

01;03

О механизме аккумуляции механической энергии системой несмачивающая жидкость—нанопористое тело

© В.Д. Борман, А.А. Белогорлов, А.М. Грехов,
Г.В. Лисичкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)
E-mail: a_belogorlov@mail333.com

Поступило в Редакцию 15 июня 2004 г.

Экспериментально исследован механизм аккумуляции механической энергии на примере системы нанопористое тело Либерсорб 2У-8 — несмачивающая жидкость, водный раствор этиленгликоля. Из сравнения экспериментальных данных с результатами перколяционной теории [5] следует, что энергия аккумуляции определяется разностью энергии образования границы раздела пористое тело—жидкость и энергии диссипации, связанной с образованием менисков.

Одним из перспективных приложений нанотехнологии является разработка устройств для аккумуляции и поглощения механической энергии на основе использования явления заполнения нанопористого тела несмачивающей жидкостью [1–3]. Такая возможность связана с тем, что при заполнении пористого тела надо преодолеть давление Лапласа и совершить работу по созданию поверхности диспергированной жидкости. На возможность аккумуляции механической энергии при заполнении цеолитов жидкими металлами впервые обратил внимание

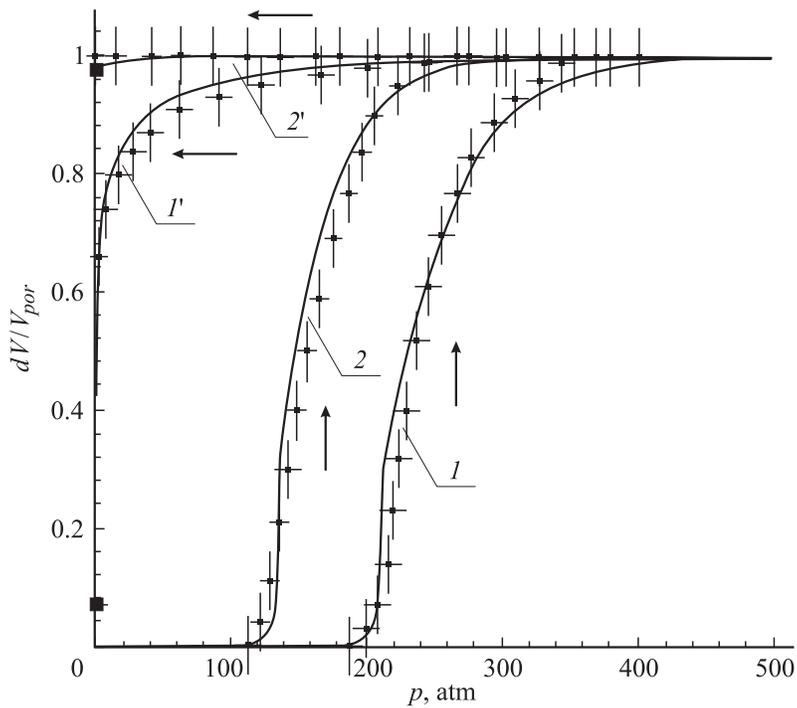
Богомолв В.Н. [1–3]. Последующие исследования показали, что заполнение несмачивающей жидкостью нанопористых тел сопровождается явлениями гистерезиса и невытекания жидкости из пор [4]. Как показано ниже, эти явления определяют возможность аккумуляции энергии системой нанопористое тело–несмачивающая жидкость.

В настоящей работе возможность аккумуляции механической энергии исследована на примере заполнения нанопористого тела Либерсорб 2У-8 водными растворами этиленгликоля (ВРЭ). Наблюдаемые явления гистерезиса и невытекание жидкости из пор описаны в рамках теории перколяции с учетом энергетического барьера флуктуационного образования и роста фрактальных кластеров заполненных и (при выходе жидкости) пустых пор [5] с использованием нескейлинговой функции распределения фрактальных кластеров [6]. Установлено, что энергия, затраченная на заполнение пор для исследованной системы, состоит из двух частей: энергии, затраченной на обратимые процессы образования поверхности границы раздела жидкость–твердое тело (E_s), и энергии, расходуемой на необратимые процессы образования — исчезновения менисков (E_m). При этом энергия, аккумуляционная в пористом теле, представляет собой разность $E_{ac} = E_s - E_m$ и зависит от параметров несмачивающей жидкости и пористого тела. Либерсорб 2У-8 представляет собой силикагель КСК-Г с материалом каркаса SiO_2 , поверхность которого подвергалась химическому модифицированию [7] с целью придания ему гидрофобных свойств. Удельный объем пор и средний размер пор для Либерсорб 2У-8 представлены в таблице. В качестве рабочей жидкости использовался ВРЭ. Согласно литературным данным [8], величина поверхностной энергии этого раствора при увеличении концентрации этиленгликоля с $C = 0.0$ до $C = 1.0$ монотонно уменьшается от 72 до 49 мДж/м². Порошок Либерсорба 2У-8 с размером гранул 10–63 мкм, массой 4.00 ± 0.05 г, помещался в камеру высокого давления, которая заполнялась ВРЭ. В опытах измерялась зависимость изменения объема V системы нанопористое тело–несмачивающая жидкость. Конструкция камеры позволяла проводить опыты при давлении до 10^3 атм. Избыточное давление (превышение давления над атмосферным) и объем системы жидкость–пористое тело с помощью тензометрического датчика давления и датчика перемещений измерялась с точностью не менее 10%. Скорость изменения давления не превышала 1 атм/с, что позволяет считать процесс заполнения квазистатическим. Более подробно методика проведения экспериментов описана в [5].

