалов. Фильтрация воды через слой измельченного карбоната кальция происходит вполне обычно, тогда как раствор механоактивированного кварца через него совершенно не протекает. Обусловлено это, можно полагать, взаимодействием растворенных кремниевых кислот с карбонатом кальция — синтезом высокодисперсных малорастворимых гидросиликатов кальция, которые осаждаются на стенках капилляров и полностью закрывают (цементируют) поры известнякового керна. Реакции образования гидросиликатов кальция в таких системах наблюдали ранее [8,17,18]. Закономерности фильтрации воды и растворов кремниевых кислот на основе активного кварца через полученные химическим осаждением (неактивные) порошки карбоната кальция (малорастворимого в воде) логично укладываются в ту же схему — проницаемость их для воды выше, чем для растворов кварца.

Кроме описанной выше системы, в которой обнару-

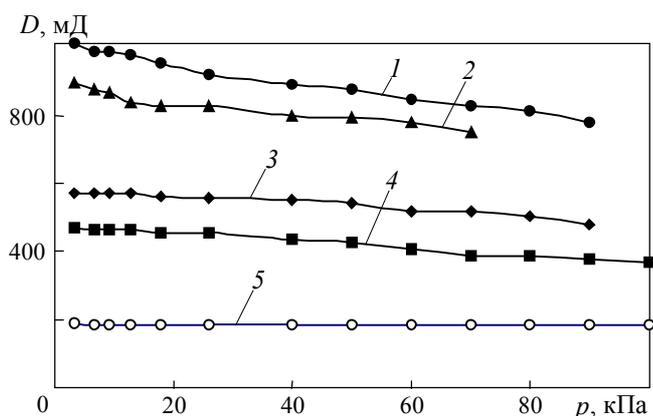


Рис. 8. Зависимость проницаемости керна из кварца № 7 (см. табл. 3), прокаленного при 850 °С, для концентрированных и разбавленных водой растворов измельченного кварца и воды от перепада гидростатического давления:

1 — исходный раствор (рН 4,0; 0,7 мСм); 2 — разбавленный (1:1) раствор (рН 5,3; 0,25 мСм); 3 — разбавленный (1:2) раствор (рН 5,7; 0,15 мСм); 4 — разбавленный (1:3) раствор рН 6,0; 0,14 мСм); 5 — вода (рН 7,0; $8 \cdot 10^{-7}$ мСм)

жена сверхтекучесть раствора кремниевых кислот на основе измельченного кварца в порах измельченных порошков, исследованы системы и с другими компонентами. Согласно экспериментальным данным, сверхтекучесть свойственна и растворам оксида магния при фильтрации через керн из измельченного оксида магния (см. рис. 6); рН раствора оксида магния 9,5 (щелочная среда вместо кислотной в случае кремниевых кислот), электрическая проводимость 1,5 мСм.

В наших опытах отмечена еще одна особенность обнаруженного явления сверхтекучести. Эффект несколько уменьшается с увеличением скорости фильтрации. Уменьшение это заметно в области очень малых скоростей фильтрации, особенно когда эффект сверхтекучести примерно пятикратный (в пять раз выше текучести воды) (см. рис. 8).

Закономерности фильтрации растворов через пористые тела. Механизм сверхтекучести

В представленных ниже экспериментальных данных, как и в опытах, выполненных ранее [11], растворы были получены растворением в воде при кипячении активированных в процессе измельчения порошков и тщательно отфильтрованы. Измеренные с помощью капиллярных вискозиметров значения их сдвиговой вязкости и смачивание ими стекла несущественно отличаются от тех же показателей для воды. Поэтому известные реологические закономерности и свойства жидкостей [2—8, 12—15] невозможно использовать для трактовки механизма наблюдаемого эффекта их сверхтекучести. Вместе с этим рН таких растворов и их электрическая проводимость значительно отличаются от соответствующих параметров воды.

