

ТЕПЛОФИЗИКА

УДК 536.212

Гусейнов Г.Г.

ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, НАСЫЩЕННЫХ ФЛЮИДОМ

Guseinov G.G.

THE EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY OF POROUS GLASSES SATURATED WITH FLUIDS

Впервые экспериментально исследована эффективная теплопроводность пористых стекол, насыщенного диоксидом углерода (CO₂), н-гексаном (C₆H₁₄) и нефтью в интервале температур 290-380К и давлениях 1.333Па-18.7МПа.

Выявлены механизмы передачи тепла, изучалось влияние температуры и давления, оценивалась роль молекул CO₂, C₆H₁₄ и нефти, находящихся внутри пор, на поведение эффективной теплопроводности пористых стекол. Выявлены механизмы передачи тепла в пористых средах, насыщенных флюидом.

Ключевые слова: *теплопроводность, пористые стекла, диоксид углерода, н-гексан, нефть.*

Effective thermal conductivity of the porous glasses saturated with the carbon dioxide, n – hexane, and oil has been researcher in the temperature intervals from 290 K to 380 K and at the pressures from 1.333Pa to 18.7 MPa.

Heat passage mechanisms has been detected, the influence of temperature and pressure has been studies, the effect of CO₂, C₆H₁₄, and oil molecules, being inside pores, on the behaviour of effective thermal conductivity of porous glasses. Heat passage mechanisms in the porous media saturated by fluid has been detected.

Key words: *thermal conductivity, porous glass, carbon dioxide, n-hexane, petroleum.*

В настоящее время в различных отраслях науки и техники широкое применение находят пористые материалы, насыщенные жидкостью или газом.

Одной из важных задач при их изучении является исследование их теплофизических свойств, в частности, коэффициента теплопроводности (λ).

Пористые материалы, насыщенные жидкостью или газом, являются сложными объектами.

Исследования λ в пористых материалах необходимы для моделирования и построения физической картины механизмов теплопередачи в неоднородных средах, и возможностей применения результатов исследований в народном хозяйстве.

Пористые среды, насыщенные флюидами недостаточно экспериментально изучены в широкой области параметров состояния [1-4].

Хотя на сегодняшний день и имеется в литературе теоретические разработки и формулы, по которым можно рассчитать эффективную теплопроводность ($\lambda_{эф}$) пористых сред, насыщенных жидкостью или газом, остается актуальной задача их экспериментального исследования, т.к. они дают более конкретные и точные значения теплопроводности.

Работа была проведена с целью изучения поведения эффективной теплопроводности пористого стекла, насыщенного н-гептаном (C₆H₁₄) и диоксидом углерода (CO₂), в широкой области параметров состояния.

Кроме того, ставилась задача и определения влияния разнородных по массе и структуре молекул (C_6H_{14}) и (CO_2), находящихся внутри пор, на эффективную теплопроводность пористого стекла.

В качестве объектов исследования были выбраны пористые спеченные материалы из стекла, имеющие твердый каркас и взаимопроникающие поры, которые являются модельными объектами исследования - они однородны и могут быть использованы как модели различных гетерогенных сред - рис.1. Пористые стекла имели плоский вид, определенный диаметр и толщину.

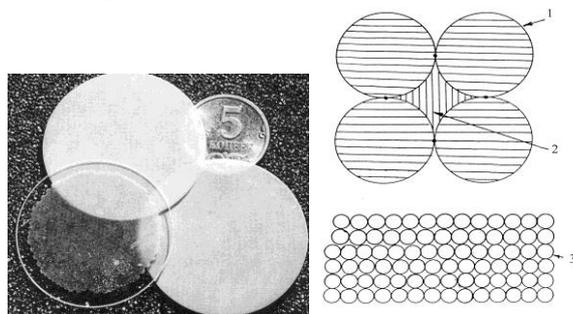


Рисунок 1 - Пористый образец с сообщающимися порами: а) вид образца, б) образец с указанием составляющих: 1 – зерно стекло; 2 – флюид в межзеренном пространстве; 3 – пористое стекло.

В работе использованы пористые стекла, изготовленные из: кварцевого стекла марки КВ, химически стойкого стекла ХС3, стекла АБ-1, которые имели среднюю пористость, соответственно 10%, 40%, 40%. Стекла имели средний размер пор, соответственно: $6 \cdot 10^{-5}$, $16 \cdot 10^{-6}$, $16 \cdot 10^{-6}$ м., диаметр $42 \cdot 10^{-3}$ м., толщину $3055 \cdot 10^{-6}$ м.

