

И.М. Панченко, М.С. Панченко, А.Л. Панасюк, Н.В. Полищук, А.С. Мосиевич

## **ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ПЕРЕНОСА ТЕПЛА ВО ВЛАЖНОМ МИКРОПОРИСТОМ ТЕЛЕ**

*Ровенский государственный гуманитарный университет,  
ул. Бендеры, 12, г. Ровно, UA 33028, Украина*

Тепло- и влагообмен пористых материалов с окружающей средой в большинстве своем происходит под влиянием статических и переменных электрических и магнитных полей природного и промышленного происхождения. В частности, омагничивание водных систем при различных температурах имеет широкое техническое применение [1]. Наличие в радиоэлектронной аппаратуре и электротехнических установках магнитных полей (МП) высокой напряженности  $H$ , возрастающие требования к поддержке необходимых тепловых и влажностных режимов в них обуславливают расширение и углубление исследований влаго- и теплообмена в МП [2]. В качестве как активных, так и пассивных, а также конструкционных элементов в упомянутой аппаратуре и установках широко используются разнообразные органические и неорганические полимерные материалы. Поэтому возникает необходимость исследования влияния внешнего МП на теплофизические процессы в таких материалах. В качестве типичного синтетического неорганического полимерного материала может выступать промышленный адсорбент – силикагель, который используется в разнообразной аппаратуре как осушитель воздуха в ее рабочем объеме. По ряду параметров, в частности, по глобулярной структуре, форме, размере и распределении микро- и макропор силикагель достаточно близок ко многим синтетическим органическим полимерным материалам. Вместе с тем это типичное капиллярно-пористое тело (КПТ), в котором возможны различные формы связи и состояний удерживаемой влаги [3].

Во влажном КПТ вместе с переносом энергии в виде тепла по твердому скелету происходит перенос его и за счет движения неравномерно нагретой влаги по микро- и макропорам, на которое влияет присутствие электрических или магнитных полей [4]. Воздействие электрического поля на теплоперенос в зависимости от влагосодержания силикагеля КСМ-5 исследовано в [5], откуда следует, что теплоперенос во влажном теле, на которое наложено внешнее электрическое поле, должен рассматриваться в неразрывной связи с массопереносом. По-видимому, и влияние на теплоперенос во влажном пористом теле внешнего МП как составной части общего электромагнитного поля аналогично электрическому полю, поскольку неоднородное магнитное поле (НМП) также вызывает перенос влаги по системе взаимосвязанных пор [6]. Следовательно, задача определения термических коэффициентов влажных тел в условиях действия внешних МП приобретает важное значение. Рассмотрим возможные физические механизмы явления теплопереноса во влажных КПТ в НМП.

При наличии тепло- и массопереноса во влажном теле основной закон теплопроводности имеет вид [7]

$$j_T = -\lambda \nabla T + \sum_i h_i j_i, \quad (1)$$

где  $j_T$  – плотность теплового потока;  $\lambda$  – истинный коэффициент теплопроводности твердого скелета пористого тела;  $\Delta T$  – градиент температуры;  $j_i$  – поток влаги в виде пара, жидкости или иных субстанций;  $h_i$  – удельное теплосодержание того или иного потока внутри тела. Разумеется, что определенный экспериментально коэффициент теплопроводности влажного тела согласно формуле

$$\lambda_{\text{эф}} = \frac{j_T}{\nabla T}, \quad (2)$$

дает не истинный, а эффективный коэффициент теплопроводности  $\lambda_{эф}$ . В случае аддитивности он должен задаваться выражением

$$\lambda_{эф} = \lambda + \lambda_{л} + \lambda_{к} + \lambda_{пв} + \lambda_{п} + \lambda_{ж}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  – коэффициент молекулярной (атомной) теплопроводности твердого скелета пористого тела (истинный);  $\lambda_{л}$  – коэффициент лучистой теплопроводности между стенками пор;  $\lambda_{к}$  – коэффициент конвективной теплопроводности газовой среды в порах;  $\lambda_{пв}$ ,  $\lambda_{п}$ ,  $\lambda_{ж}$  – соответственно коэффициенты теплопроводности через внутриводный воздух, пар и влагу в виде жидкости (адсорбционные, смачивающие пленки, капиллярная влага).

Если диаметры пор меньше  $5 \cdot 10^{-5}$  м, конвективным и лучистым теплообменом при перепаде температуры между стенками пор  $\Delta T \approx 10$  К практически можно пренебречь [4, 7]. Таким образом, в микропорах при обычных перепадах температуры передача тепла конвекцией и излучением незначительная в сравнении с истинной теплопроводностью. Механизм переноса тепла через газовую среду в них обеспечивается молекулярным (кнудсеновским) течением. Но концентрация молекул воздуха в водяном паре в увлажненных микрокапиллярах имеет малую величину в сравнении с количеством молекул воды в единице объема пленки адсорбционно связанной влаги. Их отношение составляет примерно  $10^{-5}$  [4, 7]. Следовательно, передача тепла в микрокапиллярах влажных КПП в основном происходит путем молекулярной (атомной) теплопроводности через скелет тела и внутриводное связанное вещество – жидкость в виде полимолекулярных пленок и столбиков капиллярно удерживаемой влаги. Но в макрокапиллярах неполностью обводненных КПП концентрация молекул воздуха и водяного пара, которые находятся в динамическом равновесии со смачивающими объемными пленками воды и менисками влаги капиллярного состояния, уже значительная. Поэтому присутствие парогазовой фазы в макрокапиллярах должно заметно влиять на теплоперенос.

Существует немало работ, например [4, 7–10], посвященных исследованию зависимости коэффициента теплопроводности от влагосодержания при данной пористости дисперсных и полимерных тел. Во всех работах отмечено, что  $\lambda_{эф}$  в основном значительно увеличивается при уменьшении коэффициента пористости указанных тел и возрастании их влагосодержания при заданной пористости. Это обусловлено тем, что в единице объема в первом случае увеличивается масса сухого скелета, а следовательно, возрастает истинная теплопроводность тела, а во втором – воздух замещается влагой, которая имеет значительно большую теплопроводность.