Выполнен анализ явлений, которые могут способствовать повышению текучести жидкостей в пористых телах. Известны исследования [6—8], в которых рассмотрено скольжение тонкого (порядка нанометров) слоя жидкости, прилегающего к стенкам капилляров. Скольжение происходит не только вследствие лиофобности жидкости, но и из-за сорбции стенками капилляров коллоидных частиц. Чтобы соответствовать реально наблюдаемому увеличению текучести в капиллярах диаметром до 30 мкм (в пределах измеренного в данной работе), вязкость раствора в пристенном слое должна быть значительно (на два порядка и более) меньше вязкости воды. Однако такое большое уменьшение вязкости жидкостей в тонком поверхностном слое по сравнению с их обычной сдвиговой вязкостью не зафиксировано ни в одном из известных нам исследований. Напротив, согласно приведенным расчетным соотношениям [7], скорость течения жидкости с учетом известных поверхностных явлений со всеми изученными вариантами эффекта скольжения для капилляров диаметром несколько десятков микрометров (как в нашем случае) может превышать ординарное ее значение (пуазейлевское течение) на сотые доли процента.

Наблюдаемый эффект невозможно трактовать и как следствие нерегулярности геометрической структуры поровых капилляров. Теоретически и экспериментально показано, что скорость течения жидкостей по порам переменного сечения незначительно отличается (в сторону уменьшения, а не увеличения, как в наших опытах) от скорости их течения по капиллярам, сечение которых

соответствует среднему сечению пор. Какие-либо признаки увеличения текучести жидкостей по таким порам не отмечены [3—6]. Известно также, что при растворении в воде полимерных или минеральных веществ вязкость увеличивается, а скорость фильтрации только уменьшается [2, 3, 7, 14].

Здесь необходимо еще раз отметить корректность методики измерений и, в частности, относительно гипотетически возможного влияния пузырьков воздуха в поровых капиллярах. Действительно, согласно полученным данным, проницаемость исследованных активных кернов для воды была всегда меньше, чем для растворов. При этом проницаемость кернов для воды и воздуха, как и удельная поверхность и размеры пор, вычисленные на основе таких измеренных значений проницаемости по фильтрации атмосферного воздуха и воды, практически совпадают (см. табл. 2, 3). Следовательно, влияние пузырьков воздуха при измерениях водопроницаемости было ничтожно мало. Окклюдируемый в порах воздух может только уменьшить проницаемость кернов, тогда как для растворов она многократно больше, чем для воды. Следовательно, если воздух и содержался в порах при фильтрации через них растворов, то истинное значение эффекта сверхтекучести должно быть больше измеренного.

В любом варианте трактовки механизма сверхтекучести его основу составляет взаимодействие активированных при измельчении поверхностных слоев частиц с растворенными в воде их молекулярными компонентами. Проверено: ни одно из изученных классических реологических явлений и реологических свойств обычных ньютоновских жидкостей не подходят для трактовки механизма такой сверхтекучести. Тем не менее, если исключить явления квантового уровня, как в жидком гелии, то для трактовки механизма сверхтекучести растворов в поровых капиллярах, составленных механоактивированными частицами порошков, остаются только две гипотезы: уменьшение их вязкости и скольжение в слое, прилегающем к поверхности капилляров.

Этот вывод о возможных механизмах сверхтекучести следует не только из логических соображений, но и из теоретических выкладок. Действительно, согласно общим положениям (вода и растворы на ее основе — несжимаемые жидкости, течение в кернах ламинарное), а также согласно полученным данным, — соответствие закону Дарси ([11]; см. рис.3, 5—8), фильтрация растворов и воды через пористые слои частично деактивированных (как и через слои совершенно неактивных — синтетический кварц, оксид алюминия и др.) порошков подчиняется уравнениям Навье—Стокса. Пористые тела принято рассматривать как систему цилиндрических капилляров, длина которых из-за извилистости существенно превышает высоту слоя [7, 14, 15]. С учетом этого фильтрация несжимаемой жидкости через пористый слой порошка может быть описана теми же уравнениями, что приложимы и к капилляру цилиндрического сечения. Отношение длины поровых капилляров к высоте слоя (фактор извилистости — константа Козени) для минеральных порошков согласно экспериментальным данным обычно принимают равной пяти ($k = 5$).