Стекла КВ, ХС3 и АБ-1 имели следующие составы: SiO_2 -99,9%; SiO_2 -71,5%, Na_2O -14,5%, CaO -6,5%, Al_2O_3 -2,5%, MgO -2,5%, B_2O_3 -2,0%, K_2O -0,5% и SiO_2 -75%, Na_2O -13%, CaO -4%, MgO -5%, Al_2O_3 -3%.

Другими объектами исследования были выбраны чистые вещества: C_6H_{14} и CO_2 , у которых теплопроводность достаточно хорошо изучена в широкой области параметров состояния [5]. Эти вещества в исследованной области температур и давлений стабильны и не разлагаются.

Для получения достоверных экспериментальных данных, измерения теплопроводности проведены абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя.

Разработанные нами, и многократно проверенные высокоточные устройства [6,7], позволяют получать данные, с погрешностью, не превышающей 1,2%.

Измерение теплопроводности проводили по изобарам при фиксированной температуре, с изменением давления.

На рис.2. приведены результаты экспериментального исследования $\lambda_{эф}$ пористых стекол, изготовленные из: кварцевого стекла марки КВ, химически стойкого стекла ХС-3, стекла АБ-1, насыщенные CO_2 в интервале температур 290-370К, при различных давлениях. На рис.2 показана иерархия теплопроводности веществ, исследованных автором, а также приведены значения теплопроводности материалов, имеющиеся в литературе.

Из рис.2 видно, что с увеличением температуры $\lambda_{эф}$ пористых стекол, насыщенных CO_2 , растет, во всем исследованном интервале температур. Самую большую теплопроводность имеет плавненное кварцевое стекло марки КВ. Также, видно, что $\lambda_{эф}$ пористого кварцевого стекла, насыщенного CO_2 на 65-75 и 70-80% больше, чем у пористого стекла АБ-1 и ХС-3, насыщенного CO_2 , при давлении 10МПа.

По-видимому, это связано с тем, что кварцевое стекло более однородно, чем стекла АБ-1 и ХС-3. Причем $\lambda_{эф}$ в насыщенных образцах гораздо больше, чем в вакуумированном пористом стекле ХС-3 (см. рис.2).

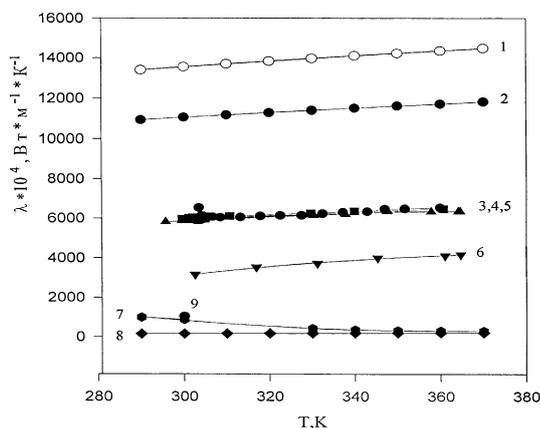


Рисунок 2 - Зависимости теплопроводности веществ от температуры: где 1,2,3,4,5,6,7,8, соответственно теплопроводности: 1 - кварц плавный марки КВ [8]; 2 - пористое кварцевое стекло, насыщенное CO_2 при давлении 18.7МПа; 3- пористое стекло АБ-1 (Пор16), насыщенное CO_2 при давлении 10МПа; 4,5 - пористое стекло ХС-3 (Пор16), насыщенное CO_2 при давлениях, соответственно 10МПа, 3.432МПа; 6 - пористое вакуумированное стекло ХС-3 (Пор16), при давлении 1.333Па; 7,8 - CO_2 при давлениях 10МПа и 0.1МПа [5]; 9 - CO_2 внутри пор стекла - расчет.

Рост теплопроводности по изобарам, в интервале температур 290-370К, для пористого кварцевого стекла (18.7МПа), стекла АБ-1 (10МПа) и ХС-3 (10МПа), насыщенного CO_2 , соответственно составляют 21%, 16% и 10.08%.

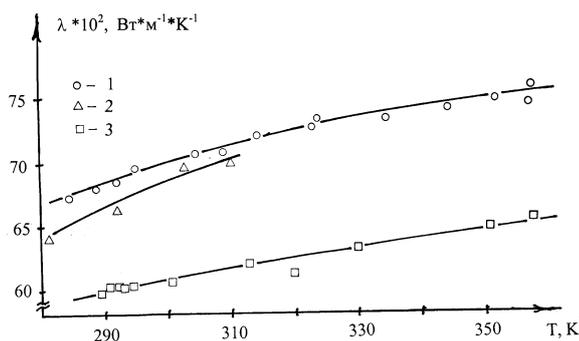


Рисунок 3 - Зависимость эффективной теплопроводности пористого стекла от температуры: 1,2,3 – соответственно: $\lambda_{\text{эф}}$ пористого стекла, насыщенного C_6H_{14} при давлении 10МПа, 0.1МПа, и CO_2 , при давлении 10МПа.

