

A51

603/—

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УКРАИНСКОЙ ССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.М. ГОРЬКОГО

На правах рукописи

АЛЛАКОВ Оде

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ТИПИЧНЫХ ВЛАЖНЫХ ТВЕРДЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ  
СИСТЕМ ОТ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИХ ПОВЕРХНОСТНО-  
АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

/Диссертация написана на русском языке/

Специальность 01.04.15 Молекулярная физика

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

К и е в - 1973

НБ НПУ  
імені М.П. Драгоманова



100310675

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УКРАИНСКОЙ ССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.М. ГОРЬКОГО

На правах рукописи

АЛЛАКОВ Ода

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ТИПИЧНЫХ ВЛАЖНЫХ ТВЕРДЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ  
СИСТЕМ ОТ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ПРИ ОБРАБОТКЕ ИХ ПОЛЕТНОСТНО-  
АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

/Диссертация написана на русском языке/

Специальность 01.04.15 Молекулярная физика

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

К и е в - 1972

Работа выполнена на кафедрах физики Киевского государственного педагогического института им. А.М. Горького и Туркменского государственного педагогического института им. В.И. Ленина.

Научный руководитель – кандидат физико –  
математических наук, доц. Луценко В.П.  
Научный консультант – кандидат физико –  
математических наук, доц. Байджанов Х.Б.

Официальные оппоненты:

1. Доктор технических наук,  
профессор Казанский И.Ф.
2. Кандидат физико – математических наук,  
доцент Венедиктов М.В.

Ведущее предприятие – Киевский инженерно – строительный  
институт, кафедра физики

Автореферат разослан " 22 " ноября 1972 г.

Защита состоится " 10 " января 1973 г.

на заседании Ученого Совета физико – математического факультета  
Киевского государственного института им. А.М. Горького

/Киев, ул.Нирогова, 9/

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

УЧЕНИЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

Влажные твердые дисперсные системы / ТДС / относятся к весьма распространенным материалам, используемым в различных отраслях народного хозяйства.

Процессы переноса влаги и тепла внутри ТДС лежат в основе их гидротермической обработки и ввиду своей большой важности находятся непрерывно в поле зрения исследователей.

Проведение теплофизических расчетов строительных сооружений, выбор режимов сушки материалов и многих других технологических процессов обработки дисперсных тел требует обоснования рациональных методов и оптимальных режимов.

Для этой цели в первую очередь необходимо знание коэффициентов внутреннего тепло- и массопереноса и их зависимостей от влагосодержания, пористой структуры материалов, температуры и форм связи влаги с твердой фазой тела.

Исследование величин коэффициентов внутреннего теплопереноса во влажных ТДС представляет также значительный теоретический интерес в области молекулярной теплофизики ТДС, так как позволяет провести анализ механизма переноса тепла и влаги в зависимости от структурных особенностей тела и его физико-химической природы. Эта информация необходима также при обработке результатов экспериментальных исследований процессов массо- и теплопереноса в критериальной форме, для аналитического описания задач массо- и теплообмена с конкретными краевыми условиями и для анализа форм и видов связи влаги с твердой фазой ТДС.

Современный уровень науки и техники выдвигает вопрос об управлении свойствами ТДС с целью получения материалов с заранее заданными качествами. В этом плане среди различных способов управления свойствами ТДС успешно могут быть использованы

поверхностно-активные вещества /ПАВ/. Модифицирование поверхности ТДС ПАВ приводит к существенному изменению их физико-химических и водоудерживающих свойств, что открывает новые возможности в направленном управлении гидрофильными, теплофизическими и др. свойствами материалов, а в конечном счете более широкого их применения в народном хозяйстве и в научной практике.

Имеющиеся в литературе сведения о коэффициентах внутреннего теплопереноса ТДС носят отрывочный, несистематический, зачастую противоречивый характер. Они порой приведены так, что из-за отсутствия описания необходимого комплекса условий выполнения эксперимента не подлежат проверке, а поэтому нуждаются в уточнении и систематизации. Что касается исследований влияния ПАВ на теплофизические свойства ТДС, то этот вопрос еще остается вообще неисследованным, несмотря на его большую практическую и теоретическую актуальность.