Из уравнения Навье—Стокса объемная скорость одномерной фильтрации несжимаемой вязкой жидкости (вязкость μ) под действием разности давлений через

пористый слой с учетом возможного ее скольжения по стенкам поровых капилляров:

$$Q_c = FR^2\delta p(1 + 4\zeta R^{-1})(8k^2\mu)^{-1}L^{-1} \quad (3)$$

где F — площадь поперечного сечения пористого слоя; R — средний радиус сечения капилляров; ζ — коэффициент скольжения.

Объемная скорость течения воды (вязкость μ_0) через керны, когда скольжения заведомо нет ($\zeta = 0$):

$$Q = FR^2\delta p(8k^2\mu_0)^{-1}L^{-1} \quad (4)$$

Эффект сверхтекучести определен как отношение измеряемых скоростей фильтрации раствора и воды:

$$\psi = Q_c/Q = \mu_0(1 + 4\zeta R^{-1})\mu^{-1} \quad (5)$$

Представленные в наших опытах значения проницаемости кернов для растворов (D_c) и воды (D), согласно измеренным скорости фильтрации и вязкости, соответственно равны:

$$D_c = Q_c\mu L(pF)^{-1} = R^2\delta(8k^2)^{-1}(1 + 4\zeta R^{-1}) \quad (6)$$

$$D = Q\mu_0 L(pF)^{-1} = R^2\delta(8k^2)^{-1}$$

Согласно уравнению (5), сверхтекучесть может быть следствием уменьшения вязкости раствора по сравнению с вязкостью воды и скольжением по стенкам пор. Если проявляется только первый из этих механизмов, то сверхтекучесть пропорциональна уменьшению вязкости. Если же только второй, и вязкость растворов в кернах равна их вязкости, измеряемой вискозиметром ($\mu = \mu_0$), то

$$\psi_c = Q_c/Q = D_c/D = 1 + 4\zeta R^{-1} \quad (7)$$

$$\zeta = 0,125(\psi_c - 1)R$$

Согласно уравнениям (5) и (7), расчетные значения сверхтекучести (ψ и ψ_c) не зависят от пористости слоя и извилистости поровых капилляров и определяются только их диаметром. Значения ψ для обычных цилиндрических и поровых капилляров равного диаметра одинаковы. Она зависит от особенностей взаимодействия жидкости с поверхностью пор в случае, если коэффициент скольжения не равен нулю.

Если скольжение нулевое ($\zeta = 0$), а параметры раствора и механохимическая активность поверхности частиц, составляющих поровые капилляры, одинаковы при всех диаметрах капилляров, сверхтекучесть (ψ_0) не зависит от диаметра капилляров и определяется только гипотетическим уменьшением вязкости жидкости. Если же вязкость раствора соответствует измеренной вискозиметрами, сверхтекучесть определяет скольжение растворов по стенкам пор ($\zeta \neq 0$), и поскольку коэффициент скольжения от диаметра капилляров не зависит, с увеличением их диаметров следует ожидать уменьшение эффекта сверхтекучести. Эти утверждения открывают некоторую возможность выбора механизма сверхтекучести по экспериментальным данным.

Значения ψ были определены из измерений скорости фильтрации воды в кернах, идентичных по способу приготовления и сформированных из измельченных порошков кварца различной дисперсности (см. табл. 1, 2, керны 1—5). Сверхтекучесть считали равной отношению скорости фильтрации при минимальном измерен-

ном перепаде давления на кернах 1 кПа к скорости фильтрации при перепаде давления на кернах 50 кПа. Такое приближение оправдано идентичностью условий измерений и тем, что при минимальной скорости фильтрации в воде успевало раствориться максимальное количество кремнезема, а при большой скорости — минимальное. Коэффициент скольжения в предположении, что он отличен от нуля, вычислен по формуле (7).

