

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВО ЛЬДУ И МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

УДК 551.328/345

ТЕРМОЭЛЕКТРОПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЬДА С ПОРИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ.
II. МЕХАНИЗМ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В.С. Колунин, А.В. Колунин

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия, askold@ikz.ru

Теоретически исследуется влияние осмотических и электроосмотических свойств пористых частиц, насыщенных водным раствором электролита, на величину термоэлектрополяризации льда. При малой концентрации раствора и высоком содержании частиц электрическая поляризация льда, вызванная градиентом температуры, может достигать величины порядка 1 В/К.

Лед, пористая частица, раствор электролита, термоэлектрополяризация

THERMOELECTRIC POLARIZATION OF ICE WITH POROUS PARTICLES.
II. DOUBLE ELECTRICAL LAYER MECHANISM

V.S. Kolunin, A.V. Kolunin

Earth Cryosphere Institute SB RAS, 625000, Tyumen, P/O box 1230, Russia, askold@ikz.ru

The thermoelectric polarization of ice affected by the osmotic and electroosmotic properties of the porous particles saturated with the electrolytic aqueous solution has been investigated theoretically. At low solution concentration and high particle content, the electric polarization of ice induced by the temperature gradient may reach 1 V/K order of value.

Ice, porous particle, electrolytic solution, thermoelectric polarization

ВВЕДЕНИЕ

В градиентом поле температуры пористые частицы перемещаются во льду, внося тем самым определенный вклад в его термоэлектрополяризационные свойства. Известно, что температура фазового равновесия вода–лед в ограниченном пространстве понижается с уменьшением размеров полости [Christenson, 2001]. Область существования изучаемой системы на температурной шкале ограничена, с одной стороны, температурой плавления объемного льда, с другой – температурой, при которой лед проникает в пористую частицу.

Движение частицы относительно льда осуществляется посредством режеляции. На передней стороне частицы происходит плавление льда, а образовавшаяся вода течет к ее противоположной стороне, где превращается в лед. В статье [Колунин, Колунин, 2008а] предполагалось, что движение жидкости в частице подчиняется закону Дарси. Это допущение справедливо для относительно крупнопористых сред, температура замерзания воды в которых практически равна температуре образования льда в объемной фазе. Поэтому более важным для практики представляется изучение свойств льда с

микропористыми частицами. Так, в глинистых грунтах понижение температуры начала замерзания воды по сравнению с объемной фазой может достигать величины порядка 1 °С [Цытович, 1973]. Движение раствора в подобных средах подчиняется более общему закону [Yeung, 1990].

Цель настоящей работы – изучение влияния осмотических и электроосмотических свойств микропористых частиц на величину термоэлектрополяризации льда.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим одномерный стационарный процесс тепломассопереноса через лед с мелкопористыми частицами, которые периодически распределены в пространстве (рис. 1). Детальное описание свойств элементов системы приведено в работе [Колунин, Колунин, 2008а]. Здесь выделим лишь основные. Частицы насыщены водным раствором сильного электролита. Термодинамические условия запрещают образование твердой фазы (льда или растворенного вещества) в порах частицы.

В градиентном поле температуры частицы перемещаются относительно льда. Это приводит к движению воды относительно минеральной составляющей частиц и их электрической поляризации и, как следствие, к поляризации льда.

Задача тепломассопереноса для среды в целом сводится к аналогичной задаче для отдельной ячейки среды (рис. 2). Здесь система координат привязана к каркасу частицы. На рис. 2 введены следующие обозначения. Пространственные величины: b – высота ячейки; S_a, S_l – площади основания и боковых граней; R – радиус включения; \mathbf{l} – вектор, нормальный к боковой грани. Поточковые величины: Q_{lat} – производство тепла при фазовом переходе вода–лед; j_{q1}, j_w, j_k – z -составляющие плотностей потоков тепла, воды и ионов ($k = 1, 2$) в элементе E_1 ; j_{q2}, D_e – z -составляющие плотности потока тепла и электрической индукции в элементе E_2 ; v_i – скорость льда. Потенциалы: T_1, ϕ_1 – температура и электрический потенциал на нижней грани ячейки; T_2, ϕ_2 – температура и электрический потенциал на верхней грани.

Скорость движения включения может быть найдена после решения задач теплопроводности в ячейке, а также фильтрации и диффузии в частице. В первой части раздела приводится вывод уравнений для определения полей температуры, давления жидкости, концентрации раствора и электрического потенциала, во второй – граничные условия.

Уравнения тепломассопереноса. Помимо перечисленных выше примем следующие упрощающие допущения:

– элементы ячейки E_1 и E_2 являются однородными и обладают изотропными свойствами;

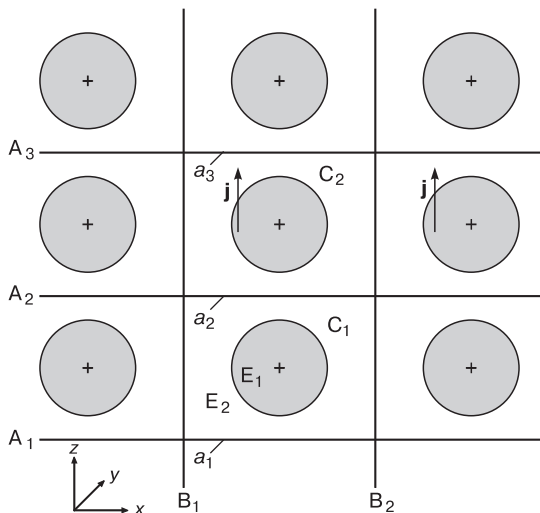


Рис. 1. Фрагмент льда (E_2) с частицами (E_1).

A_1, A_2, \dots – сечения постоянных термодинамических потенциалов; B_1, B_2, \dots – сечения, потоки через которые равны нулю; a_1, a_2, \dots – грани элементарных ячеек среды C_1, C_2, \dots ; j – плотность потока.

– каркас пористой среды E_1 не деформируем, не адсорбирует растворенное вещество и не вступает в химические и ионно-обменные реакции с раствором;

– лед отторгает все инородные примеси и является идеальным диэлектриком;

– мелкопористая среда E_1 насыщена бинарным раствором сильного электролита.

