

MIECZYŚLAW CIESZKO, MARCIN KEMPIŃSKI

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy

## OPIS KRZYWYCH POTENCJAŁU KAPILARNEGO MATERIAŁU POROWATEGO. ZASTOSOWANIE ŁAŃCUCHOWEGO MODELU ARCHITEKTURY PRZESTRZENI PORÓW

W pracy przedstawiono opis krzywych potencjału kapilarnego warstwy materiału porowatego dla modelu przestrzeni porów o łańcuchowej architekturze i losowym rozkładzie wymiarów kapilarnych ogniw. Opis ten jest rozwinięciem propozycji przedstawionej we wcześniejszej pracy autorów [2], w której analizowano graniczne modele sieciowej architektury porów materiałów porowatych, tj. model kapilarny oraz model łańcuchowy o stałej długości ogniw. Modele te wykorzystano do wyznaczania granicznych rozkładów wymiarów porów w próbkach materiałów porowatych na podstawie krzywych potencjału kapilarnego otrzymanych metodą wciskania rtęci. W niniejszej pracy wyprowadzono równanie całkowe Volterra II rodzaju dla rozkładu gęstości rtęci w półprzestrzeni i w warstwie porowatego materiału w trakcie procesu jej wciskania. Wyznaczono ogólne wyrażenia opisujące krzywe potencjału kapilarnego dla czterech przypadków szczególnych: łańcuchowego modelu architektury porów; modelu o stałej długości ogniw modelu kapilarnego, modelu o stałej relacji średnicy i długości ogniwa oraz modelu o niezależnych rozkładach obu wymiarów ogniw. Umożliwia to badanie zależności krzywych potencjału kapilarnego od parametrów rozkładów długości i średnicy ogniw.

Słowa kluczowe: krzywa potencjału kapilarnego, porozymetria rtęciowa

### 1. WSTĘP

Rozkład wymiarów porów jest podstawową charakterystyką mikroskopowej struktury przestrzeni porów materiałów porowatych. Umożliwia określenie większości makroskopowych parametrów struktury ośrodków porowatych, np. porowatości, powierzchni wewnętrznej, przepuszczalności. Parametry te współdecydują o przebiegu procesów filtracji, transportu masy i energii, reakcji chemicznych, a także o własnościach akustycznych materiałów porowatych [5-9].

W pracy [2] wyprowadzono teoretyczne wyrażenia opisujące krzywe potencjału kapilarnego dla dwustronnego wciskania rtęci w warstwę materiału porowatego o kapilarnej i łańcuchowej architekturze porów. Udowodniono, że model kapilarny i łańcuchowy są modelami granicznymi modelu sieciowego architektury porów, w którym losowo połączone ogniwa tworzą sieć przestrzenną. Modele graniczne architektury porów zastosowano do wyznaczania granicznych rozkładów średnic porów. Pokazano, że rozkłady te określają zakres wymiarów porów w badanym materiale. W rozważaniach tych założono, że ogniwa w modelu łańcuchowym mają jednakową długość i losowy rozkład średnic porów, a połączone szeregowo tworzą kapilary o skokowo zmiennym przekroju. Założona stała długość ogniw ogranicza ogólność rozważań.

Celem pracy było rozszerzenie opisu krzywych potencjału kapilarnego warstwy materiału porowatego na model przestrzeni porów o łańcuchowej architekturze i losowym rozkładzie obu wymiarów ogniwi. Wyprowadzono równanie całkowite Volterry II rodzaju dla rozkładu gęstości rtęci w półprzestrzeni i w warstwie porowatego materiału w trakcie procesu jej wciskania. Umożliwiło to uzyskanie podobnego równania dla potencjału kapilarnego porowatej warstwy, określającego zależność pomiędzy objętością rtęci wciśniętej w wyróżnioną część warstwy a ciśnieniem rtęci. Wyznaczono ogólne wyrażenia opisujące krzywe potencjału kapilarnego dla czterech przypadków szczególnych łańcuchowej architektury porów: modelu o stałej długości ogniwi, modelu kapilarnego, modelu o stałej relacji średnicy i długości ogniwa oraz modelu o niezależnych rozkładach obu wymiarów ogniwi. Otrzymane wyrażenia są jawnymi funkcjami rozkładu średnic ogniwi, charakterystyk rozkładu ich długości oraz grubości warstwy. Umożliwia to analizę wpływu tych parametrów na krzywą potencjału kapilarnego oraz lepsze dopasowanie krzywych teoretycznych do wyników badań eksperymentalnych