В тех опытах, в которых изучали фильтрацию водных растворов механоактивированных порошков через частично деактивированные прокаливанием при 850 °С керны, сверхтекучесть определяли как отношение скорости течения раствора к скорости течения воды через идентичные керны.

Согласно экспериментальным данным, в пределах точности выполненных опытов сверхтекучесть в кернах одинаковой пористости не зависит от дисперсности порошков и диаметра поровых капилляров. Вместе с тем, она уменьшается по мере разбавления раствора и зависит от активности поверхности пор (см. рис. 3, 5, 7, 8). Значения формально вычисленного коэффициента скольжения монотонно уменьшаются с уменьшением диаметра пор (см. табл. 2).

Следовательно, сверхскольжение (гипотетически многократно превышающее классическое) жидкости по стенкам поровых капилляров как механизм эффекта сверхтекучести неадекватно экспериментальным данным. Более приемлема трактовка механизма сверхтекучести как следствие пропорционального ему уменьшения вязкости в поле сил дальнего действия поверхности поровых капилляров, составленных частицами механически измельченных порошков. Однако, если эта гипотеза верна, то радиус поверхностных сил дальнего действия механически активированных поверхностей поразительно велик — по нашим измерениям, не менее 15 мкм. Измерения с поровыми капиллярами большего диаметра в данном исследовании проведены не были. Однако и такой радиус действия поверхностных сил представляется чрезмерно большим и нигде ранее не был отмечен.

Приведенные выкладки и экспериментальные данные дают основание полагать, что механизм эффекта сверхтекучести обусловлен изменением вязкости слоя водных растворов, прилегающего к поверхности механоактивированных поровых капилляров.

Логично обсудить некоторые явления, сопутствующие возникновению столь необычного эффекта сверхтекучести. Известно, что в процессе измельчения и значительное время после него поверхностные слои кварцевых частиц, как и других материалов, интенсивно излучают электроны, называемые экзоелектронами [18]. Поверхности измельченных частиц кварца устойчиво заряжаются положительным зарядом, напряженность создаваемого поля оценивают в тысячи вольт на сантиметр. Согласно ранее полученным данным, кварцевые частицы сохраняют активность в течение долгого времени (при комнатной температуре — годами) и даже при нагревании до 1000 °С (см. рис. 7). Эффект сверхтекучести проявляется только в поле таких активированных поверхностей (не только измельченного кварца), но всегда для растворов, содержащих ионы слабых кислот. На этом основании можно полагать, что вблизи поверхности положительно заряженных частиц, составляющих поровые капилляры, образуется слой раствора с избы-

точным содержанием отрицательных ионов — диффузный слой Гуи—Чэпмена [13]. Большая концентрация ионов одного знака, обусловленная сильным электрическим полем поверхности частиц, приводит к отталкиванию находящихся в таком диффузном слое «поверхностей течения», ослабляет или экранирует взаимодействие молекул воды. Это и приводит к уменьшению ее эффективной вязкости в диффузном слое и эффекту сверхтекучести в поровых капиллярах с заряженными стенками — своеобразных электретных трубках. Поскольку эффективная толщина диффузного слоя мала, можно говорить и о скольжении жидкости вблизи поверхности капилляров. Этим эффектом сверхтекучести сводится к разряду электрокинетических явлений, в свете которых он может быть теоретически описан.

Электростатической трактовке механизма сверхтекучести не противоречит и предположение об уменьшении вязкости воды с растворенными в ней минералами вследствие ослабления водородных связей в поле поверхностных сил дальнего действия. Однако нам неизвестны какие-либо данные об ослаблении водородных связей молекул воды в силовых полях, кроме, разве, тепловых. При повышении температуры от 20 до 50 °С вязкость воды уменьшается в два раза.