Приводятся результаты и экспериментального исследования $\lambda_{\text{эф}}$ пористого стекла, насыщенного C_6H_{14} и CO_2 , в интервале температур 290-370К и давлениях 0.1-10МПа – рис.3.

Из графика (см. рис.3) видно, что с увеличением температуры $\lambda_{\text{эф}}$ пористого стекла, насыщенного C_6H_{14} и CO_2 , растет. Кроме того, она растет и с увеличением давления от 0.1МПа до 10МПа.

Рост $\lambda_{\text{эф}}$ в зависимости от температуры, для пористого стекла, насыщенного C_6H_{14} и CO_2 , соответственно: 11,03% и 10,08%. Кроме того, в одном и том же образце, и при одних и тех же параметрах, $\lambda_{\text{эф}}$ в насыщенных C_6H_{14} образцах больше, чем в образцах с CO_2 (см. рис.3). В интервале температур 290-370К оно достигает 15,27%, в то время, как разница между теплопроводностью C_6H_{14} и CO_2 в свободном состоянии, при тех же параметрах, составляет 46-244%.

На рис.4. приводятся результаты экспериментального исследования $\lambda_{\text{эф}}$ молибденового стекла С52-1, насыщенного C_6H_{14} и CO_2 , в интервале температур 290-370К и давлениях 0.1-10МПа – Рис.4.

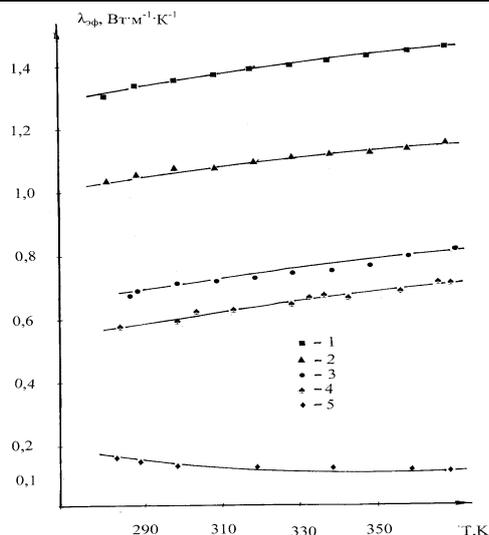


Рисунок 4 - $\lambda_{эф}$ пористого стекла, насыщенного н-гексаном, в интервале температур 290-370К и давлениях 0.1-10МПа, где 1,2,3,4,5 – соответственно: теплопроводность плавленого кварца КВ; теплопроводность молибденового стекла (сплошного) – С52-1; $\lambda_{эф}$ пористого стекла ХС-3, насыщенного C_6H_{14} ; $\lambda_{эф}$ пористого – молибденового стекла С52-1, насыщенного C_6H_{14} ; теплопроводность C_6H_{14} ; при давлении 10МПа.

Из графика видно, что с увеличением температуры $\lambda_{эф}$ пористого стекла, насыщенного н-гексаном растет в исследованном интервале температур составляет 18,93%.

Кроме того, видно, $\lambda_{эф}$ в насыщенных н-гексаном больше, в образцах, где матрица изготовлена из стекла ХС-3, чем - в образцах из стекла С52-1. В интервале температур 290-370К оно достигает 16%. По – видимо, это связано с большим процентным содержанием диоксида кремния в стекле ХС-3, по сравнению со стеклом С52-1.

Экспериментально исследована эффективная теплопроводность пористого стекла, насыщенного нефтью в интервале температур 295-380К и давлении 10МПа. Образцами являлись: пористое стекло с размером пор 16мкм, пористостью 40%; дегазированная нефть (завод Каспий-1, г. Махачкала).

Исследования показывают, что $\lambda_{эф}$ пористого стекла, насыщенного нефтью с повышением температуры растет во всем исследованном интервале температур. $\lambda_{эф}$ для пористого стекла, насыщенного нефтью больше, чем насыщенного чистым углеводородом (н-гексан).

