

Аниканова Т.В., канд. техн. наук, доц.,

Рахимбаев Ш.М., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛООВОГО ПРИСТЕННОГО СЛОЯ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОРИСТЫХ И ЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

anikanova@bsu.edu.ru

Известно, что на коэффициент теплопроводности пористых и зернистых материалов оказывают влияние различные факторы, такие как, пористость, коэффициент теплопроводности газа, заключенного в порах, коэффициент теплопроводности самих частиц, контактная теплопроводность, коэффициент теплопроводности газового микрозазора. Для теплоизоляционных пористых материалов большое влияние на величину коэффициента теплопроводности оказывает перенос тепла с помощью слоя газа, адсорбированного на поверхности твердой фазы. Ниже излагаются результаты исследования авторов о причинах образования этого слоя.

Ключевые слова: тепловой пристенный (пограничный) слой, пористость, эффективный коэффициент теплопроводности, адсорбционный слой.

Введение. Ранее в работах [1, 2] авторами было установлено влияние теплового пограничного (пристенного) слоя камня на коэффициент теплопроводности пористых и пустотных материалов. Показано, что при учете его роли легче понять влияние пустотности материала на теплотехнические характеристики. Концепция теплового пограничного слоя позволяет понять причину того, что при одинаковой поровой структуре материалов различного состава их теплотехнические характеристики отличаются. И, наоборот, у материалов сходного свойства, но с отличной формой и размерами пор коэффициент теплопроводности отличается мало.

Основная часть. В работе А. Маснара [3] были рассмотрены вопросы зависимости коэффициента теплопроводности воздуха от ширины воздушной прослойки между параллельно расположенными плоскостями. Было показано, что коэффициент теплопроводности воздуха увеличивается более чем в два раза, если размер полости превышает 8 мм. Если изобразить данные работы [3] графически (рис. 1), то можно убедиться, что увеличение эффективного коэффициента теплопроводности по мере роста толщины слоя происходит по линейной зависимости с коэффициентом корреляции равным 0,9967.

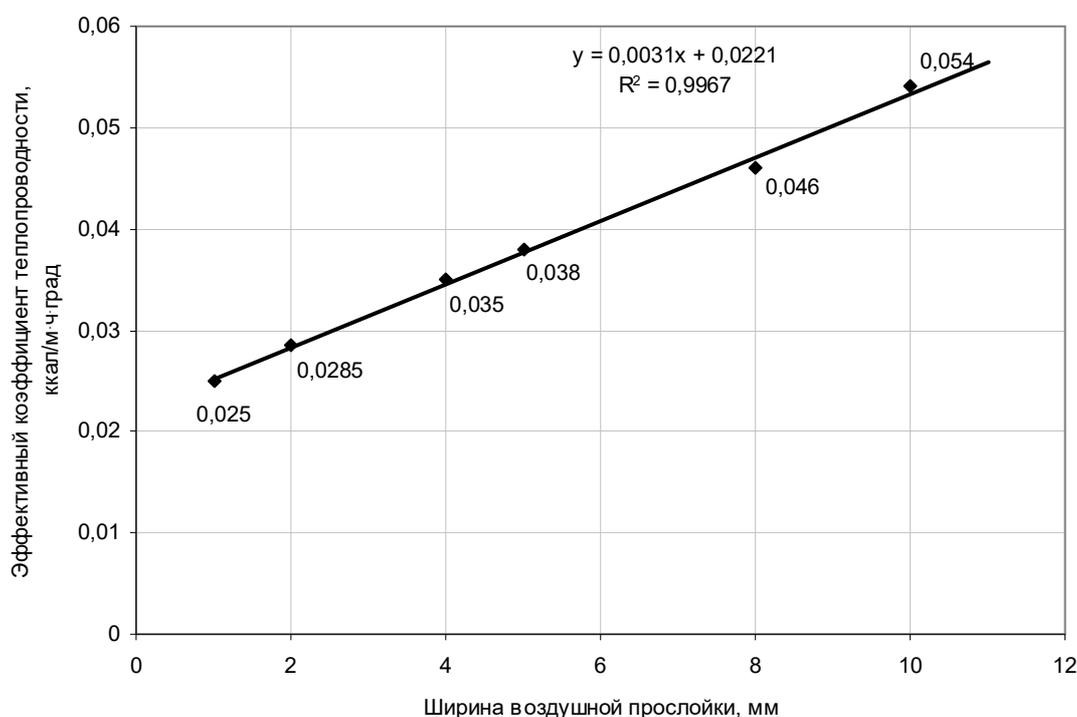


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента теплопроводности от ширины воздушной прослойки между твердыми поверхностями