В НМП перенос влаги обусловлен действием не только сил диффузии ( $\nabla U$ ), термодиффузии ( $\nabla T$ ), но и действием движущей термодинамической силы, вызванной НМП ( $\nabla H$ ). В общем случае поток влаги во влагонасыщенном теле будет в соответствии с термодинамикой линейных необратимых процессов определяться соотношением

$$J_i = -\lambda_m \nabla U - \lambda_T \nabla T - \lambda_m \nabla H. \quad (4)$$

где  $J_i$  – поток влаги;  $\lambda_m$  – коэффициент влагопроводности;  $\nabla U$  – градиент влагосодержания;  $\lambda_{тд}$  – коэффициент термодиффузионной влагопроводности;  $\nabla T$  – градиент температуры;  $\lambda_m$  – коэффициент магнитовлагопроводности,  $\nabla H$  – градиент напряженности магнитного поля, термоградиентный коэффициент теплопроводности  $\lambda_{т}$ .

Таким образом, с учетом (1) и (2) на величину  $\lambda_{эф}$  влажного пористого тела заметным образом должны оказывать влияние градиенты влагосодержания  $U$ , температуры  $T$ , напряженности  $H$ . Поэтому в выражение (3) в случае действия во влажном пористом теле НМП дополнительно должны входить термоградиентный коэффициент теплопроводности  $\lambda_{т}$ , обусловленный термодиффузией влаги, коэффициент магнитовлагодиффузионной теплопроводности  $\lambda_{мвт}$ . Тогда при условии аддитивности величина  $\lambda_{эф}$  при наложении на влажное пористое тело НМП будет определяться выражением

$$\lambda_{эф} = \lambda + \lambda_{л} + \lambda_{к} + \lambda_{пв} + \lambda_{п} + \lambda_{ж} + \lambda_{т} + \lambda_{мвт}. \quad (5)$$

При неполном влагонасыщении пористого тела (влагосодержание меньше максимального гигроскопического) на влагоперенос в постоянном, а тем более в переменном невысокой частоты МП в основном влияет НМП. Это влияние распространяется на отдельные молекулы водяного пара, атомы и молекулы воздуха, дискретные пленки воды на поверхности микро- и макрокапилляров и столбики объемного конденсата в микрокапиллярах или воды капиллярного состояния в макрокапиллярах. В первом случае скорость перемещения молекул пропорциональна  $\nabla H$ , а в остальных –  $\nabla(H^2)$ .

Как известно, в НМП на отдельную молекулу с магнитным моментом  $p_m$  действует сила

$$f = p_m \mu_0 \mu \nabla H. \quad (6)$$

Соответственно сила, которая действует на единицу объема магнетика со статической магнитной проницаемостью  $\mu$ , равна

$$F_m = 0,5 \mu_0 (\mu - 1) \nabla (H^2). \quad (7)$$

где  $\mu_0$  – магнитная постоянная.

Заметим, что для парамагнетиков  $(\mu - 1) > 0$ , а для диамагнетиков, в частности, воды  $(\mu - 1) < 0$ . Последняя выталкивается с области наиболее высоких значений НМП. Под действием силы (6) молекулы воды приобретают скорость, направленную в сторону меньших значений  $H$

$$U = Df_m / kT, \quad (8)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии молекул воды,  $k$  – постоянная Больцмана, а под влиянием силы (7) единица объема воды выталкивается из МП со скоростью

$$V = \frac{r^2 0,5 \mu_0 (\mu - 1) \nabla H}{8\eta}. \quad (9)$$

где  $r$  – радиус капилляра;  $\eta$  – вязкость воды.

В результате, как отдельные молекулы воды, которые находятся в КПП, так и вода в жидком состоянии, приходят в направленное движение и создают потоки воды в паровой и жидкой фазах. Аналогичное движение за полем будут выполнять парамагнитные атомы и молекулы воздуха, а против градиента НМП – его диамагнитные атомы и молекулы.

В случае адсорбции пара полубесконечным пористым телом при наличии неоднородного электрического или магнитного поля, когда переносом массы в незаполненном мономолекулярном слое можно пренебречь в сравнении с диффузионным переносом в порах в фазе пара, поток влаги равен [6]

$$j(t) = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} + UC_0 = UC_0 \left[ 1 - 0,5 \operatorname{erfc} \left( \frac{U\sqrt{t}}{2\sqrt{D}} \right) \right] + C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \exp \left( -\frac{U^2 t}{4D} \right). \quad (10)$$

где  $t$  – время,  $x$  – координата,  $C$  – концентрация пара в порах тела. Если  $U=0$ , то получим выражение для потока пара в объеме пор при обычной диффузии

$$j_v(t) = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (11)$$

При  $t \rightarrow \infty$   $j(t) \rightarrow UC_0$ , где  $C_0$  – концентрация пара на внешней границе пористого тела ( $x = 0$ ). При  $t \rightarrow 0$   $j(t) \rightarrow j_v(t)$ . Следовательно, влияние потока, вызванного действием неоднородного поля (при  $U > 0$ ), нарастает со спадом градиента концентрации, то есть при возрастании  $t$ . В пределе при  $t \rightarrow \infty$  отношение  $j(t) / j_v(t) \cong U(\pi t/D)^{0,5}$  стремится к бесконечности.

При  $U < 0$ , когда поле осуществляет тормозящее действие, возможна остановка перераспределения массы и установления стационарного состояния, при котором  $j(t) = 0$ . В этом случае в любом сечении пористого тела

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} - UC = 0. \quad (12)$$

Отсюда следует, что при  $U = \text{const}$  ( $\nabla H = \text{const}$ )

$$C = C_0 \exp(-Ux/D). \quad (13)$$

Как видно из уравнения (13), концентрация пара спадает по экспоненте. Несмотря на то, что в окружающей среде поддерживается  $C_0 > 0$ , пар не может заполнить все пористое тело ( $C \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \infty$ ) и проникает только в его поверхностные слои.