Под локальными физическими величинами в пространстве E_1 ячейки (см. рис. 2) подразумеваются величины, осредненные по представительному элементарному объему [Бэр и др., 1971].

В пренебрежении конвективным переносом тепла распределение температуры T в элементах ячейки E_1 и E_2 удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\Delta T = 0, \quad (1)$$

где Δ – оператор Лапласа.

Более подробно остановимся на выводе уравнений массопереноса в частице (элемент E_1) (см. рис. 2). Через элемент E_1 происходит перенос трех составляющих раствора: ионов растворенного вещества и молекул воды, скорости движения которых различны. В пренебрежении термоосмотическими свойствами элемента E_1 плотности потоков массы через пористую среду линейно связаны с движущими силами – градиентами термодинамических потенциалов:

$$\mathbf{j}_v = k_{pp} \nabla p + k_{pe} \nabla \phi + k_{ps} \nabla c_s; \quad (2)$$

$$\mathbf{j}_e = k_{ep} \nabla p + k_{ee} \nabla \phi + k_{es} \nabla c_s; \quad (3)$$

$$\mathbf{j}_s = k_{sp} \nabla p + k_{se} \nabla \phi + k_{ss} \nabla c_s; \quad (4)$$

где $\mathbf{j}_v, \mathbf{j}_e, \mathbf{j}_s$ – плотности объемного потока раствора, электрического тока и молярного потока растворенного вещества; p – давление жидкости; ϕ – электрический потенциал; c_s – молярная концентрация

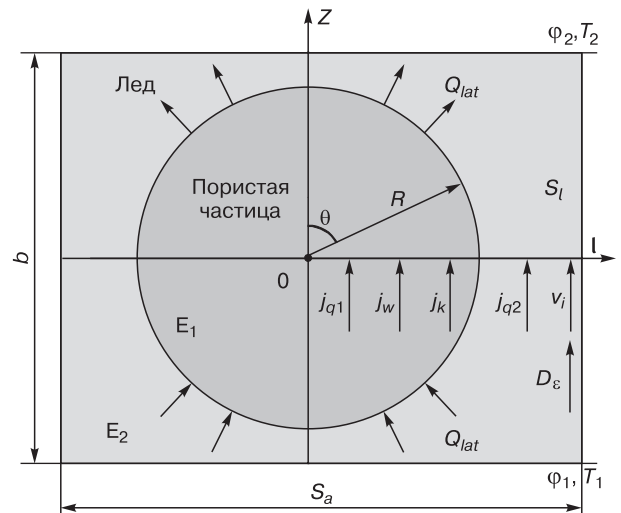


Рис. 2. Общая схема потоков в ячейке для системы “лед с частицей”.

раствора; k_{pp} , k_{pe} , ..., k_{ss} – коэффициенты переноса, которые не являются независимыми. Соотношения между этими коэффициентами следуют из требования выполнения принципа взаимности Онзагера для стандартных потоков и термодинамических сил и имеют следующий вид [Колунин, Колунин, 2008б]:

$$k_{pe} = k_{ep}; \quad (5)$$

$$k_{sp} = c_s \left(k_{pp} - k_{\pi} k_{pe} - \frac{V_w}{\gamma_w} k_{ps} \right); \quad (6)$$

$$k_{se} = c_s \left(k_{ep} - k_{\pi} k_{ee} - \frac{V_w}{\gamma_w} k_{es} \right), \quad (7)$$

где V_w – парциальный молярный объем воды в растворе; k_{π} – параметр, явное значение которого

будет найдено позднее; $\gamma_w = \frac{\partial \mu_w}{\partial c_s}$, μ_w – химический

потенциал воды в растворе. Далее индекс w будет обозначать воду, i – лед.

Выразим k -коэффициенты, входящие в законы переноса массы (2)–(4), через параметры, измеряемые в эксперименте.

Молекулы электролита диссоциируют в растворе на ионы, часть которых, взаимодействуя с минеральным каркасом пористой среды, образует двойной электрический слой вблизи поверхности минерала. При течении жидкости через среду скорость движения ионов двойного слоя отлична от скорости движения ионов в остальной части раствора. Если толщина двойного электрического слоя сравнима с размером пор, то даже в отсутствие внешнего электрического поля и градиента концентрации средняя скорость движения ионов оказывается отличной от средней скорости движения частиц, составляющих раствор.

Для описания движения ионов в пористой среде возьмем за основу уравнения переноса заряженных частиц в объемном растворе [Эткинс, 1980] и запишем его в более общем виде, учитывая особенности их переноса в пористой среде. Введем в рассмотрение коэффициенты “увлечения” анионов и катионов движущимся раствором δ_k ($k = 1, 2$) и представим уравнения переноса в виде

$$\mathbf{j}_k = -c_k u_k \nabla \phi - D_k \nabla c_k + \delta_k c_k \mathbf{j}_V, \quad k = 1, 2, \quad (8)$$

где \mathbf{j}_k – молярная плотность потока k -иона; c_k – молярная концентрация k -ионов в растворе; D_k , u_k – коэффициент диффузии и подвижность k -иона. Знак величины подвижности совпадает со знаком иона. Величины D_k , u_k , вообще говоря, отличаются от соответствующих коэффициентов объемного раствора и определяются в специальных экспериментах [Shackelford, 1991].

При $\delta_1 = \delta_2 = 1$ соотношения (8) дают уравнения движения ионов в объемных электролитах.

Будем полагать, что для раствора в пористой среде, так же как и для объемного раствора, справедливо соотношение Эйнштейна, связывающее коэффициенты диффузии ионов и их подвижности:

$$\frac{D_k}{u_k} = \frac{R_g T}{F z_k}, \quad k = 1, 2,$$

где F – постоянная Фарадея; R_g – универсальная газовая постоянная; z_k – формальный заряд k -иона.