Из графика видно, что при толщине воздушной прослойки 1 - 2 мм эффективный коэффициент теплопроводности воздуха изменяется незначительно, а при увеличении этого параметра до 5 мм – возрастает в 1,5 раза. Дальнейшее увеличение ширины воздушной прослойки сопровождалось бы увеличением эффективной теплопроводности, но в этом случае пришлось бы учитывать возможный конвективный перенос воздуха. В случае с пористыми строительными материалами, такими, как газобетон и пенобетон, диаметр пор которых равен 1 - 3 мм, редко 5 мм, большой интерес представляет именно влияние теплового пограничного слоя (ТПС) на общий коэффициент теплопроводности материала. От чего зависят свойства теплового пограничного слоя, авторы попытаются разобраться в данной работе.

Природа возникновения сорбционных сил между молекулами (атомами) газа и твердой поверхностью была объектом многочисленных исследований. Проведено большое количество экспериментальных работ и предложены теории, объясняющие физические процессы, происходящие на поверхности материалов при адсорбции [4, 5].

В настоящее время относительно природы физической адсорбции утвердилось мнение, что

она обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия, существующими между молекулами или атомами газа и поверхностным слоем твердого вещества – адсорбента.

В работе [6] показано, что на приближающуюся к поверхности газовую частицу воздействуют все атомы твердого тела, расположенные на некотором расстоянии друг от друга (рис. 2). Результирующая сила притяжения молекулы зависит от ее положения относительно элементарных частиц твердого тела. Следовательно, при перемещении адсорбированной молекулы по поверхности на ней выявляются отдельные «активные центры», в которых результирующие силы притяжения максимальны. Этим активным центрам соответствует наименьшая потенциальная энергия молекул и наибольшая их устойчивость (т. е. наибольшая прочность связи с поверхностью). Таким образом, на поверхности адсорбента обозначится некоторый «рельеф» адсорбционного поля.

Реальность существования у поверхности твердых тел такого рельефа силового поля доказана физическими опытами по дифракции электронов от поверхности. Силовой рельеф обнаружен также с помощью эмиссионного микроскопа с гелиевым наполнением [7].

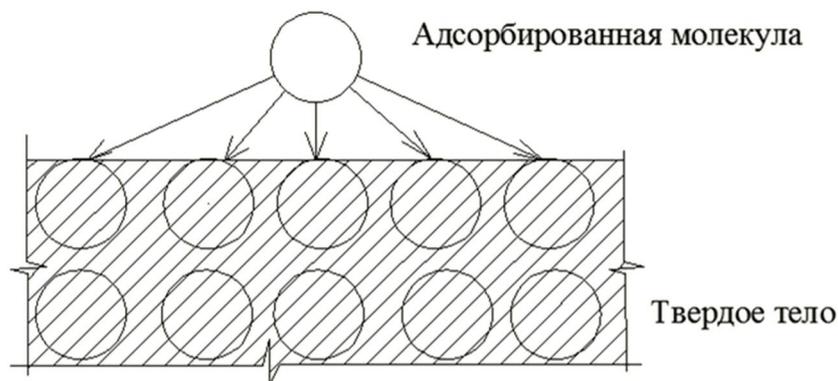


Рис. 2. Взаимодействие адсорбированной молекулы с атомами твердого тела

В работе [6] отмечается, что толщина, структура и теплопроводность пристенного пограничного слоя зависят от донорно-акцепторных свойств стенок пор и газа, который в них находится. В работе [1] авторами была предложена следующая гипотеза: если стенки пор имеют преобладающий положительный заряд активных центров, то к ним сильнее «прилипают» молекулы с высокой электроотрицательностью, например, кислорода и азота, то есть воздуха, и наоборот, молекулы водорода, у которых положительный заряд атомного ядра слабо экранирован, так как имеет всего два электрона, будут хуже «прилипать» к этой по-

верхности. Если электроповерхностные свойства твердой фазы представлены преимущественно отрицательно заряженными активными центрами, то на них будет прочнее адсорбироваться молекулы водорода, а молекулы входящие в состав воздуха – слабее.