## 2. MODELOWANIE WCISKANIA RTĘCI W WARSTWĘ MATERIAŁU POROWATEGO

W pracy omówiono modele przestrzeni porów materiałów porowatych, w których poszczególne pory są cylindrycznymi rurkami (ogniwami) o losowym rozkładzie ich średnicy  $D$  i długości  $s$ , opisywanymi rozkładem prawdopodobieństwa  $\psi(D,s)$ . Dwa niezależne czynniki określają strukturę przestrzeni porów takiego ośrodka: rozkład wymiarów porów (ogniw)  $\psi(D,s)$  oraz sposób połączenia ogniwi między sobą, który nazywamy architekturą przestrzeni porów. W konsekwencji, nawet dla takiego samego rozkładu średnic porów, struktura przestrzeni porów może być różna. Ze względu na architekturę porów wyróżnia się trzy rodzaje modeli struktury przestrzeni porów: kapilarny, łańcuchowy i sieciowy. W modelu kapilarnym ogniwa o jednakowej średnicy połączone są szeregowo, tworząc długie, przenikające cały materiał kapilary o stałej średnicy. Średnice tych kapilar przyjmują wartości losowe. W modelu łańcuchowym ogniwa połączone są szeregowo w sposób losowy tworząc kapilary o skokowo zmiennej średnicy. W modelu sieciowym losowo połączone ogniwa tworzą sieć przestrzenną [1, 4].

W rozdziale tym wyprowadzono równania opisujące rozkład głębokości wnikania rtęci w trakcie jednostronnego i dwustronnego jej wciskania w warstwę materiału porowatego o łańcuchowej architekturze porów, a także rozkład gęstości rtęci w warstwie.

### 2.1. Model jednostronnego wciskania

W celu opisanego procesu statycznego wciskania rtęci w materiał porowaty rozważono układ, w którym ośrodek porowaty o pustych w chwili początkowej porach zajmuje półprzestrzeń  $z > 0$ , natomiast rtęć będąca w bezpośrednim kontakcie ze szkieletem zajmuje półprzestrzeń  $z < 0$ . Dla przestrzeni porów szkieletu przyjęto łańcuchowy model ich architektury. Ogranicza to stopień złożoności matematycznego opisu procesu wciskania rtęci, nie eliminując możliwości oceny wpływu architektury porów na krzywe potencjału kapilarnego ośrodka.

Biorąc pod uwagę, że rtęć nie zwilża powierzchni większości materiałów, pod wpływem ciśnienia  $p$  wejdzie ona w kapilary półprzestrzeni ośrodka porowatego, a jej meniski zatrzymają się na tych ogniwach, w których ciśnienie w rtęci zostanie zrównoważone ciśnieniem kapilarnym, tzn. na ogniwach o średnicy  $D$  mniejszej od średnicy  $D^*$  określonej wzorem Washborna:

$$D^* = -4\sigma \cos \theta / p \quad (1)$$

gdzie  $\sigma$  jest współczynnikiem napięcia powierzchniowego rtęci, a  $\theta$  jest kątem zwilżania materiału szkieletu przez rtęć.

Ogniwa, których średnica spełnia warunek (1), nazywać będziemy ogniwami krytycznymi ([3]). Dzielią one wszystkie pozostałe ogniwa na dwie klasy: ogniwa nadkrytyczne o średnicy większej od krytycznej, w które rtęć może wnikać przy danym ciśnieniu, oraz ogniwa podkrytyczne o średnicy mniejszej od krytycznej, których zapełnienie przez rtęć o danym ciśnieniu jest niemożliwe. Używając zaproponowanej nomenklatury można powiedzieć, że w procesie wciskania rtęć zapełnia tylko nadkrytyczne ogniwa początkowe kapilar, aż do miejsca, w którym po raz pierwszy wystąpi ogniwo podkrytyczne. Ze względu na losowy charakter rozkładu wymiarów ogniw: średnicy  $D$  i długości  $s$ , głębokość położenia menisków w kapilarach będzie przyjmowała losowe wartości. Jedynie w kapilarach, w których pierwsze ogniwo jest podkrytyczne, meniski będą występować na powierzchni porowatej półprzestrzeni.

Niech funkcja  $F(z)$  będzie prawdopodobieństwem wystąpienia rtęci w dowolnie wybranej kapilarze na głębokości  $z$  porowatej półprzestrzeni. Wówczas:

$$F(z) = m_z / m_o \quad (2)$$

gdzie  $m_o$  jest średnią liczbą kapilar w jednostce pola powierzchni półprzestrzeni, natomiast  $m_z$  jest liczbą kapilar w jednostce pola powierzchni, które są zapełnione rtęcią na głębokości  $z$ .

