

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАКСИМУМОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

© 2009 Г.Г. Гусейнов^{1,2}

¹ Институт физики Дагестанского научного центра РАН

² Дагестанский государственный технический университет

Поступила в редакцию 27.11.2009

Впервые экспериментально исследована эффективная теплопроводность пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода в критической области. В критической области обнаружены: максимум теплопроводности, уменьшение его амплитуды, смещение температуры максимума в сторону низких температур, проявление максимума в более широком интервале температур, чем для чистого диоксида углерода.

Ключевые слова: *теплопроводность, критическая область, фазовый переход, наноструктуры*

Исследования пористых материалов, насыщенных флюидами вблизи фазовых переходов 2-го рода и критического состояния вещества необходимы: для развития теорий фазовых переходов и критических явлений; для изучения поверхностных явлений на границе твердое тело-жидкость; для развития сверхкритических технологий экстракции остаточной нефти из пластов [1, 2]. Неисследованной при этом остается специфика теплопроводности (λ) в микропористых и дисперсных системах. Особенно важно изучение поведения веществ в замкнутых объемах и пористых средах для исследования различных размерных эффектов.

Цель работы: изучение поведения λ диоксида углерода (CO_2) в пористом стекле.

В настоящем сообщении приведены результаты, демонстрирующие необычное поведение λ для CO_2 в микропористом стекле, в частности, в критической области. **В качестве объектов исследования** были выбраны пористые стекла, имеющие твердый каркас и взаимопроникающие поры. Они однородны и могут быть использованы как модели гетерогенных сред. Образцы имели средний размер пор $16 \cdot 10^{-6}$ м, диаметр $42 \cdot 10^{-3}$ м и толщину $3055 \cdot 10^{-6}$ м. Другим объектом исследования было выбрано чистое вещество – CO_2 , у которого λ достаточно хорошо изучена в широкой области параметров состояния, включая критическую область [3-5].

Измерения λ проведены абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя с погрешностью, не превышающей 1,2%. Подробности о конструкции

устройств и методики определения λ приведены в работе [6].

В работе впервые приводятся результаты экспериментального исследования эффективной теплопроводности ($\lambda_{\text{эф}}$) пористого стекла, насыщенного CO_2 , в интервале температур 290-370 К и давлении 7,379 МПа (рис. 1).

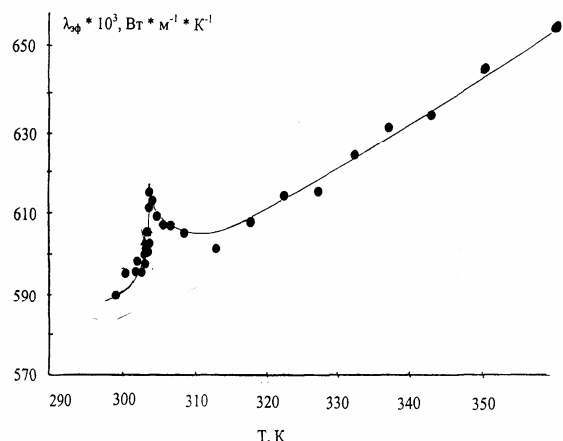


Рис. 1. Зависимость эффективной теплопроводности ($\lambda_{\text{эф}}$) от температуры (T , К) по критической изобаре 7,379 МПа: пористое стекло, насыщенное диоксидом углерода (данные автора)

Из рис.1. видно, что с увеличением температуры $\lambda_{\text{эф}}$ пористого стекла, насыщенного CO_2 , в основном, растет. Рост $\lambda_{\text{эф}}$ в зависимости от температуры для пористого стекла, насыщенного CO_2 , составляет 10,08%. Пористые стекла, насыщенные CO_2 , представляют систему, состоящую из многих фаз – сочетание, твердого, жидкого и газообразного состояний [7]. В пористом стекле, насыщенном CO_2 , тепло передается через скелет – каркас, контактные пятна, молекулами газа или жидкости и излучением:

Гусейнов Гасан Гусейнович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. E-mail: guseinovgg@mail.ru

$$Q = Q_{\text{кондукт.}} + Q_{\text{конвекц.}} + Q_{\text{рад.}} \quad (1)$$

Радиационную составляющую λ оценивали по формуле из [8]:

$$\lambda_{\text{рад}} = 2\varepsilon^2 \sigma T^3 h \quad (2)$$

где: ε – степень черноты поверхности поры (для кварцевого стекла 0,03); σ – постоянная Стефана-Больцмана – $(5,67032 \cdot 10^{-8} \text{ Вт м}^{-2} \text{ К}^{-4})$; T – температура, К – (300 К); h – в приближении размер поры – $16 \cdot 10^{-6}$ м. Вычисленное по формуле (2) значение $\lambda_{\text{рад}} = 4,41 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что составляло $13 \cdot 10^{-60}\%$ от $\lambda_{\text{эф}}$ пористого стекла, и $3 \cdot 10^{-60}\%$ от величины молекулярной λ кварцевого стекла ($\lambda_{\text{кварца}}$), и ею можно пренебречь. Передачу тепла конвекцией не учитывали из-за ограниченного размера пор и микрозазоров на стыке частиц, что препятствует ее возникновению. Таким образом, передача тепла в пористой среде, насыщенной CO_2 , в основном осуществляется λ основы – скелета пористого материала – стекла, и имеет место фононный механизм передачи тепла.

Рассматривая результаты исследования $\lambda_{\text{эф}}$, приведенной на рис. 1, видим, что на изобаре 7,379 МПа при температуре 303,85 К наблюдается резко выраженный максимум. Были сравнены параметры, при которых наблюдается максимум теплопроводности (λ_{max}) для пористого стекла, насыщенного CO_2 , и для CO_2 , находящегося в свободном состоянии (рис. 2). Для этого воспользовались результатами экспериментального исследования λ для CO_2 , выполненных в критической области [3, 4]. Из сравнения видно, что наблюдаемый на рис. 2. – λ_{max} для пористого стекла, насыщенного CO_2 , попадает в область критического состояния чистого CO_2 [1, 3-5].

Можно констатировать факт того, что нами впервые экспериментально исследована $\lambda_{\text{эф}}$ пористого стекла, насыщенного CO_2 , в критической области и обнаружен λ_{max} . Из рис. 2., по данным [3, 4] видно, что λ_{max} чистого CO_2 , находящегося в свободном состоянии, наблюдается при критическом давлении $P_{\text{к}}=7,4077$ МПа и критической температуре $T_{\text{к}}=304,35$ К. Критические параметры для CO_2 , установленные по изучению других физических свойств (P, ρ, T), выполненные с высокой точностью [10], составляют: $P_{\text{к}}=7,3773$ МПа и $T_{\text{к}}=304,128$ К.

Таким образом, видно, что $T_{\text{к}}$ для CO_2 внутри пористого стекла наблюдается при температуре соответственно на $0,5^\circ$ и на $0,278^\circ$ ниже $T_{\text{к}}$, чем у чистого CO_2 , установленных соответственно [4, 5] и [9]. Сравнения же амплитуд λ_{max} в критической области

пористого стекла, насыщенного CO_2 , с λ_{max} чистого CO_2 , по критической изобаре (см. рис. 2), показывает, что амплитуда λ_{max} для чистого CO_2 в 3,2 раз больше. λ_{max} для CO_2 возрастает на 81,7% от величины значения λ основания, и этот рост наблюдается в интервале температур в 1° , в то время как λ_{max} для пористого стекла, насыщенного CO_2 , возрастает по сравнению с основанием только на 4%, которое наблюдается в интервале температур в 12° .

