

ЛИТЕРАТУРА

1. Богомолов Е. Н. О боковом истечении жидкости из потока через отверстие конечной глубины. Прикл. механ., 1968, т. 4, вып. 10.
2. Жуковский Н. Е. Видоизменение метода Кирхгофа для определения движения жидкости в двух измерениях при постоянной скорости, данной на неизвестной линии тока. Собр. соч., т. 2. М., Гостехтеоретиздат, 1949.

УДК 532.546

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ГЕОМЕТРИИ ПОРИСТЫХ СРЕД

А. В. БАУТИН, Н. С. ЛИДОРЕНКО, И. Б. РУБАШОВ, В. М. СМЕРНОВ

(Москва)

Изучению пористых сред посвящено значительное число работ. Это вызвано, в частности, широким использованием пористых катализаторов (пористых электродов) в устройствах прямого преобразования химической энергии в электрическую. Наиболее трудной проблемой при исследовании физико-химических процессов в пористых электродах является описание структуры пористых сред. В большинстве работ в этой области структура среды задается с помощью той или иной модели. При этом функция распределения пор по радиусам обычно берется из эксперимента, чаще всего из результатов ртутной порометрии, однако, несмотря на это, вопрос о соответствии принятой модели реальному пористому телу остается открытым и все определяется сравнением расчетных и экспериментальных данных. Поэтому желательны вычисления, которые исходят с самого начала из задания структуры реальных материалов, существующих в природе. Ниже последовательно развивается метод описания пористого тела, в основу которого положена конкретная характеристическая функция пористого тела $g_0(x)$. Путем осреднения определены геометрические характеристики пористого тела, такие как площадь поверхности пор, и дано решение задачи о капиллярном равновесии.

1. Следуя Дебаю и другим [1], определим функцию $g_0(x)$ положения x в пористой среде

$$(1.1) \quad g_0(x) = 1 \text{ в пустотах пористого тела} \\ 0 \text{ в твердом теле (остове)}$$

Функция $g_0(x)$ содержит полную информацию о геометрии пористого тела, а различные статистические характеристики пористой среды можно получить, используя усреднение по достаточно большому объему V . Информация о форме пустот может быть получена из усреднения

$$(1.2) \quad S(\rho) = \frac{1}{V} \int g_0(x) g_0(x+\rho) dx - \varepsilon^2 \equiv \langle g_0(x) g_0(x+\rho) \rangle - \varepsilon^2$$

где $\rho = \text{const}$, dx — элемент объема. Несмотря на случайную природу $g_0(x)$, $S(\rho)$ — регулярная функция двух точек и представляет собой вероятность того, что оба конца линии, проведенной случайным образом на фотографии шлифа пористого тела и характеризуемой по длине и по направлению вектором ρ , лежат в области пустот. Значение $\rho = \rho_c$, при котором функция $S(\rho)$ обращается в нуль, называется радиусом корреляции. Пористость ε (долю пустот) также можно легко выразить через функцию $g_0(x)$

$$(1.3) \quad \varepsilon = \frac{1}{V} \int g_0(x) dx \equiv \langle g_0(x) \rangle$$

где $V \gg \rho_c^3$. Плодотворность такого подхода, в основу которого взята характеристическая функция $g_0(x)$ была продемонстрирована в работе [2], в которой была найдена верхняя граница для эффективного коэффициента диффузии в пористом теле.

2. Начнем с формального введения операторов сужения и расширения поры. Определим функцию $g(x; r)$

$$(2.1) \quad g(x; r) = \frac{1}{\tau(r)} \int dx' g(x') \theta \left(\frac{|x-x'|}{r} \right)$$

$$(2.2) \quad g(x) = 1 - g_0(x), \quad \tau(r) = \frac{4}{3} \pi r^3, \quad r = \text{const}$$

$$(2.3) \quad \theta(\xi) = 1 \quad (\xi < 1), \quad \theta(\xi) = 0, \quad (\xi > 0)$$