Liczbę  $m_z$  wyznaczymy rozważając zbiór wszystkich kapilar, w których pierwsze ogniwo jest nadkrytyczne. Kapilary zapełnione rtęcią na głębokości  $z$  tworzą podzbiór tego zbioru. Prawdopodobieństwo wystąpienia kapilary, w której pierwsze ogniwo jest nadkrytyczne i ma długość  $z$  przedziału  $< s > = (s, s + ds)$  dane jest wzorem:

$$\alpha_o \varphi(s) ds$$

gdzie

$$\varphi(s) = \frac{1}{\alpha_o} \int_{D^*}^{\infty} \psi(D, s) dD, \quad \alpha_o = \int_{D^*}^{\infty} dD \int_0^{\infty} \psi(D, s) ds \quad (3)$$

są (odpowiednio) gęstością rozkładu długości ogniw w zbiorze ogniw nadkrytycznych oraz prawdopodobieństwem wystąpienia ogniwa nadkrytycznego w ośrodku.

Zatem, liczba  $dm_s$  takich kapilar w jednostce pola powierzchni porowatej półprzestrzeni wyniesie:

$$dm_s = m_o \alpha_o \varphi(s) ds \quad (4)$$

Zbiór wszystkich kapilar o nadkrytycznym pierwszym ogniwie możemy podzielić na dwa rozłączne podzbiory:

- kapilary, w których pierwsze ogniwo ma długość  $s > z$ ,
- kapilary, w których pierwsze ogniwo ma długość  $s < z$ .

W pierwszym przypadku, we wszystkich kapilarach rtęć wystąpi na głębokości  $z$ . Liczba  $m_z^1$  tych kapilar określona jest wzorem:

$$m_z^1 = m_0 \alpha_0 \int_z^\infty \varphi(s) ds \quad (5)$$

W drugim przypadku rtęć wystąpi na głębokości  $z$ , o ile odcinek kapilary od końca pierwszego ogniwa (nadkrytycznego) do przekroju  $z$  jest zapełniony rtęcią. Prawdopodobieństwo takiego zdarzenia określone jest jednakże przez funkcję  $F(z-s)$ . Liczba  $m_z^2$  takich kapilar, wśród kapilar o pierwszym nadkrytycznym ogniwie, dana będzie wyrażeniem:

$$\frac{dm_z^2}{dm_s} = F(z-s) \quad (6)$$

Uwzględniając (4) mamy

$$m_z^2 = m_0 \alpha_0 F(z-s) \varphi(s) ds \quad (7)$$

Zatem liczbę wszystkich kapilar drugiego typu można wyrazić za pomocą wzoru:

$$m_z^2 = m_0 \alpha_0 \int_0^z F(z-s) \varphi(s) ds \quad (8)$$

Biorąc pod uwagę, że:

$$m_z = m_z^1 + m_z^2,$$

po uwzględnieniu (2), (5) i (8) otrzymujemy całkowe równanie Voltery II rodzaju:

$$F(z) = \alpha_0 \int_z^\infty \varphi(s) ds + \alpha_0 \int_0^z F(z-s) \varphi(s) ds \quad (9)$$

dla prawdopodobieństwa  $F(z)$  wystąpienia rtęci w kapilarze na głębokości  $z$  porowatej półprzestrzeni. Funkcja ta jednocześnie opisuje prawdopodobieństwo wystąpienia rtęci w łańcuchowej kapilarze o dowolnym kształcie jej osi, w odległości  $z$  od jej początku.

Wykorzystując powyższe równania, można wyprowadzić równanie opisujące rozkład gęstości rtęci w półprzestrzeni materiału porowatego w trakcie jej wciskania. Biorąc pod uwagę, że warstwa  $\langle z \rangle$  o polu powierzchni  $S$  zawiera  $m_z S$  kapilar wypełnionych rtęcią, objętość  $dV$  rtęci zawartej w tej części warstwy wyniesie:

$$dV = m_z S dv \quad (11)$$

gdzie:

$$dv = \pi/4 \overline{D^2}^N dz \quad (12)$$

jest średnią objętością nadkrytycznych ogniw w warstwie  $\langle z \rangle$ . Natomiast:

$$\overline{D^2}^N = \frac{1}{\alpha_0} \int_0^\infty \int_0^\infty D^2 \psi(D, s) ds dD \quad (13)$$

jest średnią wartością kwadratu średnicy ogniw nadkrytycznych.

Z kolei objętość  $dV_o$  wszystkich porów w tej części warstwy dana jest wzorem:

$$dV_o = m_o S dv_o \quad (14)$$

gdzie

$$dv_o = \pi/4 \overline{D^2} dz \quad (15)$$

jest średnią objętością pory w warstwie  $\langle z \rangle$ .