При  $U > 0$ , когда поле усиливает поток массы в объеме пористого тела, также возможно установление стационарного состояния. Концентрация пара  $C$  в направлении оси  $x$  в этом случае экспоненциально возрастает

$$C = C_0 \exp(Ux/D). \quad (14)$$

При этом  $C$  может стать большим, чем  $C_*$ , где  $C_*$  – концентрация пара в порах, при которой начинается полимолекулярная адсорбция пара. Тогда начнется полимолекулярная адсорбция, при которой нужно находить решение уравнения

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial C}{\partial x} - UC - j(a) \right]. \quad (15)$$

где  $a$  – количество адсорбированного вещества.

Это уравнение кинетики сорбции с дополнительными членами, которые учитывают конвективный перенос  $UC$  и поверхностный поток  $j(a)$  адсорбированного вещества. Соотношение между локальными значениями количества адсорбированного вещества  $a(x, t)$  и концентрацией пара  $C(x, t)$  определяется изотермой адсорбции

$$a = F(C). \quad (16)$$

Предполагается, что в каждой точке порового пространства успевает устанавливаться адсорбционное равновесие между паром и адсорбатом. Для упрощения решения уравнения (15) можно пока что пренебречь влиянием адсорбции. Тогда возрастание значений  $C$  будет ограничено капиллярной конденсацией, которая начнется при достижении  $C = C_k$ . Из уравнения Кельвина можно определить

$$C_k = C_s \exp(-2\sigma v_m / rRT); \quad C = Mp_s / RT, \quad (17)$$

где  $C_s$  – концентрация пара, которая соответствует давлению насыщенного пара жидкости  $p_s$  при данной температуре  $T$ .

В стационарном состоянии поры будут заполнены на участке  $x > x_k$  капиллярным конденсатом, а на участке  $x_k > x > 0$  – паром, концентрация которого экспоненциально спадает от  $C = C_k$  при  $x = x_k$  к  $C = C_0$  при  $x = 0$ . Величина  $x_k$  легко определяется из уравнения (14)

$$x_k = \frac{D}{U} \ln \frac{C_k}{C_0}. \quad (18)$$

Таким образом, для полубесконечного тела или же тела ограниченных размеров, но с тупиковыми порами, неоднородное в направлении  $x$  поле может нарушать равновесие тела с окружающей средой, препятствуя вхождению в него вещества, или, наоборот, содействуя поглощению им вещества в избыточном количестве. Как было показано выше, неоднородное поле может вызывать даже конденсацию (после некоторого пересыщения) пара в порах даже при  $C_0 < C_k$  в окружающей тело среде.

Ситуация меняется, если пористое тело имеет ограниченные размеры или пронизано сквозными порами. Как показано в [6], неоднородное поле не влияет на конечное состояние такой системы. При  $C_0 < C_*$ , когда адсорбция не учитывается и при  $t \rightarrow \infty$  в порах устанавливается давление, равное давлению пара в окружающей среде. Отличие состоит лишь в том, что при отсутствии поля пар в порах неподвижный, а при наличии поля пар в каждой поре движется со скоростью конвективного потока

$$J_{t \rightarrow \infty} = UC_0. \quad (19)$$

Следовательно, конечное состояние системы (равновесное – без поля, стационарное – при наличии поля) устанавливается значительно быстрее, когда пористое тело находится в неоднородном поле.

Эти выводы полностью согласуются с экспериментальными результатами. Ни неоднородные доразрядные электрические поля, ни МП высокой напряженности и неоднородности не изменяли

равновесия системы адсорбат – адсорбент, но они были достаточными для того, чтобы заметным образом изменять кинетику адсорбции или десорбции [6, 11, 12]. Дополнительный учет (кроме потока пара) адсорбции и поверхностного течения (особенно необходимо в случае тонкопористых тел, таких, например, как силикагели) не изменяет содержания полученных выводов. Точные решения уравнения (15) для пористых тел связаны со значительными математическими трудностями, обусловленными сложностью геометрии порового пространства. Для более простой системы, которая, тем не менее, моделирует влияние поверхностного переноса (капилляр, стенки которого покрыты полимолекулярной пленкой жидкости), получаем для потока при  $t \rightarrow \infty$  в стационарном состоянии системы

$$j_{t \rightarrow \infty} = UC_0 + \frac{2\rho h_0^3 P}{3\eta r}, \quad (20)$$

где  $h_0$  – толщина полимолекулярной пленки и  $P$  – сила, которая действует на единицу объема жидкости, величина которой определяется уравнением (7). Уравнение (20) отличается от (19) присутствием дополнительного члена, учитывающего поток в жидкой фазе.

Подставляя в уравнение (20) значение  $U$  и  $P$  для НМП, получим

$$j_{t \rightarrow \infty} = \left[ \frac{DC_0 P_m \mu_0 \mu}{kT} + \frac{2\rho h_0^3 \mu_0 (\mu - 1)}{3\eta r} H \right] \nabla H. \quad (21)$$

Как видно из последнего уравнения, поток  $j_{t \rightarrow \infty}$  пропорционален  $\nabla H$ . Тем не менее, поскольку поток в фазе жидкости зависит также и от  $H$ , в тонких порах и в случае больших  $h_0$  величина потока становится существенно зависящей уже не только от  $\nabla H$ , но и от  $H$ . Необходимо заметить, что в случае больших относительных влажностей воздуха ( $C_0 \gg C^*$  или  $\phi \rightarrow 1$ ) в микропорах силикагеля образуются столбики капиллярного конденсата, на которые в НМП действует сила (7) и в результате создается дополнительный поток жидкости в каждом микрокапилляре [13]

$$j_k = \frac{\rho r^2}{8\eta} \left[ \mu_0 (\mu - 1) H \nabla H - \frac{2\sigma}{Lr} (1 - \cos \theta_R) \right], \quad (22)$$

где  $\mu$  – магнитная проницаемость жидкости;  $\eta$ ,  $\sigma$  – соответственно вязкость и коэффициент поверхностного натяжения жидкости;  $L$  – длина столбика капиллярного конденсата;  $\theta_R$  – краевой угол смачивания.