В работе [8] также показано, что энергия связи и зависящая от нее подвижность молекул газа, входящих в пристенный слой, удерживается в нем с разной силой в зависимости от геометрии поверхности. Так, например, на ровной поверхности молекулы менее прочно связаны с ней, чем если они находятся в микротрещинах и углублениях. По мнению авторов, молекулы

еще более прочно адсорбируются на поверхностях твердой фазы, которая содержит капилляры, особенно наноразмерных, в этих случаях они еще более прочно удерживаются в пристенном пограничном слое. Подтверждением этих соображений являются данные, представленные на рис. 3.

С помощью системы Zetasizer Nano ZS авторами был проведен анализ ζ -потенциала этих материалов [9]. Результаты показали, что преобладающий заряд поверхности (максимальный пик на полученных при проведении экспериментов кривых) кварцевого песка соответствует $-31,6$ мВ, перлита $+4,17$ мВ, оксида магния $+5,23$ мВ. В небольших количествах встречаются активные центры противоположного знака: у кварцевого песка $+3,13$ мВ (7,9%), перлита $-82,3$ мВ (3,1%). При этом суммарный показатель дзета - потенциала поверхности кварцевого песка составлял $-29,0$ мВ, перлита $-0,50$ мВ, MgO $+5,23$ мВ.

Зависимость эффективной теплопроводности вакуумно-порошковой теплоизоляции при остаточном давлении 1 Па от дзета - потенциала поверхности представлена на рис.4.

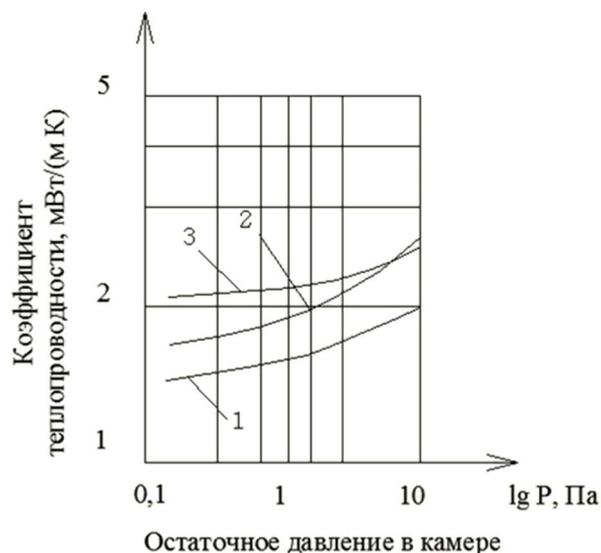


Рис. 3. Зависимость эффективной теплопроводности вакуумно-порошковой теплоизоляции от давления при температуре ниже 273К: 1 – аэрогель кремниевой кислоты (аэросил); 2 – порошок вспученного перлита; 3 – порошок магнезии (оксид магния)

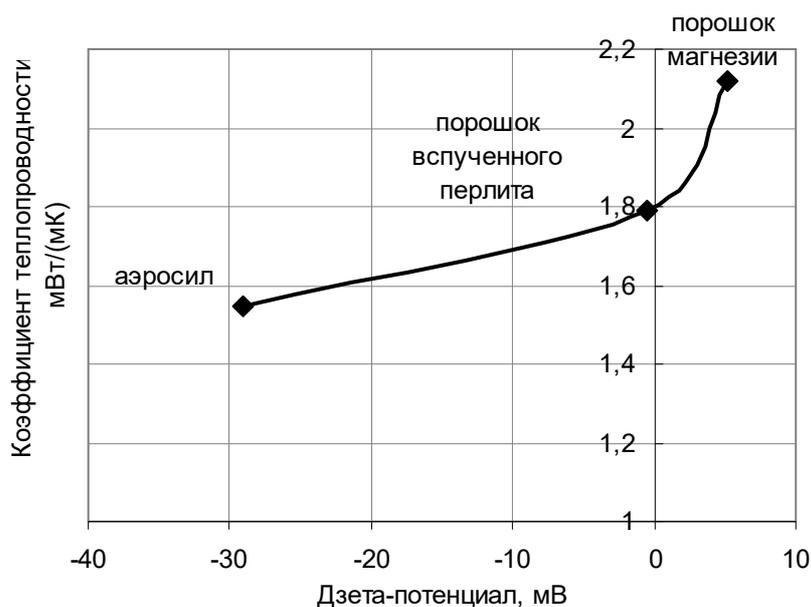


Рис. 4. Зависимость эффективной теплопроводности вакуумно-порошковой теплоизоляции от ζ -потенциала поверхности