C	σ , mJ/m ² [8]	p_2 , atm.	$\frac{V_0}{V_{por}}$	$\delta\sigma$, mJ/m ²	E , J/g	$\sigma/\delta\sigma$
0.00	72.0	220	0.05	23.0	8.9	3.1
0.06	69.0	200	0.24	21.0	8.1	3.3
0.11	66.0	190	0.66	19.0	7.7	3.5
0.16	64.0	175	0.76	17.0	7.2	3.8
0.35	61.0	160	1.00	15.0	6.5	4.1
0.60	56.0	125	1.00	12.5	6.1	4.5
0.75	53.0	105	1.00	9.0	4.9	5.9
1.00	49.0	65	1.00	2.0	3.3	24.5

На рисунке представлены зависимости величины удельного объема жидкости ($\delta V/V_{por}$) системы несмачивающая жидкость—нанопористое тело от давления вплоть до полного заполнения (кривые 1 и 2) и последующего уменьшения до нуля (кривые 1' и 2') для системы Либерсорб 2У-8 — ВРЭ с концентрациями этиленгликоля — нулевой (кривые 1 и 1') и равной 0.6 (кривые 2 и 2'). Зависимости скорректированы на деформацию пористого тела, камеры и жидкости. Величина V_{por} для Либерсорба 2Е-8, определяемая как разность между объемом в конце и в начале заполнения, не зависела от концентрации этиленгликоля и составляла $V_{por} = 0.38 \pm 0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$. Из рисунка видно, что при концентрации этиленгликоля $C = 0$ в системе наблюдается гистерезис и неполное вытекание жидкости. Увеличение концентрации этиленгликоля от нуля до 0.1 увеличивает относительный объем жидкости, оставшейся в порах с 0.05 до 0.66 (см. таблицу). При концентрации $C = 0.6$ имеет место полное невытекание жидкости из пор. При этом давление заполнения уменьшается от величины $p_2 = 220 \text{ atm}$ при $C = 0$ до $p_2 = 125 \text{ atm}$ при $C = 0.6$ (см. таблицу). По измеренным зависимостям $V(p)$ определялась энергия заполнения пористого тела $E = \int_0^{\infty} p(V) \cdot dV$, которая за вычетом потерь на диссипацию аккумуляровалась в виде энергии вновь образованной поверхности. Значения величины E при разных значениях поверхностной энергии раствора σ приведены в таблице.

Сплошные кривые на рисунке представляют собой теоретические зависимости, рассчитанные в соответствии с результатами теории перколяции с учетом энергетических барьеров заполнения и вытекания



Зависимость изменения удельного объема жидкости в пористом теле от давления.

несмачивающей жидкости из пористого тела [5]. Однако здесь в отличие от [5] использовалась нескейлинговая функция распределения фрактальных кластеров из заполненных пор [6]

$$F(n, p) = c \cdot n^{-\nu} \cdot \exp \left[\frac{-|\vartheta_v(p) - \vartheta_c| \cdot n}{\vartheta_c} \right]; \quad (1)$$

здесь $\nu \cong 2.2$ [6,9], c — нормировочный множитель, $\vartheta_c = 0.16$ — порог перколяции для $3d$ -среды, $n \gg 1$ — число доступных пор и $\vartheta_v(p)$ — относительный объем доступных пор при давлении p . Функция распределения (1) учитывает образование при заполнении пористого тела фрактальных кластеров как меньше, так и больше корреляцион-

ной длины, которые возникают вследствие их взаимодействия друг с другом [6].

Сравнение зависимости от давления удельных объемов заполненных $V_{in}(p)$, освободившихся пор $V_{out}(p)$ при понижении давления и объема V_0 оставшейся в порах жидкости вычислялось по формулам [5]:

$$V_{in}(p) = \int_1^{\infty} F(n, p) \cdot \vartheta_{in}(p) \cdot dn, \quad V_{out}(p) = \int_1^{\infty} F(n, p) \cdot \vartheta_{out}(p) \cdot dn,$$

$$V_0 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \int_0^r R^3 \cdot f(R) \cdot dR. \quad (2)$$