Таким образом, под влиянием НМП в каждом микрокапилляре неполностью увлажненного КПТ ( $0 < \phi \leq 1$ ) возникают потоки (21) и (22) в паровой и жидкостной фазах. Аналогичные, но более мощные потоки появляются и в каждом макрокапилляре в неполностью обводненном ( $\phi = 1$ ) КПТ. Это потоки, которые существуют в толстых смачивающих пленках, покрывающих стенки макрокапилляров и в парогазовой фазе свободного объема порового пространства, а также вследствие движения столбиков воды, которые возникают в ее капиллярном состоянии. Согласно принципу Ле – Шателье – Брауна появляются и противоположно направленные потоки, которые стремятся скомпенсировать вышеупомянутые пондеромоторные потоки. В результате у взаимосвязанных микро- и макрокапиллярах при достаточно больших линейных размерах КПТ (модель неограниченного тела) или в теле ограниченных размеров с несквозными порами или когда поры сквозные, но КПТ находится в закрытой насыщенной паровоздушной среде, возникают циркуляционные потоки, которые согласно уравнениям (1) и (2) могут влиять на теплопроводность влажного пористого тела, помещенного во внешнее НМП.

В [4, 14] приведены кривые кинетики впитывания элементарными капиллярами дистиллированной воды в постоянном МП, откуда видно, что присутствие МП значительно ускоряет капиллярное всасывание. Авторы объясняют этот экспериментальный факт уменьшением вязкости дистиллированной воды в 1,5 раза в сравнительно слабом НМП. Но высота капиллярного подъема, которая определяется формулой Жюрена, не зависит от наличия МП. В [1] отмечается, что магнитно обработанная вода хуже смачивает твердые поверхности, что уже давно используется, в частности, для интенсификации флотационных процессов. Это факт удостоверяет изменения величин  $\sigma$  и  $\theta$  в МП. В [4, 15, 16] приведены данные, которые свидетельствуют, что НМП еще более существенно влияет на кинетику впитывания воды КПТ и коагуляцию дисперсных частиц, перемещающихся в магнитном поле. Это объясня-

ется тем, что влажные КПТ являются поляризационно-релаксационными системами, в которых приложенные напряженности электрического и магнитного полей распространяются не мгновенно, а с некоторыми скоростями, которые характеризуются периодами релаксации. Действительно, влажный материал является гетерогенной средой, состоящей из твердого скелета и связанного вещества в различных фазовых состояниях. В таких телах имеют место все виды поляризации. Причем время релаксации магнитной поляризации во влажном КПТ на много порядков может превосходить время электрической поляризации, составляя секунды, а то и минуты [4]. Разумеется, что это явление значительно влияет на кинетику процессов взаимосвязанных влаго– теплопереноса в КПТ. Их поведение описывается термодинамикой необратимых процессов.

В соответствии с уравнением Гиббса градиент химического потенциала  $\nabla\mu_k$   $k$ -го компонента неоднородно поляризованной среды может быть определен в виде

$$\nabla\mu_k = -S_k \nabla T + V_k \nabla p - \mu_0 (\mu - 1) H \nabla H + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_k}{\partial \rho_{i0}} \nabla \rho_{i0}, \quad (23)$$

где  $S_k$  – энтропия  $k$ -го компонента;  $V_k$  – объем  $k$ -го компонента;  $\rho_{i0}$  – относительная плотность пара.

Согласно выражению (23) градиент химического потенциала (движущая сила диффузии)  $k$ -го компонента зависит от напряженности МП и градиента напряженности МП. Поскольку  $\nabla\mu_k$  всегда является движущей силой массопереноса, то в НМП парамагнитные компоненты движутся по полю, а диамагнитные – против поля, перенося с собой массу и энергию [2].

Если во влажном теле присутствует способный к движению только один компонент – дистиллированная вода и градиент давления  $p$  отсутствует, но существуют градиенты  $U$ ,  $T$  и  $H$ , то в соответствии с уравнением Онзагера [15] общий поток влаги (4) переписывается в виде

$$j_m = -a_m \rho_0 \nabla U - a_m^T \rho_0 \delta \nabla T - a_m^m \rho_0 P_m \nabla H, \quad (24)$$

где  $P_m$  – вектор магнитной поляризации образца;  $a_m$  и  $a_m^m$  – коэффициенты диффузии и магнитодиффузии влаги, величины которых зависят от влагосодержания, температуры, пористости и физико-химической природы влажных тел [4];  $\rho_0$  – плотность сухого скелета КПТ;  $\delta$  – термоградиентный коэффициент переноса влаги под влиянием градиента температуры.

Таким образом, в НМП перенос влаги, обусловлен не только действием сил диффузии ( $\nabla U$ ), термодиффузии ( $\nabla T$ ), но и действием термодинамической силы  $X_m = P_m \nabla H$ . Поток влаги, обусловленный действием последней силы, можно назвать магнитодиффузией влаги в НМП. Эти же термодинамические силы влияют и на перенос тепла [2, 4].

Учитывая выражение (2), будем иметь

$$\lambda_{эф} = \frac{-\lambda \nabla T - h(a_m \rho_0 \nabla U - a_m^T \rho_0 \delta \nabla T - a_m^m \rho_0 P_m \nabla H)}{\nabla T}. \quad (25)$$

Следовательно, величина эффективного коэффициента теплопроводности влажного КПТ определяется не только теплопроводностью твердого скелета, но и переносом тепла влагой различных форм связи и состояний под действием сил диффузии, термодиффузии и магнитодиффузии. Расчеты  $\lambda_{эф}$  по формуле (25) дают результаты, которые занижены на несколько порядков по сравнению с приведенными ниже экспериментальными данными. Вероятно, влияние МП на скорость перемещения неравномерно нагретой влаги связано с пока еще неизвестными эффектами, которые возникают при движении ее в МП. Создание теории этого явления составляет задачу будущих исследований.

