

Зоя Анатольевна ИШКОВА¹
Владимир Сергеевич КОЛУНИН²

УДК 666.3.017+53.083.9+53.083.91+542.816

ВЛИЯНИЕ ТИПА И ТОЛЩИНЫ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ МАКСИМАЛЬНОГО РАЗМЕРА СКВОЗНЫХ ПОР*

¹ сотрудник Института криосферы Земли,
Тюменский научный центр Сибирского отделения РАН
z.ishkova@yandex.ru

² доктор геолого-минералогических наук,
профессор кафедры криологии Земли,
Тюменский индустриальный университет;
Институт криосферы Земли,
Тюменский научный центр Сибирского отделения РАН
askold@ikz.ru

Аннотация

Исследования пористой структуры твердых тел основано на аналитических методах, количество которых в настоящее время насчитывает свыше 60. В их основе лежат физические принципы измерения параметров пористой структуры.

Определение характеристик микрофильтрационных мембран происходит с использованием следующих методов: метода измерения проницаемости, метода точки пузырька, сканирующей электронной микроскопии, ртутной порометрии. Первым методом определяются характеристики массопереноса, а остальными тремя — морфологические параметры. Методом определения точки пузырька плоских мембран измеряется минимальное давление, при котором проскаивает газ через поры образца, заполненные жидкостью. Несовпадение результатов эксперимента при использовании разных насыщающих жид-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-38-00583 мол_а).

Цитирование: Ишкова З. А. Влияние типа и толщины пористых материалов на результаты измерения максимального размера сквозных пор / З. А. Ишкова, В. С. Колунин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2019. Том 5. № 1. С. 87-96.

DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-87-96

костей является недостатком данного метода. Также на результаты экспериментов могут влиять: скорость увеличения давления, размер, длина и морфология пор. При увеличении давления может произойти разрушение образца, т. к. метод основан на механическом воздействии на образец.

Нами предложен метод начала кристаллизации воды, который является аналогом метода определения точки пузырька и относится к капиллярным методам. Апробация этого метода происходила на образцах керамики различной пористости и показала устойчивую связь между значениями давления точки пузырька и температурой начала кристаллизации воды. В связи с этим было принято решение применить данный метод для определения размера максимальных сквозных пор для различных видов мембран.

Проведены эксперименты по определению критической температуры (метод начала кристаллизации) и давления проскока первого пузырька (метод точки пузырька) для керамики и для мембран фирмы «Владипор». Построены линейные корреляционные зависимости и проведено сравнение результатов. Изучено влияние толщины фильтров на результаты экспериментов. Повторные эксперименты показали воспроизводимость экспериментальных данных и влияние повторного промораживания на устойчивость свойств мембранны.

Ключевые слова

Фазовый переход, вода — лед, метод начала кристаллизации, сквозные поры, керамика, мембранны.

DOI: [10.21684/2411-7978-2019-5-1-87-96](https://doi.org/10.21684/2411-7978-2019-5-1-87-96)

Введение

Цель работы — выяснить значимость материальной основы пористой среды и толщины исследуемых образцов при измерении максимального размера сквозных пор, полученного различными методами.

Одной из важных проблем научной и практической деятельности является установление закономерностей тепломассообменных процессов в промерзающих грунтах.

Теоретические представления о миграционных процессах в промерзающих дисперсных породах представлены в большом количестве работ российских и зарубежных авторов. Развитие представлений о миграции влаги при промерзании исторически тесно связано с изучением морозного пучения грунтов. К середине XIX в. в связи со строительством дорог в Сибири и на Дальнем Востоке возникла острая необходимость выяснить причины морозного пучения. Это удалось сделать С. Г. Войславу в 1880 г., которым были обоснованы два важных вывода: промерзание вызывает миграцию влаги в направлении границы промерзания и величина морозного пучения грунта определяется в основном количеством мигрировавшей влаги [6].

Капиллярная теория [9] и теория порового вакуума являются одними из первых моделей миграции воды при промерзании. По этим теориям, миграция влаги

к фронту промерзания происходит в капиллярах, трещинах и порах под действием пониженного атмосферного давления, которое возникает при увеличении объема воды при ее замерзании и под действием капиллярных сил [3].

Важной особенностью мерзлого грунта является его проницаемость для влаги в области температур, при которых происходят фазовые переходы, что наблюдается при отставании фронта льдовыделения от фронта промерзания.