По определению плотности потоков \mathbf{j}_e (плотность электрического тока) и \mathbf{j}_s (молярная плотность потока растворенного вещества) связаны с молярными плотностями потоков ионов \mathbf{j}_1 и \mathbf{j}_2 следующими равенствами:

$$\mathbf{j}_e = \tilde{z}_1 \mathbf{j}_1 + \tilde{z}_2 \mathbf{j}_2; \quad (9)$$

$$\mathbf{j}_s = \frac{u_2}{v_1(u_2 - u_1)} \mathbf{j}_1 + \frac{u_1}{v_2(u_1 - u_2)} \mathbf{j}_2, \quad (10)$$

где $\tilde{z}_k = F z_k$; v_k – число k -ионов при диссоциации молекулы растворенного вещества ($k = 1, 2$). Нейтральность молекулы дает равенство $z_1 v_1 + z_2 v_2 = 0$.

Объемную плотность потока \mathbf{j}_V запишем в общем виде с учетом осмотических и электроосмотических свойств пористой среды:

$$\mathbf{j}_V = -K_h \nabla p - K_e \nabla \phi + K_{os} \nabla c_s, \quad (11)$$

где K_h , K_{os} , K_e – коэффициенты гидропроводности, осмоса и электроосмоса, определяемые экспериментально. Для большинства грунтов K -коэффициенты неотрицательны [Сергеев и др., 1971]. Это обстоятельство и определило выбор знака перед коэффициентами.

Явный вид k -коэффициентов, а также параметров δ_1 , δ_2 и k_{π} находится из соотношений (2)–(11) [Колунин, Колунин, 2008б]:

$$k_{pp} = -K_h, \quad k_{pe} = -K_e, \quad k_{ps} = K_{os}; \quad (12)$$

$$k_{ep} = -K_e, \quad k_{ee} = -c_s k_u - \frac{K_e^2}{K_h}, \quad k_{es} = -k_D; \quad (13)$$

$$k_{sp} = -c_s K_h \left(1 + \frac{V_w}{\gamma_w} \frac{K_{os}}{K_h} - \frac{k_{\pi} K_e}{K_h} \right), \quad (14)$$

$$k_{se} = -c_s K_e \left(1 + \frac{V_w}{\gamma_w} \frac{K_{os}}{K_h} - \frac{k_{\pi} K_e}{K_h} \right), \quad k_{ss} = -D_n,$$

$$\text{где } k_{\pi} = -\frac{V_w k_D}{c_s \gamma_w k_u} \left(1 + \frac{K_e K_{os}}{k_D K_h} \right); \quad k_D = \tilde{z}_1 v_1 D_1 + \tilde{z}_2 v_2 D_2;$$

$$k_u = \tilde{z}_1 v_1 u_1 + \tilde{z}_2 v_2 u_2; \quad D_n = \frac{(v_1 + v_2) D_1 D_2}{v_2 D_1 + v_1 D_2} - \text{эффек-$$

тивный коэффициент диффузии растворенного вещества в растворителе.

В стационарном состоянии закон сохранения массы для воды и ионов растворенного вещества дает следующие три равенства:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_w = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{j}_1 = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{j}_2 = 0, \quad (15)$$

где \mathbf{j}_w – молярная плотность потока воды, которая связана с потоком \mathbf{j}_V определением:

$$\mathbf{j}_V = V_1 \mathbf{j}_1 + V_2 \mathbf{j}_2 + V_w \mathbf{j}_w, \quad (16)$$

где V_k – парциальный молярный объем k -иона ($k = 1, 2$).

Законы переноса (2)–(4) и сохранения массы (15) в совокупности с определениями (9), (10) и (16) позволяют получить уравнения для поиска значений термодинамических потенциалов p , c_s и φ в пористой частице [Колунин, Колунин, 2008б]. В силу того, что некоторые k -коэффициенты (12)–(14) зависят от концентрации, уравнения и граничные условия оказываются достаточно громоздкими. Поэтому в настоящей работе ограничимся изучением свойств системы вблизи состояния равновесия. В этом случае k -коэффициенты, содержащие концентрацию c_s , можно положить константами, принимая величину c_s , входящую в них, равной средней концентрации раствора c_{s0} в частице. Несложные линейные преобразования системы уравнений (2)–(4), (9), (10) и (15), (16) приводят к уравнениям Лапласа для термодинамических потенциалов p , c_s и φ :

$$\Delta p = 0, \quad \Delta c_s = 0, \quad \Delta \varphi = 0, \quad \mathbf{r} \in E_1. \quad (17)$$

Уравнение для поиска электрического потенциала в области E_2 (однородный диэлектрик) также представляет собой уравнение Лапласа:

$$\Delta \varphi = 0, \quad \mathbf{r} \in E_2. \quad (18)$$

Граничные условия. На основаниях ячейки заданы постоянные значения температуры и электрического потенциала (см. рис. 2):

на нижней грани ($z = -b/2$):

$$T = T_1, \quad \varphi = \varphi_1; \quad (19)$$

на верхней грани ($z = b/2$):

$$T = T_2, \quad \varphi = \varphi_2. \quad (20)$$

В силу пространственной симметрии потоки тепла и напряженности электрического поля через боковые грани ячейки (S_j) равны нулю:

$$\frac{dT}{dl} = 0, \quad \frac{d\varphi}{dl} = 0, \quad (21)$$

где через $\frac{d}{dl}$ обозначены производные по направлению \mathbf{l} , перпендикулярному боковой поверхности.

На поверхности включения (на контакте льда и мелкопористой среды) граничные условия зада-

ются из физических требований непрерывности термодинамических потенциалов: температуры и электрического потенциала. По отношению к потокам требуется выполнимость баланса тепла и массы воды, а также полное отторжение льдом примесей, содержащихся в поровом растворе.

При записи баланса тепла должно приниматься во внимание наличие тепловыделения на границе раздела лед–пористая среда.

Условия на границе включения имеют следующий вид:

$$T|_{r=R-0} = T|_{r=R+0} \quad (22)$$

(непрерывность температуры);

$$-\lambda_1 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R-0} - \left(-\lambda_2 \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R+0} \right) = -\kappa v_i \cos \theta / V_i \quad (23)$$

(условие Стефана),

где κ – молярная теплота плавления льда; v_i – скорость движения льда; V_i – молярный объем льда; λ_1 , λ_2 – коэффициенты теплопроводности элементов ячейки E_1 и E_2 ; R – радиус включения; r , θ – радиус и угол в сферической системе координат.