Действительно, вода и обводненные дисперсные системы представляют собой чрезвычайно сложные объекты исследования. Это открытые системы, которые обмениваются с окружающей средой не только энергией, но и веществами. Их свойства не однозначно и неаддитивно зависят от многих еще не выявленных факторов. В воде, даже дистиллированной, а тем более в природной или технической, или во взаимодействующей с твердой фазой КПТ, всегда присутствуют пара – и диамагнитные неэлектролиты и электролиты, коллоидные частички и парогазовые пузырьки. Последние на поверхности раздела всегда имеют электрические заряды. В связи с сильно развитой внутренней поверхностью влажного микропористого тела достаточно большая величина заряда, как правило, положительных противоионов, сосредоточена в диффузной части двойного электрического слоя.

Следовательно, вода в любом состоянии всегда содержит пара- и диамагнитные ионы, коллоидные частички и пузырьки – это сложная микрогетерогенная (коллоидная) система. Широко развитое межфазное взаимодействие в такой тонкодисперсной системе, влияние ионов на перестройку структуры воды и трансляционное движение отдельных блуждающих молекул, не вмонтированных водородными связями в мерцающие кластерные структуры, обуславливает то, что вода или водные растворы, в том числе и связанная вода – это крайне неравновесные системы. До сих пор неизвестно, связано это с диффузионной кинетикой – скоростью рекомбинации ионов (собственных или примесных) или с процессами перестройки сложных надмолекулярных структур. Как и для любой сильно неравновесной системы, так и для воды характерным является то, что при предоставлении ей крайне малых количеств энергии различных видов (в том числе и магнитной), значительно меньших энергии теплового движения, могут произойти значительные бифуркационные изменения кинетики различных процессов. Например, широко известны и используются в технике изменения под влиянием МП скоростей протекания различных процессов: химических реакций, адсорбции, смачивания, флотации, коагуляции, капиллярной пропитки, образование накипи, коррозии металлов и других [1, 14–16]. Величина эффекта магнитной обработки зависит прежде всего от скорости течения воды, что обуславливает переносное направленное движение ионов. Действие же МП сводится к пространственному разделению гидратированных разноименных ионов (под влиянием сил Лоренца), вследствие чего скорость рекомбинации их существенно уменьшается. Вдобавок вода – это кооперативная система, в ней присутствуют цепные образования водородных связей. И любое влияние на воду распространяется эстафетным путем на тысячи межмолекулярных расстояний. Наличие широко разветвленных водородных связей обуславливает специфическую, лабильную структуру воды [16], к которой не всегда применимы положения классической термодинамики. Поэтому приведенные выше теоретические соображения и аналитические выражения необходимо рассматривать как слишком упрощенную модель влияния МП на процесс теплопереноса в обводненных КПП, которые представляют собой многокомпонентные и многофазные гетерогенные системы с большой внутренней межфазной поверхностью и сложной геометрией порового пространства, в которых происходят разнообразные взаимосвязанные и взаимообусловленные процессы.

Повышение температуры, как показывают эксперименты, сокращает время релаксации магнитно обработанной воды к стабильному состоянию [1]. Релаксация происходит благодаря разнообразным процессам переноса: тепла, массы, заряда, количества движения и других. Поэтому при наличии температурного градиента в каждой локальной области различной степени нагретости обводненной системы возникают релаксационные процессы, а следовательно, и диссипативные процессы различной скорости и интенсивности [2], что и приводит, в частности, к переносу способных к движению компонентов, а с ними и перенос тепла [15].

Из существующих методов экспериментальных исследований  $\lambda_{эф}$  был выбран универсальный метод Н.Н. Бабьева [5, 7]. В нашей модификации он представляет собой дальнейшее развитие методов определения термовлагокоэффициентов из одного и того же опыта в условиях действия внешнего НМП. Последнее, различной напряженности и неоднородности, создавалось в месте размещения образца во фторопластовом цилиндре с помощью постоянных магнитов с различной формой полюсных насадок. Пространственное распределение напряженности МП определялось с помощью магнитометра ИМИ–1, а потом графическим дифференцированием определяли градиент напряженности поля [17]. Используя различные призматические трехгранные насадки с различными углами между внешними гранями и изменяя расстояние между насадками, получали различные градиенты напряженности МП с  $0 < \nabla H \leq 1,6 \cdot 10^9 \text{ А/м}^2$ . Сменные полюсные насадки размещались вертикально с тем, чтобы градиент напряженности МП не изменялся при смещении в вертикальной плоскости положения конца образца в процессе его взвешивания. Насадки размещались наравне с правым концом цилиндра (с правой торцевой поверхностью образца). Следовательно, градиент МП был направлен вдоль градиента температуры  $\nabla T$  против потока тепла, то есть к правому краю образца. Это обеспечивало движение влаги в порах тела за тепловым потоком по твердой фазе, усиливая его за счет термоградиентного и магнитодиффузионного переноса влаги. Однородное МП получали при снятых полюсных насадках. В этом случае влажный образец КПП находился в однородном МП с  $H = 2,16 \cdot 10^6 \text{ А/м}$ .