На основании результатов опытов с разбавлением растворов (см. рис. 5, 8; табл. 3) можно предположить, что на поверхности частиц находится избыточное количество положительных зарядов, а раствор кремниевых кислот является пересыщенным. При разбавлении раствора водой, например, вдвое диполи кремниевой кислоты диссоциируют на ионы; и в результате этого эффект сверхтекучести уменьшается непропорционально разбавлению раствора (см. табл. 3). Однако эта и другие особенности эффекта сверхтекучести нуждаются в дальнейших исследованиях.

Электростатическая гипотеза согласуется с полученными экспериментальными данными о независимости эффекта сверхтекучести от диаметра капилляров. Действительно, содержание избыточных зарядов (ионов) одного знака в объеме жидкости, заполняющей капилляр радиусом R и длиной λ , равно $\pi\phi\lambda R^2$, где ϕ — объемная плотность таких зарядов. Если предположить, что первоначально распределенные в объеме раствора заряды сосредотачиваются в диффузном слое вблизи заряженной поверхности капилляров, то на единицу площади поверхности капилляра приходится $\pi\phi\lambda R^2/(2\pi\lambda R) = 0,5\phi R$ зарядов. Можно полагать, что коэффициент скольжения пропорционален поверхностной плотности зарядов (коэффициент пропорциональности M). Тогда:

$$\psi = 1 + 4\zeta/R = 1 + 4M \cdot 0,5\phi R/R = 1 + 2M\phi \quad (8)$$

Фактор сверхтекучести по формуле (8) не зависит от диаметра пор, но уменьшается по мере разбавления раствора, как это и наблюдается в наших опытах. Независимость отношения ζ/R от диаметра поровых капилляров также согласуется с экспериментом.

Результаты опытов с кернами, сформированными порошками оксида магния (рис. 9), в свете электростатической гипотезы механизма сверхтекучести можно трактовать как следствие известного в коллоидной химии явления перезарядки поверхностного слоя частиц. Уменьшение эффекта сверхтекучести по мере увеличения скорости фильтрации можно считать обусловлен-

ным частичным размыванием диффузного слоя и уменьшением его толщины действием потока.

Естественно, что течение заряженной жидкости по капилляру с заряженной поверхностью не укладывается в общепринятую концепцию о вязком течении со скольжением дисперсионного происхождения. Неправдоподобно большие значения формально вычисленных коэффициентов скольжения и их уменьшение с уменьшением диаметра капилляров свидетельствуют о несоответствии механизма фильтрации через керны из механически активированных порошков общепринятым представлениям о фильтрации жидкостей через керны или капилляры, в которых их взаимодействие со стенками определяют дисперсионные силы.

В капилляре (электретной трубке), внутренняя поверхность которого заряжена положительно, ионы кремниевой кислоты или какие-либо другие ионы перераспределены так, что отрицательные ионы сосредотачиваются в области, примыкающей к его поверхности, а положительные — в области оси (рис. 10). Слой скольжения проходит по областям скопления ионов одного знака — диффузному слою Гуи—Чепмена—Штерна. Взаимное отталкивание ионов одного знака в произвольно расположенной в таком слое плоскости сдвига частично нивелирует молекулярные взаимодействия, которые в неполяризованной жидкости определяют ее вязкость. В результате этого вязкость поляризованной жидкости в областях с преобладающим содержанием ионов одного знака становится меньше ее вязкости вне действия заряженных стенок капилляра. Напротив, непосредственно у внутренней поверхности капилляра притяжение к ней противоионов усиливает молекулярные взаимодействия, что значительно повышает вязкость раствора в этой области. Скорость течения вблизи поверхности нулевая — дисперсионная среда прилипает к стенке. Приведенное распределение ионов раствора вдоль диаметра поперечного сечения капилляра и обусловленное этим явлением изменение вязкости (см. рис. 10) схематично и примерно соответствует диффузному распределению ионов в слое Гуи—Чепмена—Штерна [13, 19].