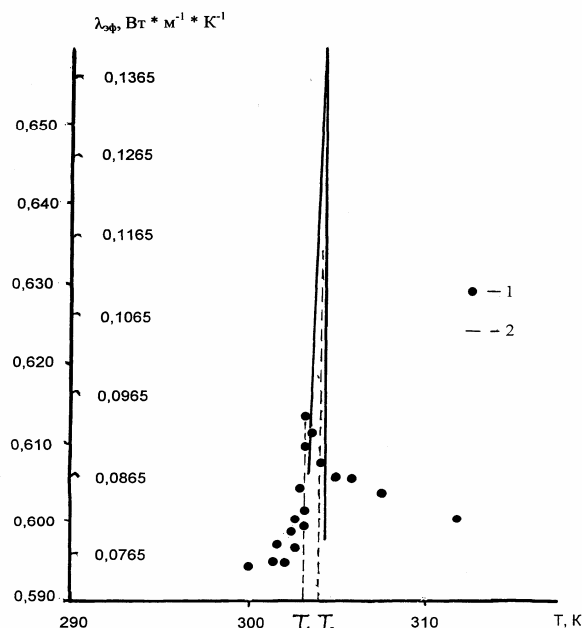


Рис. 2. Зависимость эффективной теплопроводности ($\lambda_{\text{эф}}$) от температуры ($T, \text{ К}$) по критической изобаре 7,379 МПа в окрестности критической точки ($T_{\text{к}}$): 1 – пористого стекла, насыщенного CO_2 (данные автора); 2 – CO_2 – по данным [4].

Смещение температуры фазового перехода и уменьшение амплитуды λ_{max} в пористом стекле, насыщенном CO_2 , скорее всего происходит из-за того, что под влиянием поверхностного поля стекла CO_2 , находящаяся на стыках зерен-флюид, структурируется. Повидимому, начинают проявляться размерные эффекты в пористом стекле, т.е. на поведение CO_2 начинает влиять развитая поверхность пор. Подобные же образования по изучению других свойств и на других веществах были обнаружены в работе [10]. На структурирование жидкости в поверхностном слое, особенно в критической области, указывается и в работе [11]. Хотя доля структурированного состояния CO_2 еще очень мала по сравнению с объемной фазой, тем не менее они могут оказывать влияние и определять объемные свойства CO_2 .

Размерные эффекты в ограниченном пространстве пор могут привести к понижению внутренней энергии CO_2 , что в свою очередь

приводит к смещению температуры фазового перехода (T_k) - CO_2 внутри пор. Одновременно увеличенная поверхность пор не дает развиваться флуктуациям плотности CO_2 , гасит амплитуду λ_{max} пористого стекла, насыщенного CO_2 . Размытость температуры перехода в критической области для $\lambda_{эф}$ пористого стекла, насыщенного CO_2 , по нашему мнению, происходит из-за дисперсии толщины прослоек CO_2 между зернами в стекла. Кроме того, доля граничного ориентационного-упорядоченного слоя CO_2 на стыке зерен увеличивается по мере продвижения от центра поры к микропятнам касания зерен, т.к. это соответствует другому состоянию CO_2 , то и фазовый переход второго рода будет происходить постепенно в некотором интервале температур. Из сказанного выше можно сделать следующий вывод: находящийся внутри пористого стекла CO_2 все-таки проявляет свои индивидуальные особенности в критической области.

Для выяснения поведения CO_2 внутри пор была рассчитана его λ . Выяснено, что λ для CO_2 внутри пор на 18,64% больше, чем в свободном объеме. По-видимому, это тоже связано с тем, что CO_2 внутри пор у поверхности стекла (на определенную толщину) более структурирован, образуются двухфазные аморфно-кристаллические структуры – наноструктуры в CO_2 (с толщиной слоя в 10-1000 нм), и обладает большей λ , чем в свободном объеме.

Воспользуемся данными о плотности стекла ХС-3 при 290 К [12], равном 2490 кгм^{-3} и формулой, предложенной Шибряевым Е.Ф. [13]:

$$\lambda_{эф. пор} \lambda_{эф. к.}^{-1} = \rho_{пор}^2 \rho_{к.}^{-2} \quad (3)$$

где $\lambda_{эф. пор.}$, $\lambda_{эф. к.}$ – эффективная теплопроводность пористого и компактного (сплошного) материала; $\rho_{пор.}$, $\rho_{к.}$ – плотность пористого и без пористого материала (стекла).