Плотности потоков массы, нормальные к границе раздела частица–лед, находятся из двух условий:

сохранения массы для воды

$$j_{wr}|_{r=R-0} = v_i \cos \theta / V_i \quad (24)$$

и отторжения примесей льдом

$$j_{kr}|_{r=R-0} = 0, \quad k = 1, 2, \quad (25)$$

где индекс r обозначает радиальную составляющую потоков в сферической системе координат. В соотношениях (23), (24) учтено, что в силу симметрии скорость движения льда параллельна оси Z .

Запишем законы переноса (2)–(4) вблизи границы раздела пористая среда–лед в матричном виде. Принимая во внимание определения (9), (10), (16) и физические условия (24), (25), имеем

$$(\mathbf{k}) \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial p}{\partial r} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial r} \\ \frac{\partial c_s}{\partial r} \end{pmatrix}_{r=R-0} = \frac{V_w v_i \cos \theta}{V_i} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (26)$$

где $(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} k_{pp} & k_{pe} & k_{ps} \\ k_{ep} & k_{ee} & k_{es} \\ k_{sp} & k_{se} & k_{ss} \end{pmatrix}$ – матрица коэффициентов переноса.

Умножая выражение (26) на обратную матрицу (\mathbf{k}) , получаем следующие условия для термодинамических величин на границе включения:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial r} \right|_{r=R-0} = \bar{k}_{sp} \frac{V_w v_i \cos \theta}{V_i}; \quad (27)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r=R-0} = \bar{k}_{ep} \frac{V_w v_i \cos \theta}{V_i}; \quad (28)$$

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=R-0} = \bar{k}_{sp} \frac{V_w v_i \cos \theta}{V_i}, \quad (29)$$

где \bar{k}_{pp} , \bar{k}_{ep} , \bar{k}_{sp} – элементы обратной матрицы (\mathbf{k}) , значения которых находятся по заданным элементам прямой матрицы (\mathbf{k}) согласно правилам матричной алгебры.

Для электрического потенциала на границе раздела лед–частица помимо соотношения (28) задается условие непрерывности электрического потенциала:

$$\phi|_{r=R-0} = \phi|_{r=R+0}. \quad (30)$$

Скорость движения льда v_i , входящая в граничные условия (23), (27)–(29), находится из условий механического равновесия частицы и локального фазового равновесия льда и воды в растворе [Колунин, Колунин, 2008а], которые дают выражение

$$\int_{S_R} \left(\frac{V_w}{V_i} p - \frac{\kappa T}{T_0 V_i} - \frac{\gamma_w}{V_i} c_s \right) \mathbf{n} dS = 0, \quad (31)$$

где S_R – поверхность, ограничивающая включение; \mathbf{n} – внешняя нормаль к элементу поверхности dS ; $T_0 = 273,15$ К.

Совокупность уравнений (19)–(23), (27)–(31) – граничные условия для задачи теплопереноса в ячейке, которая представляет собой систему уравнений (уравнения Лапласа): для температуры (1), электрического потенциала (17) и (18) в элементах ячейки E_1 и E_2 , а также для давления и концентрации (17) в элементе E_1 .

СКОРОСТЬ ДВИЖЕНИЯ ЛЬДА

Скорость движения льда относительно частицы определяется из соотношения (31). Для этого прежде всего нужно найти распределение температуры, давления жидкости и концентрации раствора в частице вблизи поверхности льда при некоторой скорости льда v_i . Решение этой задачи изложено ниже.

Привяжем систему координат к каркасу частицы. Как сказано ранее, k -коэффициенты приняты константами. Уравнения Лапласа (17) с граничными условиями (27)–(29) имеют аналитическое решение:

$$p(\mathbf{r}) = \frac{V_w v_i \bar{k}_{pp}}{V_i} z + p_m; \quad (32)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{V_w v_i \bar{k}_{ep}}{V_i} z + \phi_m; \quad (33)$$

$$c_s(\mathbf{r}) = \frac{V_w v_i \bar{k}_{sp}}{V_i} z + c_{sm}, \quad (34)$$

где p_m , ϕ_m , c_{sm} – некоторые постоянные.

Искомые зависимости давления жидкости p_R и концентрации раствора c_{sR} на поверхности включения следуют из (32) и (34) при $z = R \cos \theta$:

$$p_R(\theta) = \frac{V_w v_i \bar{k}_{pp}}{V_i} R \cos \theta + p_m; \quad (35)$$

$$c_{sR}(\theta) = \frac{V_w v_i \bar{k}_{sp}}{V_i} R \cos \theta + c_{sm}. \quad (36)$$

Задача теплопроводности приближенно решена ранее методом анизотропной проводимости [Колунин, 2005]. Температура на поверхности включения имеет следующий вид:

– бесконечная горизонтальная проводимость

$$T_R(\theta) = \begin{cases} -\frac{\kappa v_i}{V_i \Delta \lambda_{21}} R \cos \theta + \left(\frac{T_2 - T_1}{b} + \frac{\kappa v_i}{V_i \Delta \lambda_{21}} \right) \frac{R}{\beta + f_1(1-\beta)} \times \\ \times \frac{\ln|(1+\varepsilon_t \cos \theta)/(1-\varepsilon_t \cos \theta)| + T_m \text{ при } \Delta \lambda_{21} < 0,}{\ln|(1+\varepsilon_t)/(1-\varepsilon_t)|} \\ -\frac{\kappa v_i}{V_i \Delta \lambda_{21}} R \cos \theta + \left(\frac{T_2 - T_1}{b} + \frac{\kappa v_i}{V_i \Delta \lambda_{21}} \right) \frac{R}{\beta + f_1(1-\beta)} \times \\ \times \frac{\arctg(\varepsilon_t \cos \theta) + T_m \text{ при } \Delta \lambda_{21} > 0,}{\arctg \varepsilon_t} \end{cases} \quad (37)$$

где T_m – постоянная; $\beta = 2R/b$; $\Delta \lambda_{21} = \lambda_2 - \lambda_1$; $\varepsilon_t^2 = \frac{|\Delta \lambda_{21}| \pi R^2}{\lambda_2 S_a - \Delta \lambda_{21} \pi R^2}$; S_a – площадь основания ячейки;

$$f_1 = \begin{cases} \frac{2\varepsilon_t}{(1-\varepsilon_t^2) \ln|(1+\varepsilon_t)/(1-\varepsilon_t)|} \text{ при } \Delta \lambda_{21} < 0, \\ \frac{\varepsilon_t}{(1+\varepsilon_t^2) \arctg \varepsilon_t} \text{ при } \Delta \lambda_{21} > 0; \end{cases}$$

– нулевая горизонтальная проводимость

$$T_R(\theta) = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{R \cos \theta}{1 + \varepsilon_{t0} |\cos \theta|} \times \left(\frac{T_2 - T_1}{b} + \frac{\kappa (1 - \beta |\cos \theta|)}{V_i \lambda_2} v_i \right) + T_m, \quad (38)$$

где $\varepsilon_{t0} = \beta \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - 1 \right)$.