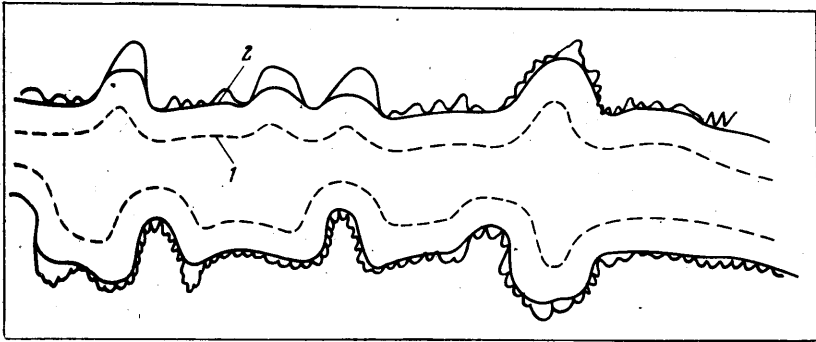
Определим оператор сужения поры C_r

$$(2.4) \quad C_r g(x) \equiv g_-(x; r) = 1 \quad (g(x; r) > 0), \quad g_-(x; r) = 0 \quad (g(x; r) = 0)$$

Таким образом, функция $g_-(x; r)$ представляет собой описание совокупности тех участков поры, каждая точка которых отстоит от истинных границ поры не менее чем на r . Аналогично оператор расширения поры P_r на r можно определить как

$$(2.5) \quad P_r g(x) \equiv g_+(x; r) = 1 \quad (g(x; r) = 1), \quad g_+(x; r) = 0 \quad (g(x; r) < 1)$$

Новые границы преобразованных пор, полученные использованием операторов C_r и P_r , имеют существенно сглаженный характер по сравнению с истинной границей, если r порядка или больше характерного размера неоднородностей границы, и сохраняют неоднородности, если r много меньше характерных масштабов на границе. На фигуре линия 1 — $C_r(g(x))$, 2 — $P_r(C_r g(x))$. Значение функции $g(x; r)$ в каждой точке x показывает долю объема, занимаемого веществом в среде радиуса r с центром в точке x . Целесообразность введения функции $g(x; r)$, усредняющей исходное произвольное распределение $g(x)$, и состоит в возможности сгладить влияние



нерегулярных неоднородностей на границах пор. В каждой точке x найдем кратчайшее расстояние $l(x)$ до стенок поры и выделим те точки x_0 , в которых $l(x_0)$ максимально; совокупность точек x_0 назовем осью поры. В результате действия оператора C_r остается «шнурок», в окрестности которого будут лежать наибольшие $l(x)$. С помощью функции $g(x; r)$ ось поры можно определить как линию, в которую «схлопывается» при росте r пространство «суженной» поры, при этом пространство поры при сужении стенок на расстояние r определяется как совокупность точек, где $g(x; r) = 0$, а минимальный радиус поры в точке x на оси — как значение r , при котором пора схлопывается. Выше было приведено определение эффективного радиуса поры, которое будет использовано для описания капиллярного равновесия в реальном пористом теле.

3. Пусть в пористую среду внешним давлением нагнетается несмачивающая жидкость, например ртуть. Покажем, как можно использовать введенные выше понятия. Метод ртутной порометрии, как известно, состоит в том, что исследуется зависимость объема V_p ртути, закачиваемого в пористое тело, от давления p , при котором производится закачка. При этом рост объема V_p с увеличением давления p объясняется тем, что при возрастании давления уменьшается характерный минимальный радиус кривизны r_p поверхности ртути в доступных при этом давлении порах: $r_p = 2\sigma/p$, где σ — поверхностное натяжение (модуль косинуса угла смачивания принят для простоты равным единице). Объем, занимаемый ртутью, при заданном значении давления p имеет смысл определить как объем пор с минимальным радиусом r , большим или равным r_p . Найдем этот объем, используя операторы сужения C_r и расширения P_r . При сужении пор на r оператором C_r и последующем расширении результирующая функция $g_1(x; r)$, равная $P_r(C_r(g(x)))$, будет нулем в тех точках, которые могут быть внутренними точками сфер радиуса r или более, целиком лежащих в объеме поры, и единицей в тех точках, которые могут содержаться в сферах, целиком лежащих в объеме, лишь если радиус пор меньше r . Тогда

$$(3.1) \quad V(r \geq r_p) = \int (1 - g_1(x; r_p)) dx$$

При этом предполагается, что все части объема $V(r \geq r_p)$ доступны для ртути. Определение радиуса r через функцию $g_1(x; r)$ может быть связано с определением радиуса поры $r^*(x)$ как радиуса наибольшей сферы, включающей в себя точку x и остающейся целиком в объеме поры [3]: объем порового пространства, где

$g_1(x; r) = 0$, есть совокупность таких точек, что $r^* \geq r$. Таким образом, появляется возможность теоретического расчета кривых V_p по заданной функции $g(x)$ и сравнения их с данными традиционного метода ртутной порометрии.