Wzory (11) i (14) umożliwiają określenie rozkładu gęstości rtęci w porach półprzestrzeni. Oznaczając gęstość fazową rtęci przez  $\rho$ , dla jej gęstości parcjtalnej  $\hat{\rho}(z)$  w warstwie, definiowanej jako stosunek masy rtęci zawartej w części warstwy do jej objętości (np.  $dV_s = Sdz$ ), otrzymujemy wyrażenie:

$$\hat{\rho} = \bar{\rho} \frac{dV}{dV_o} \quad (16)$$

gdzie przez  $\bar{\rho} = \rho f_v$  oznaczono gęstość parcjtalną rtęci, przy czym  $f_v = dV_o / dV_s$  jest porowatością objętościową porowatego materiału.

Po uwzględnieniu (2), (11) i (14), zależność (16) przyjmuje postać:

$$\hat{\rho}(z) = \bar{\rho} F(z) \overline{D^{2^N}} / \overline{D^2} \quad (17)$$

Zależność ta umożliwia przekształcenie równania (9) do postaci dla gęstości  $\hat{\rho}(p, z)$ :

$$\hat{\rho}(z) = \bar{\rho} \alpha_2 \int_z^\infty \varphi(s) ds + \alpha_o \int_0^z \hat{\rho}(z-s) \varphi(s) ds \quad (18)$$

gdzie:

$$\alpha_2 = \alpha_o \overline{D^{2^N}} / \overline{D^2} \quad (19)$$

Z równania tego bezpośrednio otrzymujemy wartość gęstości rtęci w otoczeniu powierzchni brzegowej ( $z = 0$ ) oraz dla dużych głębokości ( $z = \infty$ ):

$$\hat{\rho}(0) = \bar{\rho} \alpha_2, \quad \hat{\rho}(\infty) = 0 \quad (20)$$

Równanie (18) można także przekształcić do postaci dla pochodnej gęstości rtęci  $\partial \hat{\rho} / \partial z$ . Po obustronnym zróżniczkowaniu (18) i uwzględnieniu (20) mamy:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial z} = -\bar{\rho} \alpha_2 (1 - \alpha_o) \varphi(z) + \alpha_o \int_0^z \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial s} \varphi(z-s) ds \quad (21)$$

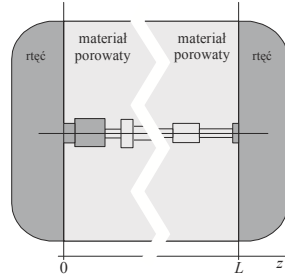
Stąd

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial z} \Big|_{z=\infty} = 0 \quad (22)$$

o ile  $\varphi(0) = \varphi(\infty) = 0$ . Wielkości (20) i (22) określają charakter przebiegu krzywych rozkładu rtęci w półprzestrzeni ośrodka porowatego.

## 2.2. Model dwustronnego wciskania

Wykorzystamy funkcję  $F(z)$ , opisującą rozkład rtęci w półprzestrzeni materiału porowatego, aby wyprowadzić równanie opisujące rozkład rtęci w warstwie materiału porowatego o grubości  $L$  w trakcie jej obustronnego wciskania (rys. 1). Założymy przy tym, że grubość  $L$  warstwy materiału jest znacznie większa od średniej długości ogniwa  $a$  ( $L \gg a$ ). W takim przypadku dopuszczalne jest założenie, że na obu powierzchniach warstwy wystąpią węzły kapilar, tj. płaszczyzny kontaktu dwóch sąsiednich ogniw.



Rys. 1. Dwustronne wciskanie rtęci w warstwę materiału porowatego o łańcuchowej architekturze porów

Obustronne wciskanie rtęci w warstwę może być rozważane jako proces złożony z dwóch etapów, kolejno realizowanych procesów jednostronnego wciskania rtęci w warstwę. W trakcie takiego procesu kapilary nadkrytyczne (złożone z nadkrytycznych ogniw) zostaną bowiem całkowicie zapełnione rtęcią, a kapilary podkrytyczne (złożone częściowo z podkrytycznych ogniw) będą zapełnione częściowo z obu stron. Oznacza to, że procesy wciskania lewo- i prawostronnego są od siebie niezależne.