Разработка теории вязкости поляризованной жидкости в диффузном слое на молекулярном уровне оказалась затруднительной. Все известные нам теории вязкости жидкостей не оставляют возможности включить в

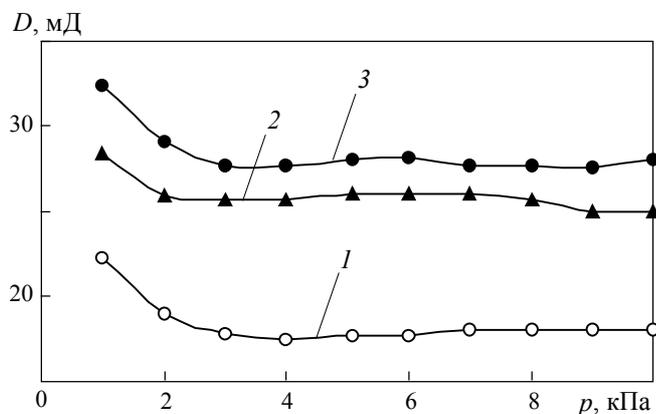


Рис. 9. Зависимость проницаемости керна из порошка оксида магния для воды (1) и растворов оксида магния (2) и измельченного кварца (3) от перепада гидростатического давления

них ионные взаимодействия в том плане, как они представлены здесь. Поэтому решение этой задачи приведено на феноменологическом уровне, только в общем виде и весьма приближенно.

Будем полагать, что согласно многим теоретическим исследованиям вязкость жидкости (μ_0) определяют межмолекулярные взаимодействия — среднее значение силы единичной межмолекулярной связи и плотность молекул в плоскости сдвига.

Силы межмолекулярного взаимодействия пропорциональны произведению:

$$F_m = f_m N^{2/3}$$

где f_m — среднее значение силы единичной молекулярной связи; N — объемная плотность молекул; $N^{2/3}$ — плотность молекул в плоскости сдвига.

Силы отталкивания являются кулоновскими и пропорциональны заряду иона и плотности ионов одного знака в плоскости сдвига. В среде с диэлектрической проницаемостью ϵ силу отталкивания в плоскости сдвига можно считать пропорциональной величине

$$F_k = qn^2 n^{2/3} \epsilon^{-1} = q^{-1} n^{4/3} \epsilon^{-1}$$

где q — заряд иона; $n^{2/3}$ — плотность ионов одного знака в плоскости сдвига; $n = n^- - n^+$ — объемная плотность ионов.

Если полагать, что плотность молекул в плоскости сдвига существенно больше плотности ионов, то отношение вязкости неполяризованной жидкой фазы (μ_0) к ее вязкости в поле заряженных стенок капилляра (μ) можно считать пропорциональным разности силовых взаимодействий в плоскости сдвига:

$$\mu/\mu_0 = (F_m - F_k)/F_m = (f_m N^{2/3} - qn^{4/3} \epsilon^{-1})/(f_m N^{2/3}) = 1 - qn^{4/3} \epsilon^{-1}/(f_m N^{2/3}) \quad (9)$$

Значения средней силы межмолекулярной связи и плотности числа молекул жидкости определяются ее физико-химическими свойствами и зависят от температуры в соответствии с теоретическими и экспериментальными исследованиями [13, 19]. Распределение плотности ионов в электрическом поле (обычно по гипсометрическому закону) определены теориями Гуи, Чепмена, Штерна и других исследователей. В общем случае, распределение плотности ионов в электрическом поле зависит от концентрации электролита; диффузный слой в сильных электролитах более узок, чем в слабых [13, 19].