Из графика видно, что порошок магнезии при остаточном давлении 1 Па имеет наибольший коэффициент теплопроводности. Авторы полагают, что это связано с положительным зарядом дзета-потенциала активных центров поверхности, на которых адсорбируются молекулы воздуха. В то же время по мере снижения дзета-потенциала поверхности коэффициент теплопроводности снижается, что согласуется с предположенной авторами гипотезой.

На рис. 5 показана зависимость коэффициента теплопроводности оксидов металлов от электроотрицательности химических элементов, входящих в их состав [10].

На графике видно, что чем больше электроотрицательность металла, тем меньше коэффициент теплопроводности его оксида. Коэффициент теплопроводности при переходе от оксида магния к диоксиду кремния падает в 4 раза. Оксид алюминия занимает промежуточное положение между указанными оксидами. Указанная взаи-

мосвязь объясняется следующим: в оксиде магния характер химической связи Mg – O (металл – кислород) преимущественно ионный, координационное число равняется 6, так как каждый ион магния окружен шестью ионами кислорода. В кварце же химическая связь более чем на половину ковалентная, узконаправленная, мало деформативная. Структура кварца относится к каркасному типу и координационное число в ней по кислороду равно четырем. В связи с этим

перенос тепла в структуре кварца происходит преимущественно за счет деформационных колебаний очень жестких связей Si – O, тогда как в оксиде магния Mg – O химические связи отличаются ненаправленным характером и здесь тепло переносится не только за счет деформационных колебаний связей, но и вращения ионов относительно друг друга и за счет большей подвижности электронных облаков, плотность которых больше у ионов кислорода.

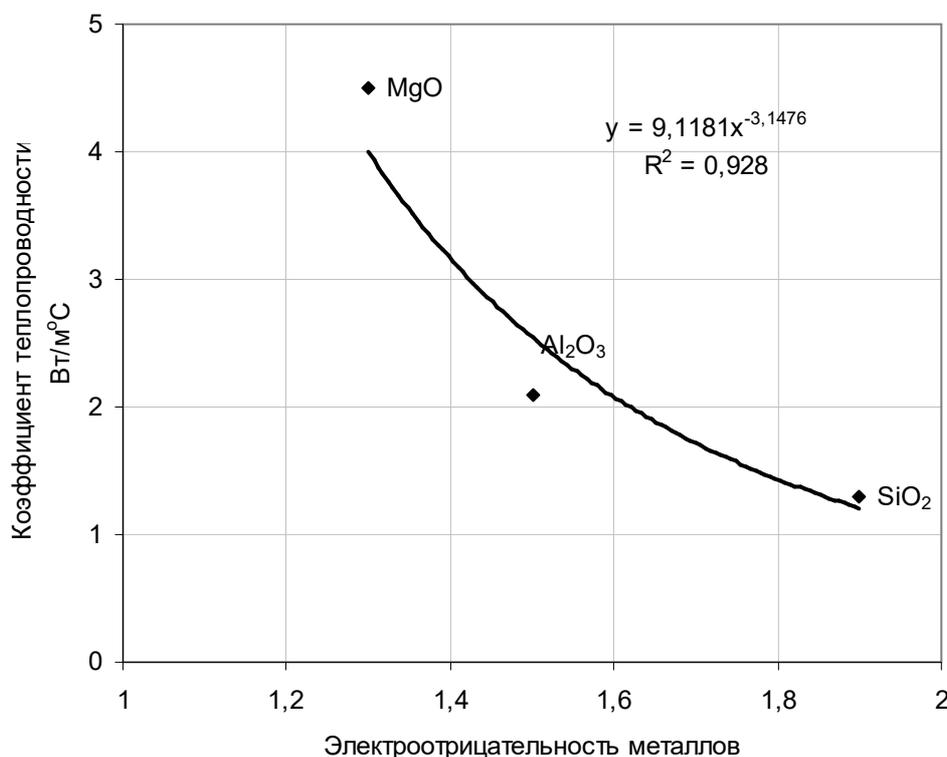


Рис. 5. Зависимость коэффициента теплопроводности оксидов металлов от электроотрицательности атомов, входящих в их состав