В силу радиальной симметрии функций (35)–(38) выражение (31) преобразуется к виду

$$\frac{V_w}{V_i} \Theta_0(p_R) - \frac{\kappa}{T_0 V_i} \Theta_0(T_R) + \frac{\gamma_w}{V_i} \Theta_0(c_{sR}) = 0, \quad (39)$$

где через Θ_0 обозначен линейный функционал:

$$\Theta_0(f) = \int_0^\pi f(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta. \quad (40)$$

Значение функционала Θ_0 от функций p_R и c_{sR} находится после подстановки (35), (36) в (40):

$$\Theta_0(p_R) = \frac{2V_w v_i \bar{k}_{pp} R}{3V_i}; \quad (41)$$

$$\Theta_0(c_{sR}) = \frac{2V_w v_i \bar{k}_{sp} R}{3V_i}. \quad (42)$$

Найдем скорость движения льда относительно частиц в двух ячейках с предельными горизонтальными теплопроводностями – бесконечной и нулевой.

Бесконечная горизонтальная проводимость.

В данном случае функция T_R представляется в виде (37), а значение функционала $\Theta_0(T_R)$ находится согласно (40):

$$\Theta_0(T_R) = f_t R \frac{T_2 - T_1}{b} - \left(\frac{2}{3} - f_t \right) \frac{\kappa R v_i}{V_i \Delta \lambda_{21}}. \quad (43)$$

Подстановка соотношений (41)–(43) в (39) и последующие алгебраические преобразования дают скорость движения льда

$$v_i = - \frac{\kappa}{T_0 V_i} \frac{f_t}{\text{den}_1} \frac{T_2 - T_1}{b}, \quad (44)$$

где

$$\text{den}_1 = - \left[\frac{2}{3} \left(\frac{V_w}{V_i} \right)^2 \bar{k}_{pp} + \left(\frac{\kappa}{V_i} \right)^2 \frac{(2/3 - f_t)}{T_0 \Delta \lambda_{21}} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_w V_w}{V_i^2} \bar{k}_{sp} \right];$$

$$f_t = \begin{cases} \frac{(1-f_1)}{[\beta+(1-\beta)f_1]} \frac{(\varepsilon_t^2-1)}{\varepsilon_t^2} & \text{при } \Delta \lambda_{21} < 0, \\ \frac{(1-f_1)}{[\beta+(1-\beta)f_1]} \frac{(\varepsilon_t^2+1)}{\varepsilon_t^2} & \text{при } \Delta \lambda_{21} > 0. \end{cases}$$

Нулевая горизонтальная проводимость.

Функционал Θ_0 от температуры получается после вычисления (40) при значении функции T_R , заданной выражением (38):

$$\Theta_0(T_R) = \frac{\lambda_2 R}{\lambda_1} \left[I_{3t} \frac{T_2 - T_1}{b} + (I_{3t} - \beta I_{4t}) \frac{\kappa v_i}{V_i \lambda_2} \right], \quad (45)$$

где

$$I_{3t} = \frac{1}{\varepsilon_{t0}} - \frac{2}{\varepsilon_{t0}^2} + \frac{2}{\varepsilon_{t0}^3} \ln(1 + \varepsilon_{t0});$$

$$I_{4t} = \frac{2}{3\varepsilon_{t0}} - \frac{1}{\varepsilon_{t0}^2} + \frac{2}{\varepsilon_{t0}^3} - \frac{2}{\varepsilon_{t0}^4} \ln(1 + \varepsilon_{t0}).$$

Подстановка соотношений (41), (42) и (45) в (39) позволяет найти скорость движения льда

$$v_i = - \frac{\kappa \lambda_2}{T_0 V_i \lambda_1} \frac{I_{3t}}{\text{den}_0} \frac{T_2 - T_1}{b}, \quad (46)$$

где

$$\text{den}_0 = - \left[\frac{2}{3} \left(\frac{V_w}{V_i} \right)^2 \bar{k}_{pp} + \left(\frac{\kappa}{V_i} \right)^2 \frac{(\beta I_{4t} - I_{3t})}{T_0 \lambda_1} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_w V_w}{V_i^2} \bar{k}_{sp} \right].$$

Скорость движения льда относительно частицы найдена и можно приступить к решению задачи электростатики во льду.

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ВО ЛЬДУ С ЧАСТИЦАМИ

Электрический потенциал во льду удовлетворяет уравнению Лапласа (18). На границах ячейки заданы условия (19)–(21). На поверхности включения значение потенциала Φ_R следует из формулы (33) при $z = R \cos \theta$:

$$\Phi_R = \frac{V_w v_i \bar{k}_{ep}}{V_i} R \cos \theta + \Phi_m. \quad (47)$$

Постоянная Φ_m , входящая в (47), должна быть согласована со значениями потенциалов на горизонтальных гранях ячейки. Задача электростатики в области E_2 решалась аналитически приближенным методом анизотропной проводимости (проницаемости) и численно методом контрольного объема. Распределение электрического потенциала на поверхности включения имеет тот же аналитический вид, что и полученный в статье [Колунин, Колунин, 2008a]. Последовательность решения задачи будет точно такой же, поэтому сразу приведем конечные формулы для потенциала термоэлектрополяризации двух ячеек с предельными значениями горизонтальной проницаемости льда:

– бесконечная

$$\Delta \Phi_1 = - \frac{\beta V_w \kappa f_t \bar{k}_{ep}}{V_i^2 T_0 \text{den}_1} \Delta T; \quad (48)$$