В работе [11] представлены результаты экспериментов по определению содержания воды в мерзлых водонасыщенных и талых неводонасыщенных грунтах различной дисперсности в диапазоне температур от 0 до $-0,2^{\circ}\text{C}$. После обработки экспериментальных данных получено отношение коэффициентов поверхностного натяжения «вода — воздух» и «вода — лед», которое оказывается равным 2,20.

В современных моделях криогенного текстурообразования в промерзающем грунте выделяются три области: мерзлый грунт, промерзающая зона и талый грунт. Промерзающая зона содержит существенное количество незамерзшей воды. Лед в этой области движется относительно грунтовых частиц, таким образом участвуя в тепломассопереносе [1]. Поэтому изучение капиллярных свойств льда и его распространения в пористых средах с жестким каркасом следует рассматривать как один из этапов построения теории криогенного текстурообразования промерзающих грунтов. Использование пористых материалов с жестким каркасом позволяет определить общие закономерности относительного движения льда в промерзающих системах. Разработка данного метода позволит повысить точность создаваемой модели морозного пучения.

Методика измерения размера максимальных сквозных пор

Перед началом эксперимента изготавливались образцы керамики с заданными параметрами пористости в нашей лаборатории. Затем образцы проходили подготовку к эксперименту: сборку испытательной ячейки, проверку герметичности конструкции, ее вакуумирование и водонасыщение дегазированной дистиллированной водой.

Объектами исследований служили образцы керамики цилиндрической формы диаметром ≈ 30 мм и толщиной $\approx 4\text{--}6$ мм в первой серии экспериментов и мембранные фирмы «Владипор» во второй [4, 5]. Характеристики мембран приведены в таблице 1.

Отличие экспериментов с мембраной от экспериментов с керамикой заключается в том, что мембрана помещалась на керамический образец с заведомо большим размером пор. Это было необходимо для создания устойчивого основания, чтобы исключить разрыв мембраны. Далее керамический образец и образец мембранны будут именоваться как «экспериментальный образец».

Проведение эксперимента по методу начала кристаллизации воды

Испытательная ячейка с образцом помещается в стеклянную емкость, к которой крепятся измерительные термопары для снятия значений температуры на образце и в емкости. К верхней подводящей трубке испытательной ячейки крепится контрольный капилляр для измерения количества вытесненной в ходе эксперимента жидкости.

Таблица 1

Table 1

**Основные параметры мембран,
представленные производителем**

**Membrane parameters presented
by the manufacturer**

Марка мембранны	Средний размер пор, мкм	Производительность по дистиллированной воде при давлении 0,05 МПа, мл/(см ² мин)	Мин. давление проскаока пузырька через смоченную водой мембрану, МПа
МФАС-П-3	0,85-1,50	85,00-180,00	0,05
МФАС-ОС-3	0,80	80,00-120,00	0,11
МФАС-ОС-2	0,45	22,00-34,00	0,23
МФАС-Б-4	0,20	6,00-9,99	0,40
МФАС-Б-1	0,05	0,63-0,67	> 0,40
МФАС-Б-2	0,10	1,00-2,99	4,00
МФАС-ОС-4	0,60	40,00-70,00	1,50
МФАС-МА № 6	0,30	14,00-20,00	3,00
МФАС-П-1	0,05-0,15	0,50-6,00	4,00

Образец делит экспериментальную ячейку на две части, заполненные водой [8]. Экспериментальная ячейка охлаждается до температуры около 0 °C, что по времени занимает около полутора-двух часов. В верхнюю часть ячейки вносится затравка льда, для того чтобы вызвать кристаллизацию воды в этой части ячейки. Стабилизация процесса происходит в среднем около двух суток. После чего с шагом 0,02 °C понижается температура термостата до тех пор, пока не достигается искомая температура начала кристаллизации, что отражается на графике процесса резким увеличением температуры на образце. Этот параметр зависит от максимального радиуса сквозных пор в пористом материале. По формуле [10], связывающей температуру замерзания воды с радиусом капилляра, определяют максимальный радиус сквозной поры:

$$R = -\frac{2\sigma_{iw}T_0}{\rho_l k(T - T_0)}, \quad (1)$$

где R — радиус капилляра, м; ρ_l — плотность льда, кг/м³; k — удельная теплота фазового перехода, Дж/кг; σ_{iw} — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз «лед — вода», Дж/м²; T_0 — температура фазового равновесия объемных фаз воды и льда, равная 273,15 К.