Тогда можно написать:

$$\rho_{пор.} = \rho_{к.} (\lambda_{эф. пор.} \lambda_{эф. к.}^{-1})^{1/2} \quad (4)$$

Формула связывает характеристики пористых сред по правилу искажения. Рассчитанная по этой формуле эффективная плотность CO_2 увеличивается с приближением к критической области, достигает максимального значения при T_k и уменьшается по мере удаления от нее. По-видимому, это связано с увеличением локальной плотности CO_2 вблизи поверхности стекла и его структурированием.

Выводы: предлагается новый подход к изучению свойств наноразмерных образований в пористых и дисперсных системах по исследованию их теплофизических свойств, которые открывают новые пути к пониманию физико-химических процессов в наноструктурах. Полученные данные по теплопроводности внесут определенный вклад в изучение физики фазовых переходов второго рода и критического состояния вещества, позволят оптимально проектировать установки по сверхкритической экстракции тяжелых углеводородов из земных недр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Анисимов, М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 271 с.
2. Гиматудинов, Ш.К. Физика нефтяного и газового пласта / Ш.К. Гиматудинов, А.И. Ширковский. – М.: Недра, 1982. – 312 с.
3. Guildner, L.A. Thermal conductivity of gases. II. Thermal conductivity of carbon dioxide near the critical point // J. Res. NBS. – 1962. – V. 66 A, N. 4. – P. 34.
4. Michels, A. Thermal conductivity of carbon dioxide in the critical region / A. Michels, J.V. Sengers, P.S. Van der Gulik // Physica. – 1962. - V. 28, N. 12. – P. 1201-1264.
5. Sengers, J.V. Transport properties of fluid near critical points // Int. J. Thermophys. – 1985. – V. 6, N. 3. – P. 203-232.
6. Патент Российской Федерации № 2124717 кл. 6 G 01 N25/18. Гусейнов Г.Г. Устройство для измерения теплопроводности. – Бюл. Изобретения. ВНИИПИ. – М. 1999, № 1, С. 414.
7. Хейфец, Л.И. Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. – М.: Химия, 1982. – 319 с.
8. Мень, А.А. Степень черноты кварцевого стекла / А.А. Мень, З.С. Сеттарова / Теплофизика высоких температур. – 1972. – Т. 10, №2. – С. 279-284.
9. Duschek, W. Measurement and correlation of the relation of carbon dioxide / W. Duschek, R. Kleinrahm, W. Wagner // J. Chem. Thermodynamics. – 1990. – V. 22. – P. 841-864.
10. Дерягин, Б.В. Оптическая анизотропия граничных слоев нитробензола, образованных на поверхности стекла / Б.В. Дерягин, Ю.М. Поповский, Г.П. Силенко // ДАН СССР. – 1972. – Т. 207. – С. 1153-1157.
11. Пишеницын, В.И. Исследование отражения света и толщины поверхностного слоя в системе гексан – нитробензол / В.И. Пишеницын, А.И. Русанов // ЖФХ. – 1972. – Т. 46, вып. 4. – С. 1031-1033.
12. Миснар, А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. – М.: Мир, 1968. – 464 с.
13. Шибряев, Е.Ф. Пористые проницаемые спеченные материалы. – М.: Металлургия, 1982. – 167 с.

EXPERIMENTAL RESEARCH OF THERMAL CONDUCTIVITY MAXIMUM OF CARBON DIOXIDE IN CRITICAL AREA

© 2009 G.G. Guseynov^{1,2}

¹ Institute of Physics Dagestan Scientific Centre RAS

² Dagestan State Technical University

For the first time effective thermal conductivity of the porous glass saturated by carbon dioxide in critical area is experimentally researched. In critical area are detected: maximum of thermal conductivity, decrease of its amplitude, displacement of temperature maximum aside low temperatures, appearance of maximum in wider interval of temperatures, than for pure carbon dioxide.

Key words: *thermal conductivity, critical area, phase change, nanostructures*