– нулевая

$$\Delta \Phi_0 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{V_w \kappa \alpha I_{3e} I_{3t} \bar{k}_{ep}}{V_i^2 T_0 I_\varepsilon \text{den}_0} \Delta T, \quad (49)$$

где $\alpha = \pi R^2 / S_a$; $I_{3e} = 1 + 2/\beta + 2 \ln(1 - \beta) / \beta^2$;

$$I_\varepsilon = 1 - \alpha - 2\alpha [\beta + \ln(1 - \beta)] / \beta^2.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящем разделе представлены результаты расчета потенциала термоэлектрополяризации. Величина потенциала найдена аналитическим и численным методами. Аналитический метод дает границы области, в пределах которой находятся значения потенциала поляризации ячейки, элементы которой обладают изотропными свойствами

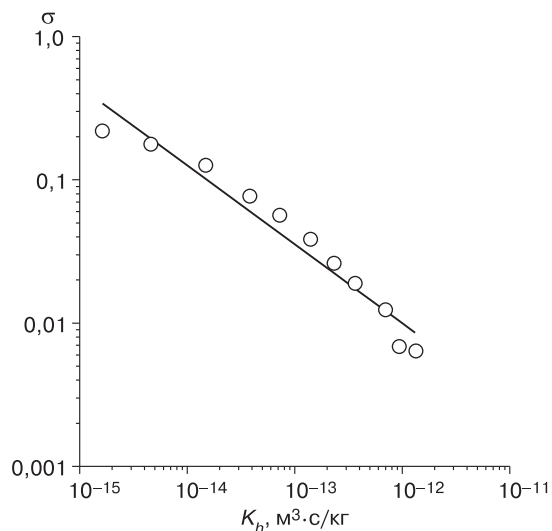


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения (σ) от коэффициента гидропроводности для каолиновой глины (K_h):

точки – экспериментальные данные [Olsen, 1972]; линия – аппроксимация.

ми. Во всех расчетах ячейка имеет форму куба. Частица насыщена раствором NaCl, который предполагается идеальным. В этом случае $\nu_1 = \nu_2 = 1$ и $\gamma_w = -(\nu_1 + \nu_2)R_g T V_w$. Коэффициенты теплопроводности элементов ячейки: $\lambda_1 = 1,54$ Вт/(м·К), $\lambda_2 = 2,2$ Вт/(м·К), $\lambda_1 < \lambda_2$. Коэффициенты диффузии ионов: $D_{Na} = 4 \cdot 10^{-10}$ м²/с, $D_{Cl} = 6 \cdot 10^{-10}$ м²/с.

Коэффициенты K_h , K_{os} , K_e не являются независимыми, между ними существует определенная

корреляция. Например, для монодисперсных грунтов при $K_h > 10^{-6}$ м³·с/кг коэффициент K_e практически равен нулю, с уменьшением гидропроводности грунта коэффициент K_e возрастает, достигает максимума и при дальнейшем уменьшении гидропроводности грунта стремится к нулю [Сергеев и др., 1971]. Для каолиновой глины в области малых значений K_h зависимость $K_e(K_h)$, построенная по данным работы [Olsen, 1972], с приемлемой точностью представляется следующей функцией [Колунин, Колунин, 2008б]:

$$K_e = \kappa_{eh} \sqrt{K_h}, \quad (50)$$

где $\kappa_{eh} = 0,01$ (кг·м)^{1/2}/(В·с^{3/2}).

Относительно коэффициента K_{os} следует отметить, что в экспериментах чаще всего получают коэффициент полупроницаемости (отражения) σ , который по определению [Olsen, 1969; Keijzer, Loch, 2001; Malusis et al., 2001] равен

$$\sigma = \frac{\Delta p}{\Delta \pi} \Big|_{j_v=j_e=0}, \quad (51)$$

где $\Delta \pi = (\nu_1 + \nu_2)R_g T \Delta c_s$. Для идеальных полупроницаемых мембран $\sigma = 1$, а величина осмотического давления равна $\Delta \pi$.

Значения коэффициента полупроницаемости σ для каолиновой глины различной гидропроводности, найденные по экспериментальным данным [Olsen, 1972], приведены на рис. 3. Экспериментальные точки аппроксимируются следующей формулой:

$$\sigma = 10^{-8,6} K_h^{-0,55},$$

где величина коэффициента гидропроводности K_h выражена в единицах системы СИ [м³·с/кг].

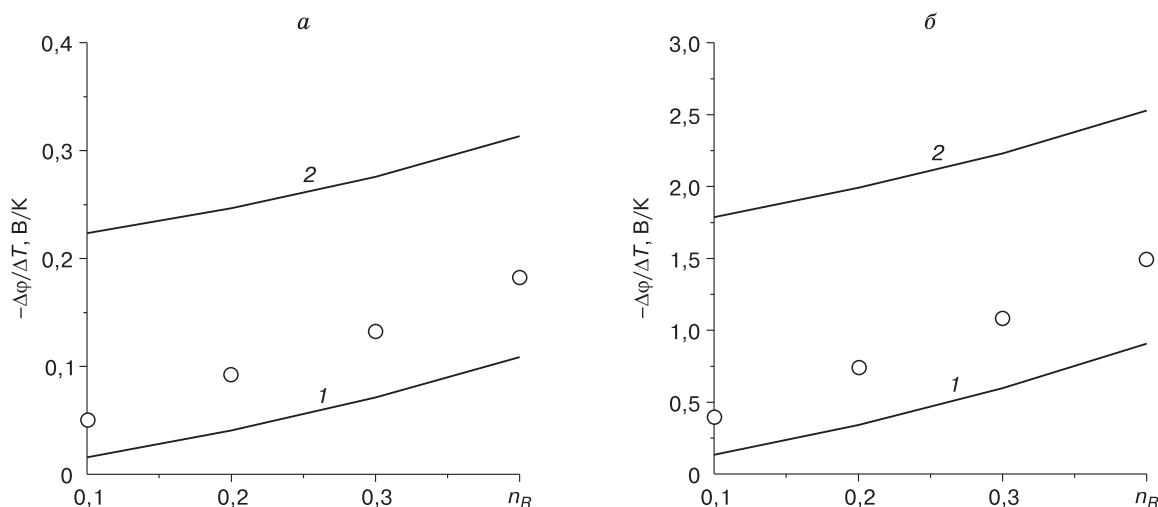


Рис. 4. Зависимость величины термоэлектрополяризации ($\Delta \phi / \Delta T$) льда с пористыми частицами от объемной доли (n_R) частиц с различными осмотическими и электроосмотическими свойствами:

$a - K_e = K_{os} = 0$; $b - K_e, K_{os}$ определены по формулам (50), (52); $K_h = 10^{-13}$ м³·с/кг, $c_{s0} = 0,0001$ моль/л. Линии – результат аналитического решения для ячейки с различной горизонтальной проводимостью: 1 – нулевая, 2 – бесконечная; точки – результат численного решения.