Уравнение (9) описывает эффект сверхтекучести

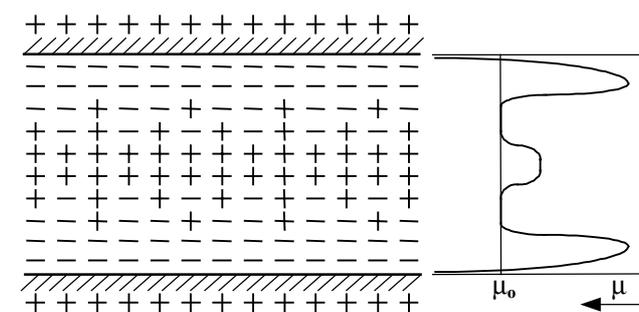


Рис. 10. Схематическое представление диффузных слоев в заряженной электретной трубке и гипотетического уменьшения вязкости водного раствора кремниевой кислоты

ионных растворов в электретах на качественном (феноменологическом) уровне. Для его количественного анализа необходимо учесть межслоевые, ионные и молекулярные взаимодействия и оценить входящие в него величины. Значения N , f_m и ϵ достоверно известны практически для всех жидкостей. Заряд иона можно определить электрокинетическими измерениями. Распределение ионов в электрическом поле поверхности поровых капилляров зависит от плотности их заряда, который в наших выкладках постулирован, но не измерен.

Многие детали и особенности механизма сверхтекучести все еще не выяснены. Будут проведены дополнительные исследования, в частности анализ состава и свойств растворов механоактивированных порошков, а также морфологии поверхности и соединений, образующихся на поверхности измельченных частиц при их взаимодействии с растворами. Необходимо определить типы порошков, которым свойственно (или не свойственно) явление сверхтекучести после их измельчения и попытаться обнаружить это явление на «макроуровне» — по течению механоактивированных растворов и других слабых электролитов по трубе-капилляру сравнительно большого диаметра с предварительно активированной механической обработкой или электролитами поверхностью. Необходимо также определить условия фиксирования электрических зарядов на поверхности капилляров и труб (электретов) и изучить возможность возникновения в них сверхтекучести.

Изложенные в данной статье результаты исследований эффекта сверхтекучести водных растворов по активированным механической обработкой поверхностям поровых капилляров могут иметь не только эвристическое значение. Мы не исключаем, что дополнительные исследования приведут к иной трактовке его механизма и откроют перспективы практического использования в промышленных и медицинских целях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керкус Е.Е. Методы изучения фильтрационных свойств горных пород. Л.: Недра, 1975, с. 85—91.
2. Аравин В.И., Нумеров С.Н. Теория движения жидкостей и газов в недеформируемой пористой среде. М.: Гостехиздат, 1953, с. 49—53.
3. Калашников В.Н. Течение растворов полимеров по трубам с переменным сечением. М.: ИПМ АН СССР, 1980, 50с. Препр. №53.
4. Калашников В.Н. Исследование зависимости вязкости от скорости сдвига разбавленных растворов высокомолекулярных полимеров. М.: ИПМ АН СССР, 1989. Препр. № 378.
5. Калашников В. Н., Аскаргов А.Н. Инж.-физ. ж., 1989, т. 57, № 2, с. 198—203.
6. Kalashnikov V.N. J. Rheol., 1994, v. 38, № 5, p. 385.
7. Чураев Н.В. Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990, 272 с.
8. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972, 307 с.
9. Ходаков Г.С. Коллоидн. ж., 1994, т. 56, № 1, с. 113—128.
10. Ходаков Г.С. Там же, 1998, т. 60, № 5, с. 684—697.
11. Редькина Н.И., Ходаков Г.С. Теорет. основы хим. технологии, 2001, т. 35, № 4, с. 360—365.
12. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Новые свойства жидкостей. М.: Наука, с. 52—56.
13. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 263—265.
14. Carman P.C. Flow of Gases through Porous Media, London, 1956.
15. Ходаков Г.С. Основные методы дисперсионного анализа порошков. М.: Стройиздат, 1968, 200 с.
16. Juyasz A.Z., Opoczky L. Mechanical Activation of Mineral by Grinding. Budapest: Akademiai Kiado, 1990, 234 p.
17. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1983, 246 с.
18. Экзоэлектронная эмиссия. Сб. под ред. Н.И. Кобозева. М.: Издатинлит, 1962, 306 с.
19. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1976, 512 с.