Wyznamy funkcję  $G(z)$  rozkładu rtęci w warstwie, która określa prawdopodobieństwo wystąpienia rtęci w dowolnie wybranej kapilarze na głębokości  $z$  od powierzchni warstwy. Wielkość  $F(L)$  określona równaniem (9) definiuje prawdopodobieństwo wystąpienia rtęci na głębokości  $L$  w dowolnej kapilarze. Dlatego liczba  $m_L$  kapilar nadkrytycznych (całkowicie zapełnionych) w jednostce powierzchni warstwy podczas lewostronnego zapełniania dana jest wzorem:

$$m_L = m_0 F(L) \quad (23)$$

Oznacza to, że liczba  $m^S$  kapilar podkrytycznych (częściowo zapełnionych rtęcią) będzie różnicą liczb  $m_0$  i  $m_L$ :

$$m^S = m_0(1 - F(L)) \quad (24)$$

Podobnie, liczba  $m_z^S$  kapilar podkrytycznych zapełnionych na głębokości  $z$  podczas lewostronnego procesu wciskania, równa będzie różnicy liczby  $m_z$  wszystkich kapilar zapełnionych na głębokości  $z$  podczas tego procesu, danej wyrażeniem (2) oraz liczby  $m_L$  kapilar nadkrytycznych. Otrzymujemy:

$$m_z^S = m_0(F(z) - F(L)) \quad (25)$$

Ponieważ lewostronne i prawostronne wciskanie rtęci w kapilary podkrytyczne warstwy jest od siebie niezależne i równoważne, podobne wyrażenie do (25) można

zapisać dla prawostronnego wciskania rtęci. W tym przypadku, liczba  $m_s^S$  kapilar podkrytycznych wypełnionych rtęcią na głębokości  $s = L - z$ , od prawostronnego brzegu warstwy, określona jest zależnością:

$$m_{L-z}^S = m_o (F(L-z) - F(L)) \quad (26)$$

Liczba  $m_z^T$  wszystkich kapilar wypełnionych rtęcią na głębokości  $z$  przy obustronnym wciskaniu rtęci w warstwę będzie sumą kapilar podkrytycznych wypełnionych na tej głębokości oraz kapilar nadkrytycznych:

$$m_z^T = m_L + m_z^S + m_{L-z}^S \quad (27)$$

Biorąc pod uwagę, że prawdopodobieństwo  $G(z)$  wystąpienia rtęci w warstwie na głębokości  $z$  można zdefiniować jako:

$$G(z) = m_z^T / m_o \quad (28)$$

z równań (27) i (23), (25), (26) mamy:

$$G(z) = F(z) + F(L-z) - F(L) \quad (29)$$

Równanie (29), po uwzględnieniu zależności (17), może być zapisane w postaci:

$$\rho(z) = \hat{\rho}(z) + \hat{\rho}(L-z) - \hat{\rho}(L) \quad (30)$$

gdzie:

$$\rho(z) = \bar{\rho}_M \frac{\overline{D^2}^N}{D^2} G(z, p) \quad (31)$$

jest funkcją gęstości rozkładu rtęci w warstwie, przy czym gęstość  $\hat{\rho}(z)$  dana jest równaniem (18). Z równań (30) oraz (20)<sub>1</sub> wynika, że:

$$\rho(0) = \rho(L) = \hat{\rho}(0) = \bar{\rho}\alpha_2$$

Łatwo sprawdzić, że pochodna gęstości rtęci na powierzchniach warstwy przyjmuje wartości:

$$\left. \frac{\partial \rho}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial \rho}{\partial z} \right|_{z=L} = 0.$$

Oznacza to, że rozkład gęstości rtęci przy powierzchniach warstwy w pełni określony jest przez rozkłady otrzymywane przy wciskaniu rtęci w półprzestrzeń materiału porowatego, niezależnie od wartości ciśnienia.

### 3. POTENCJAŁ KAPILARNY POROWATEJ WARSTWY

Wykorzystamy rozkład gęstości  $\rho$  rtęci w porowatej warstwie, dany równaniem (30), do wyznaczania zależności pomiędzy objętością  $V_L(p)$  rtęci wciśniętej w wyróżnioną część warstwy a ciśnieniem rtęci  $p$ . Zależność taka jest nazywana potencjałem kapilarnym porowatego materiału i jest ściśle związana z architekturą porów i rozkładem ich wymiarów.

Objętość  $V_L(p)$  rtęci zawartej w części warstwy o objętości porów  $V_o$  może być wyrażona przez średnią gęstość parcjalaną rtęci w warstwie:

$$\bar{\rho}_m = \frac{1}{L} \int_0^L \rho(u) du \quad (32)$$

wzorem:

$$\frac{V_L(p)}{V_o} = \frac{\bar{\rho}_m}{\bar{\rho}} \quad (33)$$

Dlatego, po uwzględnieniu zależności (30), otrzymujemy:

$$\frac{V_L(p)}{V_o} = \frac{2}{L} R(L) - \frac{\partial R}{\partial L} \quad (34)$$

gdzie wielkość  $R(L)$  zdefiniowana jest wzorem:

$$R(L) = \int_0^L \hat{\rho}(u) / \bar{\rho} du \quad (35)$$

a jej postać określa równanie:

$$R(L) = \alpha_2 \bar{s}^N + \alpha_o \int_0^L R(L-s) \varphi(s) ds \quad (36)$$

otrzymane przez obustronne całkowanie równania (18). Przy czym wielkość:

$$\bar{s}^N = \int_0^L s \varphi(s) ds \quad (37)$$

dla

$$L \gg a, \quad p > -4\sigma \cos \theta / L \quad (38)$$

może być interpretowana jako średnia długość ogniwa nadkrytycznego.