В качестве объекта исследования использовался порошок промышленного адсорбента – силикагеля КСМ-5 с эффективным диаметром почти сферических зерен с  $d \approx 0,5 \text{ мм}$ . Методика подготовки его к опытам представлена в [5]. Определение адсорбционно и капиллярно связанной влаги с силикагелем осуществлялось на сорбционных вакуумных весах [18]. Величины влагосодержаний  $U$  макрокапиллярной (межзерновой) влаги стыкового, канатного и капиллярного состояний определяли по термограммам сушки [19]. Механическим встряхиванием достигалось максимальное уплотнение и

можно считать, что упаковка гранул силикагеля была гексагональной. Согласно [20] слой таких зерен можно считать грубопористой системой с однородным составом, хотя и сравнительно сложным профилем, макрокапилляров [4, 7]. Такая система все же является наиболее простой моделью реальных макропористых тел, используя которую можно осуществлять расчеты величин термовлажностных коэффициентов и сравнивать их с экспериментальными. В свою очередь каждая гранула (зерно) силикагеля состоит из микроглобул, промежутки между которыми образуют микропоры. Таким образом структурированная гранула пронизана микропорами, максимум распределения которых приходится на 18 Å. Структурно-сорбционные и влагоудерживающие, а также диэлектрические характеристики влажного силикагеля КСМ-5 как одного из представителей неорганических полимеров, можно обнаружить в [21]. Следовательно, силикагель является поликапиллярно-пористым телом с разнообразными диаметрами макро- и микропор. Все опытные данные относились к температуре середины образца  $T_m = 305$  К при  $\nabla T = 570$  К/м.

Погрешность определения  $\lambda_{эф}$  в НМП с различными градиентами напряженности не превышала 10% для доверительной вероятности 0,95 при коэффициенте Стьюдента 4,3, что целиком отвечает практике теплофизических измерений.

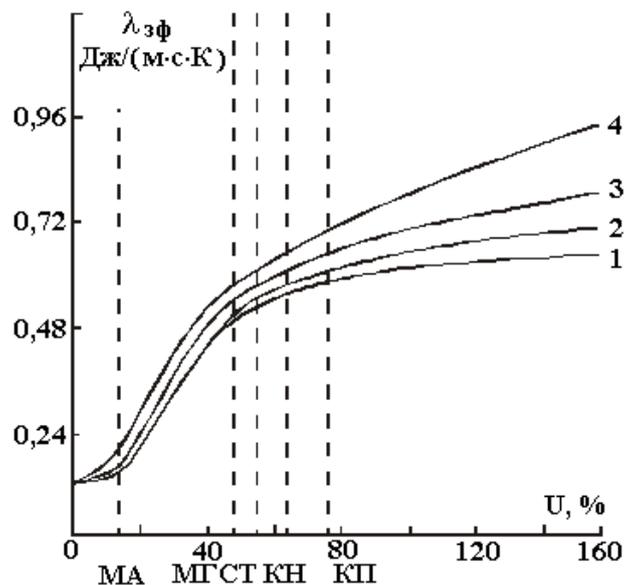
Из рисунка видно, что коэффициент  $\lambda_{эф}$  по-разному увеличивается с увеличением влагосодержания силикагеля. Пунктирными линиями отмечены границы различных форм связи влаги в микропорах: МА – максимальное количество адсорбционно связанной влаги; МГ – максимальное гигроскопическое влагосодержание, а также различные состояния воды в макрокапиллярах: СТ – стыковое, КН – канатное и КП – капиллярное. Кривая  $I$  зависимости  $\lambda_{эф}(U)$  получена без наложения МП аналогична кривым для силикагелей других марок [3–5, 7]. При малых влагосодержаниях,  $0 < U \leq U_{МА}$  (физико-химическая связь влаги), коэффициент  $\lambda_{эф}$  увеличивается достаточно медленно, что свидетельствует о малой интенсификации теплопереноса за счет молекулярной теплопроводности пленки адсорбированной влаги и паровой фазы над нею, поскольку подвижность адсорбированных молекул мала вследствие большой энергии связи с адсорбционными центрами силикагеля, а концентрация молекул пара в макрокапиллярах незначительна. В связи с малостью толщины пленки полимолекулярно адсорбированной влаги ( $10^{-9}$  м) интенсивность термокапиллярного потока в ней тоже незначительна. С переходом в область влагосодержаний капиллярно-сконденсированной влаги ( $U_{МА} < U \leq U_{МГ}$ ) наблюдается сравнительно резкое увеличение теплопроводности. Это объясняется значительным уменьшением энергии связи капиллярно удерживаемой влаги (физико-механическая связь влаги) и, естественно, увеличением подвижности как отдельных молекул воды, так и разобщенных столбиков капиллярного конденсата. Первое явление усиливает диффузию тепла обычным механизмом молекулярного теплопереноса в жидкости, а второе обуславливает дополнительный более значительный перенос внутренней энергии разобщенными влажным воздухом столбиками нагретой жидкости вследствие их молярного термоградиентного движения по направлению потока тепла. К этому приводит изменение капиллярного потенциала с ростом температуры, поскольку коэффициент поверхностного натяжения с повышением температуры уменьшается. Движение жидкости в пористом теле по направлению потока тепла также осуществляется за счет расширения защемленного между столбиками воды влажного воздуха. При повышении температуры давление защемленной паровоздушной смеси увеличивается и пузырьки, расширяясь, проталкивают жидкость в направлении потока тепла.

С завершением капиллярной конденсации пара в микропорах ( $U = U_{МГ}$ ) столбики капиллярного конденсата сливаются и поверхность зерен силикагеля представляет собой мозаичную картину чередования островков практически свободной воды (заполненные устья макрокапилляров) и пленок полимолекулярно адсорбированной влаги между ними. Но поскольку после слияния столбиков жидкости остается лишь процесс молекулярной теплопередачи, а термоосмотический перенос пристеночной влаги в макрокапиллярах осуществляется в направлении градиента температуры, то темп роста  $\lambda_{эф}$  замедляется с приближением к  $U_{МГ}$ .

Концентрация водяного пара при  $U > U_{МГ}$  в межзерновом пространстве уже будет значительной, ибо его давление практически будет равно давлению насыщенного пара над свободной поверхностью воды при данной температуре. Разумеется, что макропоры межзернового пространства будут заполнены паровоздушной смесью, давление которой будет равно атмосферному. Количество молекул воздуха будет уже значительно превосходящим. Это приводит к дальнейшему возрастанию теплопереноса за счет молекулярной теплопроводности парогазовой среды и молярной термодиффузии газовой смеси за потоком тепла, а пара – в направлении градиента температуры. Последнее вызывает циркуляцию пара и газа в замкнутой системе макропор. Это содействует отводу тепла от нагретой поверхности.