После фиксирования температуры начала кристаллизации образец извлекается из термостата, визуально проверяется наличие льда во второй части ячейки (доказательство того, что лед проник через образец). После этого он размораживается для проведения следующего этапа эксперимента по методу точки пузырька. Размораживание происходит при температуре 21 ± 3 °C.

Проведение эксперимента по методу определения точки пузырька

Для определения давления точки пузырька экспериментальная ячейка помещается в установку для испытания пористых материалов по методу определения точки пузырька [2]. В верхнюю ее часть наливается дистиллированная вода, а к нижней части подается давление, и когда первый пузырек газа проскакивает, то он отслеживается с помощью воды. Данные по давлению фиксируются с помощью манометров.

Соотношение между разностью давлений в фазах «жидкость — газ» и радиусом капилляра задается уравнением Лапласа [7]:

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{wa} \cos \theta}{R}, \quad (2)$$

где ΔP — значение перепада давления (точка пузырька), Па; R — радиус капилляра, м; σ_{wa} — коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела фаз «вода — воздух», Дж/м²; θ — краевой угол смачивания в момент проскока газа (контактный угол), значение которого принимается равным нулю.

С увеличением давления газ начинает проникать сначала в самые большие поры, т. е. пузырек появляется на контакте с самой крупной порой. Поэтому данный метод подходит для измерения радиуса только самых больших сквозных пор.

Анализ результатов эксперимента

Для исследования максимального размера сквозных пор в системах с жестким каркасом и микропористых материалах было проведено 42 эксперимента: 19 с керамическими образцами, 23 с мембранными (в т. ч. 12 экспериментов с повтором).

Последнее требовалось для определения воспроизводимости результатов. Каждый эксперимент включал в себя метод начала кристаллизации и метод определения точки пузырька. Совмещение методов требуется для установления корреляционной зависимости и диапазона, в котором находятся полученные величины.

Для образцов керамики экспериментальные значения температуры, полученные по методу кристаллизации воды, лежат в диапазоне от −0,06 до −0,94 °C, величины давления, полученные по методу точки пузырька, изменяются от 0,7 до 22,0 атм.

Для различных типов мембран экспериментальные значения температуры, полученные по первому методу, лежат в диапазоне от −0,14 до −0,87 °C, величины давления по второму методу изменяются от 0,75 до 6,00 атм. Связь давления с температурой описывается корреляционной зависимостью, представленной на рис. 1.

Углы наклона линий аппроксимации, полученных для мембранных фильтров (треугольники) и керамических образцов (квадраты), имеют одинаковые значения (рис. 1). Это свидетельствует о том, что процесс распространения льда в пористой структуре подчиняется одному механизму. Значения точки пузырька, полученные для мембран, имеют меньший диапазон значений давлений и температур по сравнению с керамическими образцами. Это, вероятно, обусловлено различиями в структуре между мембранными фильтрами и керамиче-

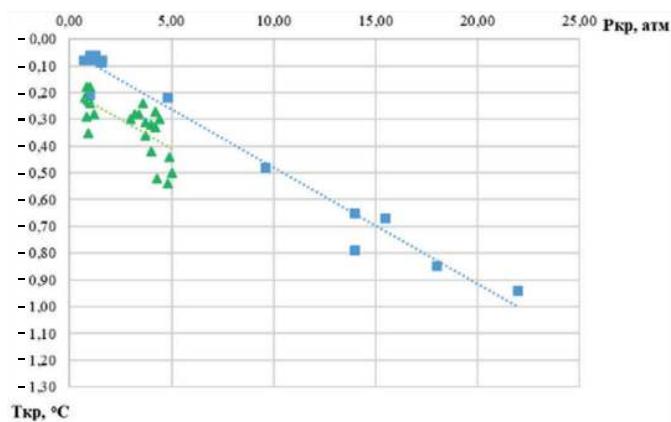


Рис. 1. Корреляционная зависимость T_{cr} и P_{cr} для различных конфигураций мембран и керамики

Fig. 1. Correlation dependence of T_{cr} and P_{cr} for different configurations of membranes and ceramics

скими образцами. Так, при движении льда более прочные керамические образцы сохраняют свою структуру, в то время как образцы мембран могут быть деформированы. Такие деформации могут приводить к существенному разбросу данных (треугольники на рис. 1).