Równanie (36) dla warunków (38) ma rozwiązanie asymptotyczne w postaci:

$$R(L) = \frac{\alpha_2 \bar{s}^N}{1 - \alpha_o} (1 - A \exp(-\beta L)) \quad (39)$$

w którym parametr  $\beta$  spełnia równanie:

$$\alpha_o \int_0^L \exp(\beta s) \varphi(s) ds = 1 \quad (40)$$

natomiast  $A$  jest wielkością stałą, niezależną od  $L$ . Stałą  $A$  wyznaczamy, żądając aby krzywa potencjału kapilarnego, dana wzorem (34), dla dużych ciśnień przyjmowała wartość  $V_o$ .

Równanie (40), po rozwinięciu funkcji eksponentialnej w szereg potęgowy, może być przedstawione w postaci:



$$\frac{1}{\alpha_0} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \beta^k \bar{s}^k \quad (41)$$

gdzie:

$$\bar{s}^k = \int_0^L s^k \varphi(s) ds \quad (42)$$

jest  $k$ -tym momentem rozkładu prawdopodobieństwa długości ogniów nadkrytycznych. Rozwijając z kolei funkcję  $\exp(\beta \bar{s}^N)$  w szereg i odejmując stronami od równania (41) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha_0} - \exp((1 - \alpha_0)\gamma) &= \frac{1}{2}(1 - \alpha_0)^2 \gamma^2 (\bar{s}^2 / (\bar{s}^N)^2 - 1) + \\ &+ \frac{1}{3!}(1 - \alpha_0)^3 \gamma^3 (\bar{s}^3 / (\bar{s}^N)^3 - 1) + \dots \end{aligned} \quad (43)$$

przy czym:

$$\gamma = \beta \bar{s}^N / (1 - \alpha_0) \quad (44)$$

Algebraiczne równanie przestępne (43) umożliwia wyznaczenie wartości parametru  $\gamma$  jako funkcji prawdopodobieństwa wystąpienia ogniwa nadkrytycznego  $\alpha_0$  oraz momentów rozkładu ich długości. Uwzględnienie kolejnych momentów (wyrazów szeregu) zwiększa dokładność wyznaczania parametru  $\gamma$ .

Z równania (43) wynika, że dla dużych ciśnień ( $\alpha_0 \rightarrow 1$ ) parametr  $\gamma$  przyjmuje wartość jeden.

Podstawiając wyrażenie (39) do (34), krzywa potencjału kapilarnego dana będzie wzorem:

$$\frac{V_L(p)}{V_0} = \left[ \frac{2}{N} \frac{1 - A \exp(-(1 - \alpha_0)\gamma N)}{1 - \alpha_0} - A \gamma \exp(-(1 - \alpha_0)\gamma N) \right] \alpha_2 \quad (45)$$

gdzie  $N = L / \bar{s}^N$ . W najprostszym przypadku, dla  $A = 1$ , wyrażenie (45) będzie osiągało wartość jeden przy dużych ciśnieniach.

Krzywa potencjału kapilarnego dana wyrażeniem (45) zależy nie tylko od prawdopodobieństwa  $\alpha_0$  wystąpienia ogniwa nadkrytycznego w ośrodku i jego długości średniej  $\bar{s}$ , ale także od wyższych momentów rozkładu ich długości, poprzez parametr  $\gamma$ , którego wartość określa równanie (43). Umożliwia to badanie wpływu różnych parametrów rozkładu wymiarów na przebieg tych krzywych oraz analizę postaci wyrażen (45) dla różnych typów tych rozkładów.

### 3.1. Model o stałej długości ogniwa

Najprostszym modelem łańcuchowym architektury porów materiału porowatego jest model o stałej długości ogniów i stochastycznym rozkładzie ich średnic. Wówczas:

$$\begin{aligned}\psi(D, s) &= \bar{\psi}(D)\delta(s-a), & \varphi(s) &= \delta(s-a) \\ \alpha_o &= \int_{D^*}^{\infty} \bar{\psi}(D)dD, & \bar{s}^k &= \bar{s}^k = a^k, \bar{s} = a\end{aligned}\quad (46)$$

gdzie przez  $\delta(s)$  oznaczono deltę Diraca.