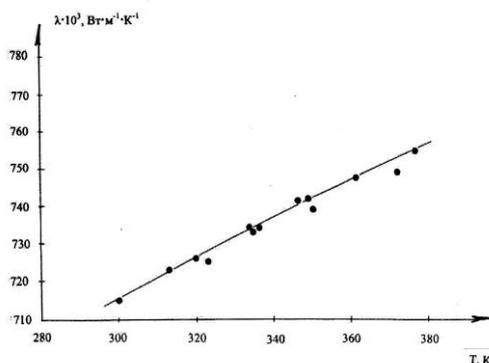


Рисунок 5 - Зависимость эффективной теплопроводности ($\lambda_{эф}$, $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$) пористого стекла (со средним размером пор $16 \cdot 10^{-6}м.$), насыщенного нефтью от температуры (Т, К) при давлении 10 МПа.

В последнее время интенсивно исследуются наножидкости (размер частиц 1-100нм) [14]. Нефть, является смесью углеводородов и, по сути, является наножидкостью.

Еще больший интерес вызывают исследования теплопроводности пористых сред, у которых резко выраженная удельная поверхность, что существенным образом влияет на $\lambda_{эф}$ пористой среды, насыщенной флюидом. Здесь начинают проявляться размерные эффекты, и влияние наноструктур [13].

Экспериментальное исследование пористых сред, насыщенных флюидами отвечает этому.

Проведенные исследования (см. рис.1,2,3,4,5) показывают, что рост $\lambda_{эф}$ пористого стекла, насыщенного флюидом происходит почти по линейному закону.

Это соответствует утверждению Киттеля [9], о том, что в аморфных материалах при комнатных и более высоких температурах теплопроводность определяется соотношением:

$$\lambda = \text{const} \cdot T \quad (1)$$

Пористые стекла, насыщенные флюидом представляют систему, состоящую из многих фаз – (твердое тело, жидкость и газ) [10].

В пористом стекле, насыщенном диоксидом углерода, тепло передается через скелет каркас (зерно), контактные пятна, молекулами газа или жидкостью, и излучением:

$$Q = Q_{\text{кондук}} + Q_{\text{конвек}} + Q_{\text{рад}} \quad (2)$$

где $Q_{\text{конд.}}$, $Q_{\text{конв.}}$, $Q_{\text{рад.}}$, соответственно, кондуктивная, конвективная и радиационная составляющие передачи тепла.

Радиационная составляющая теплопроводности оценена по формуле [11]:

$$\lambda = 2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma \cdot T^3 \cdot h \quad (3)$$

Она мала - $3 \cdot 10^{-5}\%$ от $\lambda_{эф}$ для пористого стекла, и $\approx 7 \cdot 10^{-6}\%$ от величины теплопроводности кварцевого стекла, и ею можно пренебречь.

Передачу тепла конвекцией не учитывали из-за ограниченного размера пор и микроразорв на стыке частиц, что препятствует возникновению конвекции.

Передача тепла в пористом стекле, насыщенном C_6H_{14} и CO_2 , в основном, осуществляется теплопроводностью основы-скелета пористого материала (аморфное вещество), где имеет место фонный механизм передачи тепла, и теплопроводностью насыщающего флюида.

Факт того, что $\lambda_{эф}$ пористых стекол, различных марок, насыщенных флюидами, при одинаковых параметрах, меньше λ стекла матрицы, можно объяснить возникновением теплового сопротивления, искривлением линий теплового потока и их стягиванием к микропятнам касания зерен - механизм рассеяния фононов на неоднородностях.

Результаты исследований, также, показывают, что $\lambda_{эф}$ пористого кварцевого стекла, насыщенного флюидом больше, чем у стекол марок ХС-3, АБ-1, С52-1, что и подтверждают результаты, показанные на графиках. Причина такого поведения, по-видимому, связана с тем, что структура кварцевого стекла более однородна, что приводит к меньшему рассеянию фононов на неоднородностях в стекле.

Полученные экспериментальные результаты по теплопроводности пористых стекол могут внести определенный вклад в деле более точного выявления механизмов передачи тепла теплопроводностью в стеклах, в исследованном интервале температур.

Результаты экспериментального исследования $\lambda_{эф}$ пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода, мы решили сравнить с вычисленными значениями $\lambda_{эф}$ пористого стекла, насыщенного CO_2 , полученным по известным из литературы уравнениям, и сделать соответствующие выводы. Для расчета теплопроводности стекла (зерна) воспользовавшись формулой Миснар А. [4], зная доли компонентов пористого стекла:

$$\lambda = 9,3 \cdot 10^{-2} \cdot n \cdot M^{-5/6} \cdot (T_{пл} \cdot \rho)^{1/2} \quad (4)$$

Для использованного в нашей работе пористого стекла ХС3 доли компонентов таковы: $P_{SiO_2}=0,715$; $P_{Na_2O}=0,145$; $P_{CaO}=0,065$; $P_{Al_2O_3}=0,025$; $P_{Al_2O_3}=0,025$.