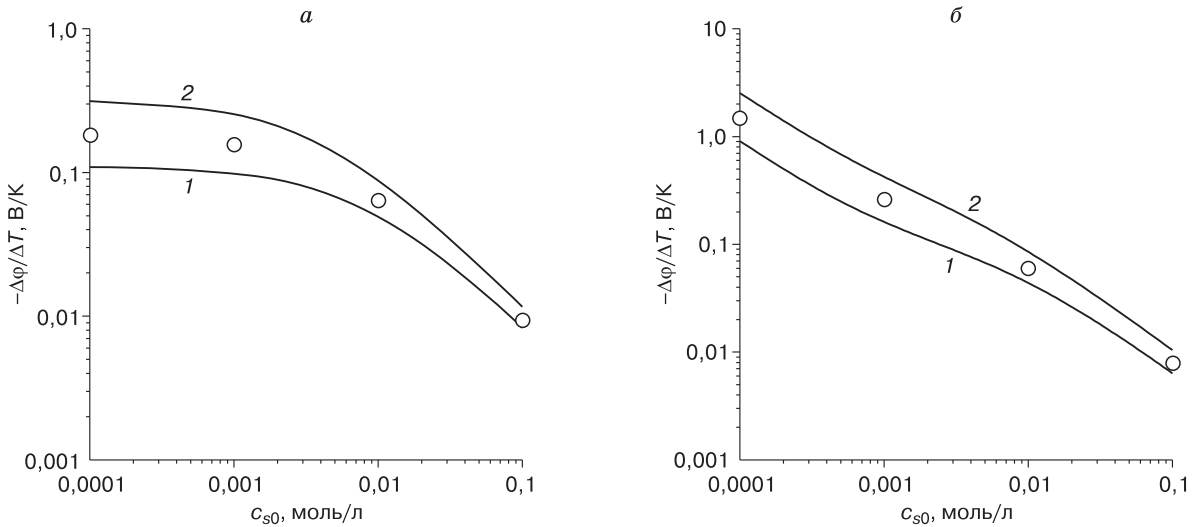


Рис. 5. Зависимость величины термоэлектрополяризации ($\Delta\phi/\Delta T$) льда с пористыми частицами от средней концентрации (c_{s0}) раствора NaCl в частицах с различными осмотическими и электроосмотическими свойствами:

$a - K_e = K_{os} = 0$; $b - K_e, K_{os}$ определены по формулам (50), (52); $K_h = 10^{-13} \text{ м}^3 \cdot \text{с}/\text{кг}$, $n_R = 0,4$. Остальные обозн. см. на рис. 4.

Выразим коэффициент K_{os} через измеряемые величины, используя уравнения (2) и (3) при $\mathbf{j}_V = \mathbf{j}_e = 0$:

$$k_{pp}\nabla p + k_{pe}\nabla\phi + k_{ps}\nabla c_s = 0,$$

$$k_{ep}\nabla p + k_{ee}\nabla\phi + k_{es}\nabla c_s = 0.$$

Исключая из данной системы уравнений величину $\nabla\phi$, а затем воспользовавшись явным ви-

дом k -коэффициентов (12), (13) и соотношением (51), найдем выражение для K_{os} :

$$K_{os} = \frac{c_s \sigma (v_1 + v_2) R_g T k_u K_h - k_D K_e}{c_s k_u + K_e^2 / K_h}. \quad (52)$$

Результаты вычислений, представленные в настоящей работе, получены при фиксированном значении $\sigma = 0,05$.

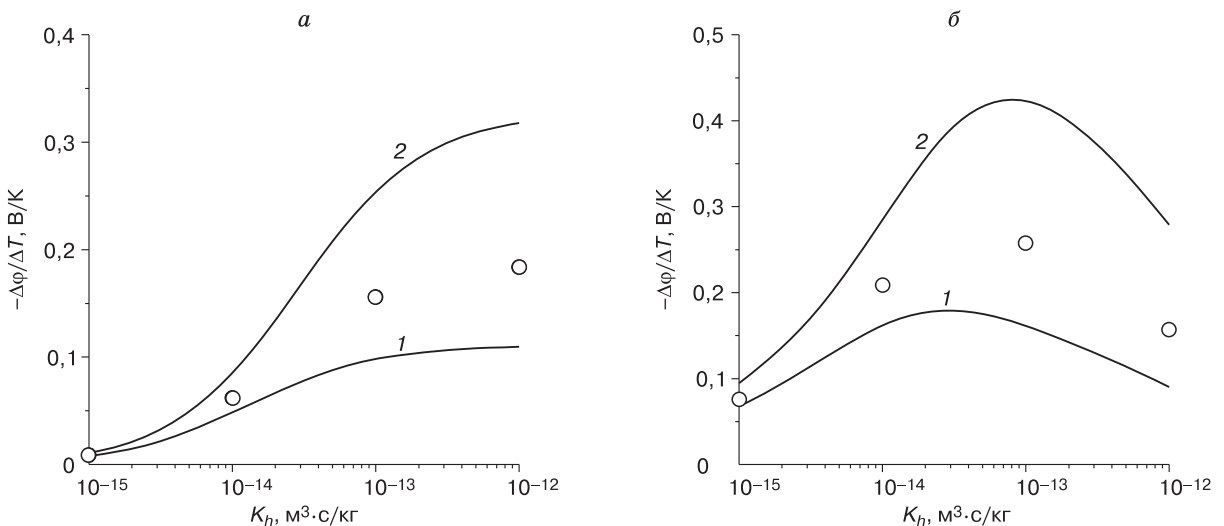


Рис. 6. Зависимость величины термоэлектрополяризации ($\Delta\phi/\Delta T$) льда с пористыми частицами от их коэффициента гидропроводности (K_h) для частиц с различными осмотическими и электроосмотическими свойствами:

$a - K_e = K_{os} = 0$; $b - K_e, K_{os}$ определены по формулам (50), (52); $c_{s0} = 0,001 \text{ моль/л}$, $n_R = 0,4$. Остальные обозн. см. на рис. 4.