Po uwzględnieniu równania (13), z wyrażenia (19) otrzymujemy:

$$\alpha_2 = \int_{D^*}^{\infty} \vartheta(D)dD \quad (47)$$

gdzie wielkość:

$$\vartheta(D) = D^2 \bar{\psi}(D) / \bar{D}^2 \quad (48)$$

może być interpretowana jako objętościowy rozkład średnic ogniwi. Charakteryzuje on udział objętościowy ogniwi o różnych średnicach w całkowitej objętości porów ośrodka. W takim przypadku rozwiązanie równania (43) dane jest wzorem:

$$\gamma = -\frac{\ln(\alpha_o)}{1-\alpha_o}, \quad (49)$$

a wyrażenie (45) opisujące krzywą potencjału kapilarnego redukuje się do postaci:

$$\frac{V_L(p)}{V_o} = \left( \frac{2}{N} \frac{1-\alpha_o^N}{1-\alpha_o} + \frac{\ln(\alpha_o)}{1-\alpha_o} \alpha_o^N \right) \int_{D^*}^{\infty} \vartheta(D)dD \quad (50)$$

gdzie  $N = L/a$ .

Wyrażenie (50) jest aproksymacją ścisłego opisu zawartości rtęci w warstwie danego wzorem:

$$\frac{V_L(p)}{V_o} = \left( \frac{2}{N} \frac{1-\alpha_o^N}{1-\alpha_o} - \alpha_o^{N-1} \right) \int_{D^*}^{\infty} \vartheta(D)dD \quad (51)$$

wyprowadzonym w pracy [1].

### 3.2. Model kapilarny

W przypadku, gdy długość ogniwa jest równa grubości warstwy ( $L = a$ ), rozkład gęstości rtęci w warstwie jest jednorodny. Ze względu na zależność (20) otrzymujemy:

$$\hat{\rho}(u) = \hat{\rho}(L) = \hat{\rho}(0) = \alpha_2 \bar{\rho}. \quad (52)$$

Wówczas bezpośrednio z równania (35) mamy:

$$R(L) = \alpha_2 L \quad (53)$$

a wyrażenie (34), po uwzględnieniu zależności (19), przyjmuje postać:

$$\frac{V_L(p)}{V_o} = \int_{D^*}^{\infty} \vartheta(D) dD \quad (54)$$

Wyrażenie to określa krzywą potencjału kapilarnego w warstwie ośrodka porowatego o kapilarnej architekturze porów. Z jego postaci wynika, że w modelu kapilarnym struktury przestrzeni porów objętościowy rozkład średnic porów  $\vartheta(D)$  w pełni określa krzywą potencjału kapilarnego.

### 3.3. Model o stałej relacji długości ogniów

Rozważymy ośrodek o łańcuchowej architekturze przestrzeni porów, w którym długość ogniów jest proporcjonalna do ich średnicy:

$$s = \mu D \quad (55)$$

gdzie  $\mu$  jest współczynnikiem proporcjonalności. W takim przypadku funkcja rozkładu wymiarów ogniów będzie przyjmowała niezerowe wartości jedynie na prostej danej wzorem (55). Funkcja ta przyjmuje postać:

$$\psi(D, s) = \bar{\psi}(D) \delta(s - \mu D) \quad (56)$$

gdzie  $\bar{\psi}(D)$  jest rozkładem średnic ogniów. Rozkład ten określa jednocześnie postać funkcji  $\varphi(s)$  rozkładu ich długości:

$$\varphi(s) = \bar{\psi}(s/\mu) / \mu \quad (57)$$

Dla gęstości prawdopodobieństwa (56),  $k$ -ty moment rozkładu długości ogniów nadkrytycznych dany wzorem (42) zredukuje się do postaci:

$$\bar{s}^k = \bar{s}^k \alpha_k / \alpha_o \quad (58)$$

gdzie

$$\bar{s}^k = \int_0^L s^k \varphi(s) ds, \quad \alpha_k = \frac{1}{D^k} \int_{D^*}^{\infty} D^k \bar{\psi}(D) dD, \quad (59)$$

przy czym  $\bar{s}^k$  oraz  $\bar{D}^k$  ( $\bar{s}^k = \mu^k \bar{D}^k$ ) są odpowiednio  $k$ -tym momentem rozkładu długości i średnic ogniów w ośrodku. W szczególnym przypadku, dla  $k = 0$  i  $k = 2$  mamy:

$$\alpha_o = \int_{D^*}^{\infty} \bar{\psi}(D) dD, \quad \alpha_2 = \int_{D^*}^{\infty} D^2 / \bar{D}^2 \bar{\psi}(D) dD \quad (60)$$