Выводы. Из приведенных в данной работе экспериментальных данных и теоретических соображений следует ряд выводов, имеющих практическое значение. Когда в порах газобетона или пенобетона на цементной основе находится воздух (смесь азота и кислорода), то наблюдается плохое «прилипание» молекул воздуха к отрицательно заряженным стенкам пор и структура пограничного слоя получается более рыхлая. А когда в порах содержится водород, имеющий очень слабый эффективный положительный заряд, то он лучше «прилипает» к стенкам поры, имеющим отрицательный электроповерхностный заряд, поэтому пограничный слой имеет более плотную структуру. Данная закономерность позволит понять как состав твердой фазы влияет на теплотехнические характеристики пористых материалов. На коэффициент теплопроводности плотных материалов большое

влияние оказывает характер химических связей и координационные числа в их структуре.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рахимбаев Ш.М., Аниканова Т.В. О влиянии теплового пограничного слоя на теплотехнические характеристики строительных материалов // Чтения РААСН. Научные и инженерные проблемы строительной-технологической утилизации техногенных отходов. / Белгор. гос. техн. ун-т. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. С. 179 – 184.
2. Аниканова Т.В., Рахимбаев Ш.М., Кафтаева М.В. Влияние формы и расположения пустот и пор на коэффициент теплопроводности стеновых ограждающих конструкций зданий. // Журнал «Современные проблемы науки и образования». 2014. №5. <http://www.science-education.ru/119-14743>.

3. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Изд-во «Мир», 1968. 464 с.
4. Ильин Б.В. Природа адсорбционных сил. Госиздат. Технико-экономической литературы, 1952.
5. Володченко А.Н., Лесовик В.С. Реологические свойства газобетонной смеси на основе нетрадиционного сырья // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, №3, 2012. С. 45 – 48.
6. Черепнин Н.В. Вакуумные свойства материалов для электронных приборов. М.: Изд-во «Советское радио», 1966. 350с.
7. Muller E.W. Study of atomic structure of metal surfaces in the field ion microscope, J. Appl. Phys., 1957, vol. 28, № 1, p. 1.
8. Кокоев М.Н. Разработка энерго- и ресурсосберегающих строительных изделий, зданий и сооружений: дис... д-ра техн. наук. Нальчик: КБГУ. 2005. 277 с.
9. Рахимбаев Ш.М., Тольпина Н.М., Гудкова Е.А. Влияние электроповерхностных свойств заполнителя на разжижающую способность суперпластификатора С-3 // Техника и технология силикатов. Том 20, №1 Январь-Март, 2013. С. 2 - 4.
10. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.

Anikanova T.V., Rakhimbaev S.M.

INFLUENCE OF THE THERMAL WALL BOUNDARY LAYER ON THE HEAT CONDUCTIVITY OF THE POROUS AND GRANULAR MATERIALS

The analysis of the literature data on the research of the sorption forces emergence in between the gas molecules (atoms) and the solid surface is performed. The gas particle that is close to the surface is affected by all atoms of the solid body, and on the surface of the adsorbent the adsorption field pattern will be designated. It is assumed that the molecules adsorb even stronger on the surfaces of the solid phase that contain capillaries, especially nano scaled ones, so they hold even stronger in the wall layer.

When the pores of the aerated concrete or foam concrete on the base of cement contain air, bad adhesion of the air molecules to the negatively charged walls of the pores can be observed, and the structure of the boundary layers becomes looser. And when the pores contain hydrogen, that has very weak positive charge, it "sticks" better to the walls of the pores, which contain negative electric surface charge, that's why the boundary layer has more dense structure.

Key words: *thermal wall (boundary) layer, porosity, effective heat conductivity coefficient, adsorbed layer.*