Существует еще одно отличие между керамическими образцами и мембранами. Т. к. керамические образцы выпекались из разных пропорций каолиновой и бентонитовой глин, то среди них есть образцы как с малым, так и большим размером пор. Поэтому для последних фиксируются весьма высокие значения прорыва пузырька и соответствующие им низкие значения температур начала кристаллизации.

Эксперименты показали, что значения температуры начала кристаллизации для мембранных фильтров имеют более низкие значения — в среднем ниже на 0,15 °C.

Для экспериментов, проведенных по методу определения точки пузырька, значения с малыми давлениями (0-2 атм) получены при проведении экспериментов с одной мембраной, а при увеличении числа мембран до трех возрастало и давление прорыва пузырька (5-6 атм). Для данных, полученных методом начала кристаллизации, при увеличении количества мембран понижалась температура кристаллизации воды в образце, что создает аналогию с методом точки пузырька.

Увеличение числа экспериментов, количества образцов с различными свойствами, диапазона давлений и температур показали, что отмеченные ранее тенденции подтверждаются [4]. Проведение повторных экспериментов показывает хорошую воспроизводимость данных со средней относительной погрешностью 13%.

Заключение

Для определения максимального размера радиуса сквозных пор образцов керамики и фильтрационных мембран были использованы: метод точки пузырька и метод кристаллизации воды.

Увеличение количества экспериментальных данных с использованием материалов с разной поровой структурой подтверждает выявленные ранее закономерности: увеличение толщины фильтра ведет к снижению температуры кристаллизации и увеличению давления в точке пузырька, свидетельствуя об усложнении структуры порового пространства.

Данные имеют хорошую воспроизводимость со средней относительной погрешностью 13%, обусловленной повторным промораживанием.

Повторное промораживание образца приводит к появлению новых сквозных пор и изменению внутренней структуры порового пространства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горелик Я. Б. Физика и моделирование криогенных процессов в литосфере / Я. Б. Горелик, В. С. Колунин. Новосибирск, 2002. 317 с.
2. ГОСТ Р 50516-93. Мембранные полимерные. Метод определения точки пузырька плоских мембран. М.: Госстандарт России, 1993. 8 с.
3. Ершов Э. Д. Влагоперенос и криогенные текстуры в дисперсных породах / Э. Д. Ершов. М.: Изд-во Московского государственного университета, 1979. 214 с.
4. Ишкова З. А. Оценка максимального размера сквозных пор мембран типа МФАС различными методами / З. А. Ишкова, В. С. Колунин // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 3. С. 135-139. DOI: 10.7868/S0032816217030077
5. Колунин В. С. Метод определения максимального размера сквозных пор керамики по температуре начала кристаллизации воды / В. С. Колунин, З. А. Ишкова // Приборы и техника эксперимента. 2015. № 6. С. 125-128. DOI: 10.7868/S0032816215050080
6. Колунин В. С. Моделирование тепломассообменных процессов в мерзлых породах с подвижной ледовой компонентой: автореферат дисс. ... д. г-м. н. // В. С. Колунин. Тюмень: Институт криосферы Земли Сибирского отделения РАН, 2011.
7. Плаченов Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченов, С. Д. Колосенцев. Л.: Химия, 1988. 175 с.
8. Способ определения максимального размера пор мембранных: пат. 2558378 Российской Федерации: МПК G01N 15/08 / В. С. Колунин, З. А. Губарькова, А. В. Колунин. № 2014108632/28; заявл. 05.03.2014; опубл. 10.08.2015. Бюл. № 22.
9. Шту肯берг В. И. О борьбе с пучинами на железных дорогах / В. И. Штуkenberg // Журнал Министерства путей сообщения. 1894. Книга 2.
10. Christenson H. K. Confinement effects on freezing and melting / H. K. Christenson // Journal of Physics: Condensed Matter. 2001. Vol. 13. No 11. Pp. 95-133. DOI: 10.1088/0953-8984/13/11/201
11. Koopmans R. W. R. Soil freezing and soil water characteristic curves / R. W. R. Koopmans, R. D. Miller // Soil Science Society of America. 1966. Vol. 30. No. 6. Pp. 680-685. DOI: 10.2136/sssaj1966.03615995003000060011x

Zoya A. ISHKHOVA¹
Vladimir S. KOLUNIN²

UDC 666.3.017+53.083.9+53.083.91+542.816

METHODS FOR DETERMINING THE MAXIMUM SIZE OF THROUGH PORES OF MEMBRANES AND CERAMIC SAMPLES*

¹ Associate, Earth Cryosphere Institute,
Tyumen Scientific Centre of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences
z.ishkova@yandex.ru

² Dr. Sci. (Geol.-Mineral.), Professor,
Department of Earth Cryology,
Industrial University of Tyumen;
Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
askold@ikz.ru

Abstract

Studies of the porous structure of solids are based on analytical methods, the number of which is currently over 60. Those methods are built on the physical principles of the porous structure parameters measure.