Podstawiając (60) można napisać:

$$\frac{\bar{s}^k}{(\bar{s}^N)^k} = \alpha_o^{k-1} \frac{\bar{D}^k}{(\bar{D})^k} \frac{\alpha_k}{(\alpha_1)^k}, \quad N = \frac{L}{\bar{s}^N} = \frac{\alpha_o}{\alpha_1} \frac{L}{\bar{s}}, \quad (61)$$

wówczas wszystkie wielkości występujące w równaniu (43) są określone przez rozkład średnic ogniw  $\overline{\psi}(D)$ . Rozwiązanie tego równania umożliwia wyznaczenie parametru  $\gamma$ , a dzięki temu również krzywej potencjału kapilarnego (45).

Dla rozkładu wymiarów ogniw (56) udział objętościowy ogniw nadkrytycznych w ośrodku dany będzie wzorem:

$$\alpha_3 = \int_{D^*}^{\infty} \vartheta(D) dD \quad (62)$$

gdzie funkcja:

$$\vartheta(D) = D^3 / \overline{D^3} \overline{\psi}(D) \quad (63)$$

może być interpretowana jako objętościowy rozkład średnic ogniw w ośrodku.

### 3.4. Model o niezależnych rozkładach wymiarów ogniw

Przyjmujemy z kolei, że rozkład długości ogniw jest niezależny od rozkładu ich średnic. Wówczas:

$$\psi(D, s) = \overline{\psi}(D) \hat{\psi}(s) \quad (64)$$

a rozkład długości ogniw nadkrytycznych  $\varphi(s)$  jest tożsamy z rozkładem ich długości:

$$\varphi(s) = \hat{\psi}(s) \quad (65)$$

Z tego powodu dla wielkości  $\overline{s^k}^N$  mamy

$$\overline{s^k}^N = \overline{s^k}, \quad (66)$$

natomiast wielkości  $\alpha_0$  i  $\alpha_2$  dane są wzorami (60). Oznacza to, że w takim przypadku wyznaczenie krzywej potencjału kapilarnego (45) wymaga znajomości rozkładu średnic porów oraz wartości kolejnych momentów rozkładu ich długości.

## LITERATURA

- [1] Chatzis I., Dullien F.A.L., 1997. Modeling Pore Structure by 2D and 3D Networks with Applications to Sandstones. *Journal of Canadian Petroleum Technology*.
- [2] Cieszko M., Kempński M., 2006. Determination of Limit Pore Size Distributions of Porous Materials from Mercury Intrusion Curves. *Engng. Trans.* 54, 2.
- [3] Czuzmadzew I.A., Markin W.S., Transewicz M.R., 1971. *Macrokinetics of Processes in Porous Media*. Nauka 4(2) Moscow.
- [4] Dullien F.A.L., 1975. New Network Permeability Model of Porous Media. *AICHe Journal* 21(2).
- [5] Dullien F.A.L., 1979. *Porous Media*. Academic Press. New York.
- [6] León Y., León C.A., Thomas M.A., 1997. Recent Advances in the Interpretation of Mercury Porosimetry Data. *GIT Laboratory Journal*.

- [7] Scheideger A.E., 1957. The Physics of Flow Through Porous Media. Univ. Press. Toronto.
- [8] Webb P.A., Orr C., 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micrometitics Instrument Corporation. Norcross, GA, USA.
- [9] Winslow D.N., 1984. Advances in Experimental Techniques for Mercury Intrusion Porosimetry. Surf. Colloid Sci. 13.

DESCRIPTION OF CAPILLARY POTENTIAL CURVES  
OF POROUS MATERIALS.  
PORE SPACE ARCHITECTURE CHAIN MODEL APPLICATION

Summary

In the paper the capillary potential curves of porous material layer are described for the spatial model of pore space of chain architecture with random distribution of capillary link sizes. It is an extended proposal of the description presented in the earlier paper [2], in which the limit models of the pore network architecture have been analysed, i.e. the capillary model and chain model with constant length of links. These models were used for the determination of limit pore size distributions in porous material samples from capillary potential curves obtained applying the mercury intrusion method. In the present paper the integral Volterra equation II is derived for mercury density distribution in the semispace and in the layer of porous material during the mercury intrusion. There have been derived general expressions for capillary potential curves of porous layer for four special cases: pore architecture chain model: the model with constant length of links of capillary model, model with constant relation between the diameter and the length of links and the model with independent distributions of both link sizes. This allows for the analysis of dependence of capillary potential curves on the parameters of link length and diameter distributions.

Keywords: capillary potential curve, mercury porosimetry