4. Площадь поверхности раздела ртуть — газ также может быть рассчитана через функцию $g_1(x; r)$, т. е. в конечном счете через $g(x)$. Ранее предполагалось, что все поры могут быть пройдены ртутью насквозь при соответствующих давлениях от одной границы, где производится закачка, до другой, которую омывает воздух. В более вероятном практически случае в пористом теле имеется часть пор, вообще не сообщающихся с поверхностью, а часть пор соединяется только с одной границей. Кроме того, не все области, где $g_1(x; r) = 0$, даже для сквозных пор могут быть заполнены ртутью вследствие блокировки широких пор узкими.

Введем функцию $\mu_i(x)$, такую, что $\mu_0(x=0) = 1$ на входах пор на границе закачки ртути, и равную нулю во всех остальных точках. Функция $\mu_i(x)$ будет отмечать области, куда может проникнуть ртуть. Будем полагать, что газ, омывающий свободную поверхность ртути в порах, проникает в пористое тело через поры с противоположной границы пористого тела. Для обозначения областей, в которые проникает газ, введем функцию $\eta_i(x)$ и положим $\eta_0(x=L) = 1$ на входах пор с «газовой» стороны пористого тела. Подчеркнем, что излагаемый метод не претендует на описание кинетики заполнения среды, а представляет собой способ расчета. Определим операторы условного расширения $P_{1; h}$ и $P_{2; h}$

$$(4.1) \quad \mu_i(x) \equiv P_{1; h}(\mu_{i-1}(x)) = (1 - g_1(x; r)) P_{h1} \mu_{i-1}(x)$$

$$(4.2) \quad \eta_i(x) \equiv P_{2; h}(\eta_{i-1}(x)) = (1 - g(x)) P_{h2}(\eta_{i-1}(x)) (1 - \mu_n(x))$$

Здесь $i = 1, 2, \dots, n$; $j = 1, 2, 3, m$; P_h — оператор расширения, n — число циклов расширения, необходимых для того, чтобы область $\mu_n = 1$ заняла все участки с $g_1(x; r_p) = 0$, доступные для ртути с границей $x = 0$ (это можно определить по отсутствию изменения индикаторного интеграла $I_{1; i} = \int \mu_i(x) dx$). Отметим, что оператор условного расширения для ртути $P_{1; h}$ при переходе от цикла i к циклу $i+1$ увеличивает область, занятую ртутью V_p , за счет точек, находящихся не далее шага h_1 от поверхности ртути на момент i -го цикла, и включенных в объем V_p , что определяется множителем $(1 - g_1(x; r_p))$ в (4.1).

Таким образом, фронт ртути с каждым циклом продвигается на расстояние порядка h_1 по областям, доступным для ртути, и останавливается перед сужениями с радиусом, меньшим $r_p = 2\sigma/p$. Аналогично оператор условного расширения для газа $P_{2; h}$ увеличивает область, занятую газом, за счет точек полного объема пор, находящихся не далее шага h_2 от поверхности газа на момент j -го цикла и не занятых ртутью после окончания циклов расширения ртути и достижения ртутью всего доступного ей объема. Фронт продвижения газа не застревает даже в самых узких порах. Следовательно, в общем случае

$$(4.3) \quad V_p = \int \mu_n(x) dx$$

Шаг h_1 продвижения фронта ртути должен быть меньше предельных размеров «непроницаемых» узких перешейков $h \leq r_p$. После того как индикаторный интеграл $I_{2; j} = \int \eta_j(x) dx$ перестает меняться после m циклов, на функцию $\eta_m(x)$ действуем оператором сужения C_{h_3} с шагом h_3 (фиктивное проникновение газа в ртуть), тогда на границе встречи фронтов жидкости и газа образуется узкая область ширины h_3 , в которой $\mu_n = 1$ и $\eta_{m+1} = 1$. Это дает возможность определить поверхность соприкосновения ртути и газа в поре

$$(4.4) \quad \Sigma = \lim_{h_3 \rightarrow 0} \frac{\int \mu_n(x) \eta_{m+1}(x) dx}{h_3}, \quad \eta_{m+1} = C_{h_3} \eta_m(x)$$