С последующим увеличением влагосодержания возникают и утолщаются вокруг точек контакта зерен скопления жидкости, которые имеют вид двояковогнутой линзы. Такое скопление жидкости называется жидкостной манжетой, а жидкость – стыковой (пендулярной). Их термическое сопротивление меньше, чем у силикагеля и поэтому они становятся дополнительными тепловыми мостиками между зернами и эффективная площадь их теплового контакта возрастает. Но объем пороговой фазы в макропорах (капиллярно-разобщенное состояние или состояние заземленной жидкости) уменьшается, а следовательно, уменьшается циркуляция паровоздушной среды и, естественно, интенсивность роста  $\lambda_{эф}$  замедляется.

С переходом от стыкового в канатное состояние, когда смачивающие пленки влаги достигают макроскопических толщин и они полностью покрывают внутреннюю поверхность макропор (состояние заземленного воздуха), происходит дальнейшее увеличение  $\lambda_{эф}$  не только вследствие их более значительной молекулярной теплопроводности в сравнении с сухим силикагелем, но и за счет термокапиллярного потока в смачивающих пленках против градиента температуры. Тем не менее, наблюдается и дальнейшее падение скорости возрастания величины  $\lambda_{эф}$ , по-видимому, вследствие значительного уменьшения объема пароговой фазы и циркуляции ее компонентов.



Зависимость эффективного коэффициента теплопроводности  $\lambda_{эф}$  от влагосодержания  $U$  силикагеля КСМ – 5 при средней температуре 305 K для разных градиентов неоднородного магнитного поля,  $A/m^2$ : 1 – 0; 2 –  $1,8 \cdot 10^6$ ; 3 –  $2,1 \cdot 10^8$ ; 4 –  $1,6 \cdot 10^9$ .

В начале возникновения макрокапиллярного состояния (отдельные разьединенные пузырьками столбики жидкости)  $\lambda_{эф}$  увеличивается за счет возрастания молекулярной теплопроводности, поскольку жидкость находится в растянутом состоянии между двумя менисками и молярного термодиффузионного перемещения столбиков нагретой жидкости с изменением разности капиллярных потенциалов на концах столбиков воды, которые находятся при различных температурах. К более холодному концу пористого тела отдельные столбики проталкиваются при расширении макропузырьков, в которых также происходит циркуляция паровоздушной смеси и термодиффузионное перетекание жидкости по смачивающей пленке между двумя соседними столбиками воды. Но поскольку количество заземленного между столбиками жидкости влажного воздуха по мере увеличения влагосодержания уменьшается, то темп роста  $\lambda_{эф}$  продолжает падать. При слиянии столбиков в области  $U > 82\%$  величина  $\lambda_{эф}$  все же превышает теплопроводность свободной дистиллированной воды.

Следовательно, проявляются и иные механизмы теплопроводности. В частности, в микро- и макропорах полностью увлажненного образца находится не чистая вода, а электролит вследствие привнесения ионов из окружающей образец среды, а главным образом за счет растворения вещества контактирующего с водой поверхностного слоя силикагеля [22]. Поэтому возникает дополнительный перенос тепла в растворах (термодиффузия растворенных веществ в классическом понимании Максвелла–Чепмана). Эта относительная термодиффузия вызвана взаимодействием растворенных частичек с молекулами растворителя. Исходя из феноменологических представлений Л.Д. Ландау и Е.Н. Лифшиц [23] получили выражение для плотности потока тепла

$$q = \left[ k_T \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} - T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,c} + \mu \right] i - \chi \nabla T, \quad (26)$$

где

$$i = -\rho D \left( \nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T \right). \quad (27)$$

Влияние наложенного НМП с градиентом  $\nabla H = 1,8 \cdot 10^6$  А/м<sup>2</sup> мало при гигроскопических влагосодержаниях силикагеля. Особенно малозаметно его влияние в области адсорбционно связанной влаги. Более определенно проявляется действие такого НМП в области влагосодержаний стыкового состояния при образовании достаточно толстых водных манжет (кривая 2 зависимости  $\lambda_{эф}(U)$ ). Это объясняется уменьшением термического сопротивления влажной дисперсной системы за счет перемещения воды в границах жидкостной манжеты под действием пондеромоторных сил в сторону уменьшающихся значений  $H^2$  МП [2, 6, 12], то есть за потоком тепла. С переходом в область канатного состояния влаги подобное пленочное течение возникает по всей внутренней поверхности макропор и поэтому проявляется дальнейшее увеличение величины  $\lambda_{эф}$ . Последнее обусловлено термоградиентным движением воды в НМП, что с необходимостью приводит к вышеупомянутым изменениям в физических и кинетических свойствах обводненной дисперсной системы. Еще большее возрастание величины  $\lambda_{эф}$  осуществляется при переходе в капиллярное состояние влаги, когда в пондеромоторное движение под действием выталкивающей силы НМП в направлении, противоположном  $\nabla T$ , приходят объемные, разъединенные столбики жидкости, перенося с собою теплосодержание влажной неравномерно нагретой системы.

Увеличение  $U$  свыше  $U_{КП}$  приводит к постепенному слиянию разъединенных столбиков жидкости, а следовательно, к образованию сплошных соединенных между собою каналов жидкости, что вызывает циркуляционное движение в результате различных термодинамических свойств пристенных и объемных слоев, а также разных величин энтальпии в их отдельных микрообъемах. Это движение воды в НМП обуславливает ее магнитную обработку и появление, согласно термодинамике необратимых процессов, дополнительных термодинамических движущих сил, что и обеспечивает последующие изменения теплопереносных свойств обводненных КПТ. При больших влагосодержаниях силикагеля появляется поровый раствор той или иной концентрации и согласно (26) возникает дополнительный поток тепла и вещества (27). Последний поток создает направленный перенос гидратированных ионов. В результате под действием сил Лоренца происходит не только замедление скорости рекомбинации ионов, но и величины и направления их движения. Это может вызывать появление микровихрей и в результате ламинарное термоосмотическое течение жидкости в макрокапиллярах переходит в турбулентное течение, что, как известно, значительно интенсифицирует теплообмен.