Тогда $\lambda_{эф}$ (ст. матрицы) = $1,1066$ (Вт·м⁻¹·К⁻¹).

Для вычисления $\lambda_{эф}$ пористых стекол, насыщенных флюидом, мы выбрали формулу Литовского Е. Я. [12]:

$$\lambda_{эф} / \lambda_{ТВ} = (1-P) \cdot (1-P)^{1/2} + P^{1/4} \cdot \gamma \quad (5)$$

где соответственно: $\lambda_{эф}$, $\lambda_{ТВ}$, $\lambda_{пор}$ - теплопроводность пористого материала, материала матрицы и вещества внутри пор; $\gamma = \lambda_{пор} / \lambda_{ТВ}$; P - пористость.

Рассчитаем эффективную теплопроводность пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода, при $T = 300$ К по формуле (5).

Тогда, учитывая, что:

$$\lambda_{ТВ} = 1,1066 \text{ (Вт·м}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)}, P = 0,4; \lambda_{CO_2} (T = 300 \text{ К}, P = 10 \text{ МПа}) = 0,0874 \text{ (Вт·м}^{-1}\text{·К}^{-1}\text{)},$$

получим: $\lambda_{эф} = \lambda_{ТВ} \cdot (1-P) \cdot (1-P)^{1/2} + P^{1/4} \cdot \lambda_{CO_2}$, откуда, для пористого стекла, насыщенного CO_2 - $\lambda_{эф} = 0,591223$ (Вт·м⁻¹·К⁻¹).

Для пористого же стекла, насыщенного CO_2 при температуре 300К и при давлении 10МПа экспериментальное значение $\lambda_{эф} = 0,5961$ (Вт·м⁻¹·К⁻¹). Расхождение составляет (-0,818151%).

Проведенные исследования показывают, что передача тепла в пористых - гетерогенных материалах, в основном, осуществляется по скелету – матрице, и только его часть передается по флюиду, находящемуся в межпоровом пространстве.

Выяснено, что основным механизмом передачи тепла в пористых средах, насыщенных флюидом является теплопроводность, а конвекция и излучение имеет очень малые значения (при исследованных параметрах), и не учитываются в этих условиях. Установлено, что аддитивность для гетерогенных сред теплопроводности не выполняется.

Полученные результаты, также, могут быть использованы для решения прикладных задач - изучению структуры теплового поля земной коры, и процессов, связанных с поисками, разведкой, разработкой нефтяных и газовых месторождений, способствует расширению задач термокаротажа скважин.

Библиографический список:

1. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. Москва: ГИФМЛ, 1962. – 456с.
2. Морохов И.Д., Лаповок Л.И. Физические явления в ультрадисперсных средах. Москва: Энероатомиздат, 1984. – 224с.
3. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Ленинград: Энергия, 1974. – 264с.
4. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. Москва: Мир, 1968. – 464с.
5. Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П., Тарзиманов А.А. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. Москва: Энергоатомиздат, 1990. – 352с.
6. Патент Российской Федерации № 2096773 кл. 6 G 01 N25/20. Гусейнов Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности. – Бюллетень. Изобретения.ВНИИПИ. М. 1997, № 32, ч.2, С.345.
7. Патент Российской Федерации № 2124717 кл. 6 G 01 N25/18. Гусейнов Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности. – Бюллетень. Изобретения. ВНИИПИ. М. 1999, № 1, С.414
8. ГСССД 660-84. Кварц плавный марки КВ. Коэффициент теплопроводности в диапазоне температур 80-500К. Москва: Издательство стандартов, 1985. 16с

9. Kittel, C. Interpretation of thermal conductivity of glasses // *Phys. Rev.* – 1949, v. 75. N 6. p. 972-985.
10. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. Москва: Химия, 1982. – 319с.
11. Мень А.А., Сетгарова З.С. Степень черноты кварцевого стекла // *Теплофизика высоких температур* . - 1972, т. 10, №2. – С. 279-284.
12. Литовский Е.Я. Интерполяционная формула для выражения зависимости теплопроводности от пористости твердых материалов // *Известия АН СССР Неорганические материалы*. – 1980, № 16, С. 559-569.
13. Гусейнов Г.Г. Экспериментальное исследование максимумов теплопроводности пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода // *Известия Самарского НЦ РАН*, 2009, т.11, № 5 (2), с.390-393.
14. Calvin H. Li., Peterson G. P. The effect of particle size on the effective thermal conductivity of Al₂O₃ - water nanofluids // *J. Appl. Phys.* 101, 044312 (2007); doi:10.1063/1.2436472