Потенциал термоэлектрополяризации льда возрастает с увеличением доли пористых частиц во льду (рис. 4). Характер зависимости практически не зависит от осмотических и электроосмотических свойств частиц. Однако величина потенциала возрастает почти на порядок, когда коэффициенты осмоса K_{os} и электроосмоса K_e изменяются от нулевых до реальных значений, характерных для каолиновой глины.

Сравнивая графики на рис. 5 с аналогичными результатами, представленными в работе [Колунин, Колунин, 2008а], отметим, что осмотические и электроосмотические свойства частиц оказывают существенное влияние на характер зависимости и величину потенциала термоэлектрополяризации в области малых концентраций раствора ($c_{s0} < 0,001$ моль/л). Однако в обоих случаях увеличение концентрации приводит к монотонному ослаблению термоэлектрополяризационного эффекта.

Рисунок 6 иллюстрирует влияние гидропроводности частиц на величину термоэлектрополяризации. В отличие от системы, рассмотренной в работе [Колунин, Колунин, 2008а], эта зависимость носит немонотонный характер, а абсолютная величина потенциала достигает максимума в диапазоне значений коэффициента гидропроводности 10^{-14} – 10^{-13} м³·с/кг.

ВЫВОДЫ

Рассмотренная модельная среда – пример системы с парными фазовыми переходами. Основное ее свойство – движение льда относительно минеральной составляющей усиливает перекрестные эффекты.

Бипористая среда с включениями льда [Колунин, 2004] является другим представителем этого класса систем. Она имеет большее практическое значение, но более сложна для изучения.

Любая современная модель криогенного текстуробразования включает в качестве элемента промерзающую зону – переходный слой между талым и мерзлым грунтами, который содержит лед и достаточное количество незамерзшей воды. Свойства промерзающей зоны во многом определяют характер теплообменных процессов в грунтовой системе при формировании криогенных текстур [Горелик, Колунин, 2002].

Теоретический подход, развитый в настоящей и предыдущей работах, применяется для исследования теплообменных и электрических свойств подобного рода систем [Колунин, Колунин, 2008б].

Экспериментальные исследования особенностей теплообмена через ячейку бипористой среды, содержащую включения льда, проводятся в лаборатории Института криосферы Земли СО РАН. Результаты первых опытов представле-

ны в печати и показывают качественное согласие с теоретическими расчетами [Колунин и др., 2008].

Настоящая работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект 16.4.2) и интеграционного проекта СО РАН № 122.

Литература

- Бэр Я., Заславски Д., Ирмей С.** Основы фильтрации воды. М., Мир, 1971, 452 с.
- Горелик Я.Б., Колунин В.С.** Физика и моделирование криогенных процессов в литосфере. Новосибирск, Изд-во СО РАН, фил. "Гео", 2002, 318 с.
- Колунин В.С.** Теплообмен в пористой среде с ледяными включениями // Криосфера Земли, 2004, т. VIII, № 4, с. 45–53.
- Колунин В.С.** Теплопроводность льда с пористыми частицами // Криосфера Земли, 2005, т. IX, № 4, с. 34–41.
- Колунин В.С., Колунин А.В.** Термоэлектрополяризация льда с пористыми частицами. I. Диффузионный механизм // Криосфера Земли, 2008а, т. XII, № 3, с. 41–49.
- Колунин В.С., Колунин А.В.** Теплообменные свойства бипористых материалов, содержащих лед / ИКЗ СО РАН. Тюмень, 2008б, 61 с. Деп. в ВИНТИ 05.08.2008, № 664-В2008.
- Колунин В.С., Колунин А.В., Писарев А.Д.** Бипористая среда как модель мерзлого грунта // Криогенные ресурсы полярных и горных регионов. Состояние и перспективы инженерного мерзлотоведения: Материалы междунар. конф. Тюмень, 2008, с. 402–403.
- Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зянгиоров Р.С. и др.** Грунтоведение. М., Изд-во Моск. ун-та, 1971, 596 с.
- Цытович Н.А.** Механика мерзлых грунтов. М., Высш. шк., 1973, 448 с.
- Эткинс П.** Физическая химия. Т. 2. М., Мир, 1980, 584 с.
- Christenson H.G.** Confinement effects on freezing and melting // J. Phys. Condens. Matter, 2001, vol. 13, p. 95–133.
- Keijzer J.S., Loch J.P.G.** Chemical osmosis in compacted dredging sludge // Soil Sci. Soc. Amer. J., 2001, vol. 65, p. 1045–1055.
- Malusis M.A., Shackelford C.D., Olsen H.W.** A laboratory apparatus to measure chemico-osmotic efficiency coefficients for clay soils // Geotech. Testing J., 2001, vol. 24, No. 3, p. 229–242.
- Olsen H.W.** Simultaneous fluxes of liquid and charge in saturated kaolinite // Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1969, vol. 33, p. 338–344.
- Olsen H.W.** Liquid movement through kaolinite under hydraulic, electric, and osmotic gradients // Bull. Amer. Assoc. Petrol., 1972, vol. 56, No. 10, p. 2022–2028.
- Shackelford C.D.** Laboratory diffusion testing for waste disposal. A review // J. Contaminant Hydrol., 1991, vol. 7, No. 3, p. 177–217.
- Yeung A.T.** Coupled flow equations for water, electricity and ionic contaminants through clayey soils under hydraulic, electrical and chemical gradients // J. Non-Equilibrium Thermodynam., 1990, vol. 15, No. 3, p. 247–267.

Поступила в редакцию
15 марта 2009 г.