Следовательно, изменения в темпе возрастания величины  $\lambda_{эф}$  на кривой  $\lambda_{эф}(U)$  при наложении НМП отмечают области влагосодержаний, которые отвечают различным формам связи и состояний влаги в микро- и макропорах силикагеля. С дальнейшим увеличением  $\nabla H$ , как видно из рисунка, кривые  $\lambda_{эф}(U)$  размещаются все выше. Величине  $\nabla H = 1,5 \cdot 10^9$  А/м<sup>2</sup> отвечает факт, когда даже в сравнительно сухом образце (адсорбционно связанная влага) возникают достаточно заметные изменения  $\lambda_{эф}$ . Эффект периодического изменения теплопередачи в кнудсеновском молекулярном газе при последовательном увеличении напряженности постоянного МП выявлен ранее и в [24]. Более существенные изменения теплопереносных свойств за счет отмеченных выше процессов происходят при  $U > U_{мг}$  в обводненном состоянии КПТ.

Таким образом, приведенные теоретические соображения и экспериментальные данные, несомненно, свидетельствуют об интенсификации массо- и теплопереноса в обводненном полимерном КПТ при наложении внешних НМП. Полученные результаты не исчерпывают, естественно, круг возможных задач, когда возникает необходимость учета влияния НМП на массо- и теплоперенос в пористых телах. Они направлены на выяснение физического механизма этих явлений и установление основных его закономерностей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Классен В. И. Омагничивание водных систем. М., 1982.
2. Блум Э. Я., Михайлов Ю. А., Озолс Р. Я. Тепло- и массообмен в магнитном поле. Рига, 1980.
3. Панченко И. М., Панченко М.С., Панасюк А.Л., Мосиевич А.С. Статические диэлектрические свойства

- ва влажных синтетических неорганических полимеров // *Электронная обработка материалов*. 2000. № 3. С. 37–43.
4. *Лыков А. В.* Теория сушки. М., 1968.
  5. *Панченко І. М.* Вплив електричних полів на процес переносу тепла у вологому силікагелі, як у типовому неорганічному полімері // *Фізика конденсованих високомолекулярних систем: наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету*. 2000. В. 8. С. 31–35.
  6. *Панасюк А. Л., Панченко М. С., Старов В. М., Чураев Н. В.* Влияние неоднородного электрического и магнитного поля на внутренний массоперенос в капиллярнопористых телах // *Инженерно-физический журнал*. 1978. Т. 35. № 1. С. 93–100.
  7. *Лыков А. В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М., 1954.
  8. *Чудновский А. Ф.* Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М., 1962.
  9. *Кобранова В. Н.* Физические свойства горных пород. М., 1962.
  10. *Филиппов П. И., Тимофеев А. М.* Методы определения теплофизических свойств твердых тел. Новосибирск, 1977.
  11. *Панченко М. С.* Повышение эффективности процесса сушки при использовании неоднородных электрических и магнитных полей // *Электронная обработка материалов*. 1980. № 3. С. 42–47.
  12. *Панасюк А. Л.* Влияние электрических и магнитных полей на внутренний массоперенос в капиллярно-пористых телах: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Киев, 1978.
  13. *Панченко М. С., Панасюк А. Л., Мосієвич О. С., Панченко І. М.* Вплив неоднорідного електричного поля на рух рідини в капілярах // *Фізика конденсованих систем: наукові записки Рівненського педінституту*. 1993. Т. 1. С. 131–140.
  14. *Карпович И. Н., Панченко М. С., Панасюк А. Л., Чураев Н. В.* Влияние неоднородных электрических и магнитных полей на впитывание жидкости капиллярно-пористыми телами // *Электронная обработка материалов*. 1982. № 4. С. 62–66.
  15. *Гамаюнов Н. И.* Коагуляция суспензий после магнитной обработки // *Журнал прикладной химии*. 1983. № 5. С. 1038–1047.
  16. *Михайлов А. И., Аниколенко В. А.* О механизме воздействия магнитного поля на дисперсные водные системы // *Журнал технической физики*. 1981. Т. 51. В. 4. С. 871–874.
  17. *Чечерников В. И.* Магнитные измерения. М., 1963.
  18. *Панченко І. М.* Вплив електричних полів на вологообмінні процеси в металонаповнених гнучколанцюгових полімерах: Дис. ... канд. фізмат. наук. Рівне, 1998.
  19. *Панченко М. С.* Использование сорбционных и калориметрических методов исследования применительно к решению некоторых задач внутреннего массопереноса: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Киев, 1968.
  20. *Лыков А. В.* Тепломассообмен (Справочник). М., 1971.
  21. *Панченко І. М., Панасюк А. Л., Панченко М. С., Мосієвич О. С., Стрельчук В. В.* Дослідження діелектричних властивостей силікагелів в умовах їх зволоження // *Фізика конденсованих високомолекулярних систем: наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету*. 1999. В. 7. С. 11–14.
  22. *Соболев В. Д., Сергеева И. П., Чураев Н. В.* Экспериментальные исследования электрокинетических явлений в тонких капиллярах // *Тезисы докладов на VII конференции по поверхностным силам*. М., 1980.
  23. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М., 1986.
  24. *Борман В. Д., Лазько В. С., Николаев Б. И.* Эффект периодического изменения теплопередачи в кнудсеновском молекулярном газе в магнитном поле // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1972. Т. 62. В. 3(9). С. 886–888.

*Поступила 26.11.2001*

### Summary

On an example of industrial adsorbent silicagel KSM-5, which is typical microporous solid, by practical consideration is shown, that the constant non-uniform magnetic fields intensify processes of transposition of mass and heat in a broad interval of moisturecontains including hygroscopic and moisture conditions.