5. В последнем пункте обсудим вопрос о вычислении площади поверхности пор. Введем функцию $\theta(x; r_0)$

$$(5.1) \quad \theta(x; r_0) = \begin{cases} 0 & (g(x; r) (1 - g(x; r)) = 0) \\ 1 & (g(x; r) (1 - g(x; r)) > 0) \end{cases}$$

Тогда величина

$$I = \frac{\int \theta(x; r) dx}{2r_0}$$

I стремится к искомой площади поверхности пор при $r_0 \rightarrow 0$.

Таким образом, развит приближенный метод описания реальных пористых тел, не требующий априорных модельных представлений. Численный расчет по изложенной схеме с известной из эксперимента функцией производится на ЭЦВМ.

Поступила 3 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Debye P., Bueche A. M. Scattering by an inhomogeneous solid. J. Appl. Phys., 1949, vol. 20, No. 6.
2. Prager S. Viscous flow through porous media. Phys. Fluids, 1961, vol. 4, No. 12, p. 1477.
3. Шейдеггер А. Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. М. Гостехиздат, 1960.

УДК 532.546

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРОЕНИЯ ПОРИСТЫХ СРЕД НА ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ

В. А. ИВАНОВ

(Гурьев)

В работе обсуждаются корреляции между характеристиками пористой среды и кривыми капиллярного давления и фазовых проницаемостей.

Пористая среда является нерегулярной системой, в силу чего число свойств, которые можно использовать для описания ее внутреннего строения, велико [1]. В практике исследования пористых сред ограничиваются обычно простыми характеристиками, которые, не претендуя на точное описание геометрии порового пространства, дают конструктивную информацию о проницаемости.

К числу таких характеристик относится пористость m , характерный внутренний размер системы δ , а также параметры, учитывающие распределение пор или зерен по размерам. Последние можно получить, например, по кривым капиллярного давления.

В работе [2] показано, что зависимость капиллярного давления P_k от насыщенности S можно представить серией гипербол вида

$$(1) \quad \frac{P_k}{P_0} = \exp \left[-\kappa \left(\ln \frac{1-S}{1-S_0} \right)^{-1} \right]$$

Здесь P_0 — давления начала вытеснения, S_0 — насыщенность при $P_k \rightarrow \infty$.

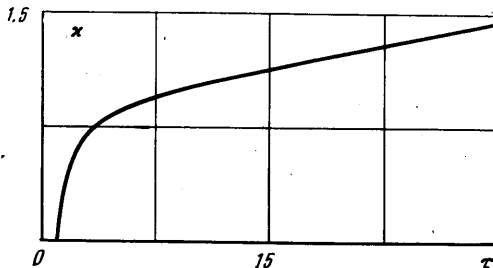
Показатель степени гиперболы κ интерпретируется как обобщенная характеристика внутренней геометрии пористой среды.

Используя модель идеального грунта, можно показать, что связь проницаемости с указанными характеристиками микростроения пористой среды имеет вид [2]

$$(2) \quad k = 0.25(\delta^+)^2 \frac{1}{\tau} \sqrt{2\kappa} K_1(2\sqrt{2\kappa}) m$$

Здесь δ^+ — максимальный радиус пор, $K_1(2\sqrt{2\kappa})$ — функция Макдональда, τ — переводный коэффициент от модели к реальной пористой среде — коэффициент «извилистости» поровых каналов.

Обработка свыше 300 кривых капиллярного давления, полученных при вытеснении воды воздухом из нефтесодержащих песчаных пород-коллекторов, а также из насыпных пористых сред (молотое стекло, песок различных фракций), позволила установить, что коэффициент извилистости функционально связан с κ (фиг. 1). Это указывает на возможность достаточного универсального описания связи между проницаемостью и пористостью введением лишь двух характеристик микроструктуры — максимального радиуса пор и структурного коэффициента κ , которые определяются непосредственно по кривым капиллярного давления.



Фиг. 1