The following methods are used to determine the properties of microfiltration membranes: scanner electron microscopy, the “bubble-point” method, mercury porometry, and permeability measurements. The first three methods are used for the structural parameters, the last one — for the mass transfer characteristics. The method of determining the “bubble point” of flat membranes measures the minimum pressure at which the gas slips through the pores of the sample filled with liquid. The discrepancy between the results of the exper-

* The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No 18-38-00583 мол_а).

Citation: Ishkova Z. A., Kolunin V. S. 2019. “Methods for determining the maximum size of through pores of membranes and ceramic samples”. Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 5, no 1, pp. 87-96.

DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-87-96

iment when using different saturated liquids is a disadvantage of this method. In addition, the results of experiments can be affected by the rate of increase in pressure, size, length, and pore morphology. With an increase in pressure, a sample may fail, since the method is based on the mechanical action on the sample.

The authors have proposed a method for the “crystallization-onset” of water, which is an analogue of the method for determining the “bubble point” and refers to capillary methods. Testing of this method took place on samples of ceramics of various porosities and showed a stable relationship between the values of the pressure of the “bubble point” and the temperature of the beginning of crystallization of water. In this regard, it was decided to apply this method to determine the size of maximum through pores for various types of membranes.

The authors carried out a series of experiments to determine the critical temperature — the “crystallization-onset” method — and the pressure of the first bubble overshoot — the “bubble-point” method for ceramics and for Vladipor membranes. They have developed linear correlation dependences and compared the results studying the effect of filters height on the experiments results. Repeated experiments showed reproducibility of experimental data and the effect of re-freezing on the stability of membrane properties.

Keywords

Phase change, water — ice, crystallization-onset, through porous, ceramics, membranes.

DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-1-87-96

REFERENCES

1. Gorelik Ya. B. 2002. Physics and Modeling of Cryogenic Processes in the Lithosphere. Novosibirsk. [In Russian]
2. GOST R 50516-93. 1993. Polymer membranes. Method for determining the bubble point of flat membranes. Moscow: Gosstandart Rossii. [In Russian]
3. Ershov E. D. 1979. Moisture Transfer and Cryogenic Textures in Dispersed Rocks. Moscow: Moscow State University. [In Russian]
4. Ishkova Z. A., Kulinin V. S. 2017. “Evaluation of the maximum size of through pores in MFAS-type membranes found by different methods”. Instruments and Experimental Techniques, vol. 60, no 3, pp. 434-438. DOI: 10.1134/S0020441217030071
5. Kulinin V. S., Ishkova Z. A. 2015. “Method for determining the maximum pore size through the ceramic in accordance with the temperature of the onset of crystallization water”. Instruments and Experimental Techniques, vol. 58, no 6, pp. 825-827. DOI: 10.1134/S0020441215050085
6. Kulinin V. S. 2011. “Modeling of heat and mass transfer processes in frozen rocks with a mobile ice component”. Dr. Sci. (Geol.-Mineral.) diss. abstract. Tyumen: Earth Cryosphere Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. [In Russian]
7. Plachenov T. G., Kolosentsev S. D. 1988. Porometrics. Leningrad: Chemistry. [In Russian]

-
8. Kolutin V. S., Gubarkova Z. A., Kolutin A. V. 2014. RF Patent 2558378. IPC G01N 15/08. A method for determining the maximum pore size of a membrane. No. 2014108632/28. Published 10 August 2015. Bulletin no 22. [In Russian]
 9. Shtukenberg V. I. 1894. "On the fight against deeps on the railways". Zhurnal Ministerstva putey soobshcheniya, vol. 2. [In Russian]
 10. Christenson H. K. 2001. "Confinement effects on freezing and melting". Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 13, no 11, pp. 95-133.
DOI: 10.1088/0953-8984/13/11/201
 11. Koopmans R. W. R., Miller R. D. 1966. "Soil freezing and soil water characteristic curves". Soil Science Society of America, vol. 30, no 6, pp. 680-685.
DOI: 10.2136/sssaj1966.03615995003000060011x