Здесь r — радиус пор, определяющий границу, ниже которой поры не могут входить в состав растущих кластеров пустых пор [5], $\vartheta_{in}(p)$ и $\vartheta_{out}(p)$ — относительные объемы доступных и способных освободиться от жидкости пор соответственно. Эти величины определяются поверхностными энергиями жидкости σ , границы раздела пористого тела — жидкости $\delta\sigma = \sigma_{sg} - \sigma_{sl}$ и средним размером пор \bar{R} . Функция распределения пор по размерам $f(R)$ для Либерсорба 2У-8 задавалась в виде нормального распределения с $\bar{R} = 3.6$ нм и полушириной $\delta R = 0.4$ нм. В соотношениях (2) учтено, что при достижении с ростом давления перколяционного порога $\vartheta_{in}(p_{in}) = \vartheta_c = 0.16$ в пористом теле образуется бесконечный фрактальный кластер из доступных пор, а заполнение пористого тела происходит вблизи перколяционного порога. При описании экспериментальных данных неизвестный параметр $\delta\sigma$ выбирался так, чтобы обе зависимости $V_{in}(p)$ и $V_{out}(p)$ и величина V_0 оставшейся в пористом теле жидкости в экспериментах с водой ($\sigma = 72$ мДж/м²) описывались в пределах ошибки опыта. Полученная при описании экспериментов с водой величина $\delta\sigma$ использовалась при сравнении экспериментальных данных с теоретическими зависимостями при различных концентрациях этиленгликоля. Удовлетворительное совпадение теоретических зависимостей $V_{in}(p)$ и $V_{out}(p)$ с экспериментальными данными, проведенное при концентрации этиленгликоля $C \cong 0.6$, продемонстрировано на рис. 1 (кривые 2–2').

Сравнение теории с экспериментом показывает возможность количественного описания гистерезиса, явления невытекания жидкости, а следовательно, и аккумуляции энергии при заполнении — вытекании несмачивающей жидкости из пористого тела для исследованных

систем на основе перколяционной теории с учетом флуктуационного заполнения пор жидкостью и образования пустых пор при понижении давления [5]. В рамках этих представлений полная энергия, необходимая для заполнения пористого тела, может быть представлена в виде

$$E = E_s + E_m = S \cdot (1 - \eta) \cdot \delta\sigma + S \cdot \eta \cdot \sigma, \quad (3)$$

где S — полная поверхность пор, η — отношение площади менисков к площади поверхности пор. Первый член в (3) представляет собой работу внешних сил, которая расходуется на обратимые процессы образования — исчезновения границы раздела жидкость–твердое тело ($E_s = S_s \cdot \delta\sigma$), а второй ($E_m = S_m \cdot \sigma$) — на необратимые процессы, связанные с образованием — исчезновением поверхности менисков в устьях каждой заполненной (освобожденной) поры. Вследствие таких процессов при заполнении пористого тела происходит диссипация энергии. При этом в начальном (незаполненное пористое тело) и конечном (полностью заполненное пористое тело) состояниях мениски отсутствуют. Вытекание жидкости из пористого тела будет происходить при условии $E_m/E_s < 1$. Таким образом, аккумуляция энергии в пористом теле при снятии давления происходит в том случае, когда величина запасенной энергии E_s превышает необратимые потери при вытекании, связанные с образованием — исчезновением менисков. Из таблицы видно, что с увеличением σ значения E и $\delta\sigma$ монотонно увеличиваются.

Из (3) следует, что отношение энергий E_m/E_s равно

$$\frac{E_m}{E_s} = \frac{\sigma}{\delta\sigma} \frac{\eta}{(1 - \eta)}. \quad (4)$$

Для Либерсорба 2У-8 величина $\eta=0.25$ определялась из сравнения экспериментальных данных с теоретическими зависимостями (1), (2). Зная значения $\sigma/\delta\sigma$ и величину η , можно оценить значения σ , при которых имеет место аккумуляция энергии. Оказалось, что для исследуемой системы аккумуляция энергии E_{ac} изменяется от $E_{ac} \cong 1.1$ J/g до $E_{ac} \approx 0$ при изменении концентрации с $C = 0$ до 0.3. При этом теряется обратимость процесса заполнения-вытекания и гистерезис исчезает (см. рисунок). При большей концентрации $E_s < E_m$ жидкость не вытекает из пористого тела и, следовательно, аккумуляция энергии системой невозможно.

Список литературы

- [1] Богомолов В.Н. // УФН. 1978. Т. 124. В. 1. С. 171.
- [2] Bogomolov V.N. // Phys. Rev. 1995. В. 51. Р. 17040.
- [3] Богомолов В.Н. // Поверхность. 1992. Т. 9. С. 136.
- [4] Фадеев А.Ю., Ерошенко В.А. // РХЖ. 1995. Т. 39(6). С. 93.
- [5] Борман В.Д., Грехов А.М., Троян В.И. // ЖЭТФ. 2000. Т. 118. С. 193.
- [6] Абрикосов А.А. // Письма в ЖЭТФ. 1979. Т. 29. В. 1. С. 72.
- [7] Лисичкин Г.В. и др. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
- [8] Nakanishi K., Matsumoto T., Hayatsu M. // J. Chem. Eng. Data. 1971. V. 16. P. 1.
- [9] Isichenko M.B. // Rev. of Mod. Phys. 1992. V. 64. N 4. P. 961.