Вышеизложенное со всей очевидностью свидетельствует о практической и теоретической актуальности проведения экспериментальных исследований по получению зависимостей параметров внутреннего теплопереноса естественных и модифицированных ПАВ типичных ТДС от влагосодержания с учетом влияния формы связи влаги с твердой фазой, пористой структуры и температуры.

В связи с этим, в данной диссертационной работе были поставлены следующие задачи:

1. Выбор наиболее эффективных, надежных и простых в экспериментальном выполнении методов определения коэффициентов внутреннего теплопереноса типичных ТДС в широком диапазоне влагосодержаний при различных температурах.

2. Определение водоудерживающих свойств естественных и модифицированных ПАВ выбранных типичных ТДС и их пористой структуры, для последующего выяснения их роли в общем характере изменения теплофизических свойств ТДС.

8. Выбор ПАВ для модификации поверхности ТДС с учетом их классификации и распространенности, а также определение ККМ /критической концентрации мицеллообразования/ водных растворов ПАВ.

4. На основании сопоставления экспериментальных и расчетных данных установление пригодности применения некоторых формул смешения для расчета  $\lambda_{\text{эп}}$  реальных статистических гетерогенных систем.

5. На основании экспериментальных результатов получение информации относительно влияния влагосодержания с учетом форм связи влаги с твердой фазой, пористой структуры и температуры на характер изменения коэффициентов внутреннего теплопереноса естественных и модифицированных ПАВ типичных ТДС.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и общих выводов изложенных на 146 страницах машинописного текста. Кроме того, работа содержит 54 рисунка, 20 таблиц экспериментальных данных список цитированной литературы и приложения.

#### 1.

В первой главе диссертационной работы по литературным данным рассмотрены классификация ТДС с учетом таких их важных характеристик, как физико-химическая природа поверхности, характер взаимодействия с водой, геометрические особенности распределения фаз, форма и строение частиц дискретной фазы. Здесь рассмотрены современные представления о механизме внутреннего теплопереноса в твердых статистических дисперсных системах и вопросы зависимости параметров внутреннего теплопереноса от их

пористой структуры, влагосодержания, температуры, вопросы влияния ПАВ на структуру и теплофизические свойства ТДС.

В настоящее время в основном существует две классификации ТДС по А.В.Лыкову и В.И.Оделевскому.

Согласно общепринятой в молекулярной теплофизике классификации А.В.Лыкова все ТДС делятся на три группы: капиллярно-пористые, коллоидные и коллоидные капиллярнопористые. Все многообразие гетерогенных систем /ГС/ по В.И.Оделевскому разделяется по структурно-геометрическим признакам на статистические и матричные ГС.

Внутренний теплоперенос в статистических ТДС является сложным процессом, состоящим из ряда более простых, накладывающихся друг на друга и одновременно протекающих процессов. Структура СТДС, как частично влагонасыщенных, так и полностью влагонасыщенных принципиально предполагает наличие всех трех механизмов теплопереноса: кондуктивный теплоперенос, конвективный теплоперенос и теплоперенос излучением, а также теплоперенос за счет молярного движения поглощенной жидкости и диффузии паровоздушной смеси и воздуха.

Для установления общих закономерностей, определяющих внутренний теплоперенос в дисперсных материалах, необходимы сведения об их механической структуре, характере сложения частиц материала, степени дисперсности, форме и способе контактирования частиц. В работе приведен обзор теоретических и экспериментальных работ по изучению механизма внутреннего теплопереноса в ТДС с учетом вышеуказанных факторов.

Известные нам исследования зависимостей коэффициентов внутреннего теплопереноса /ТТК/ ТДС от влагосодержания, пористой структуры и температуры в большинстве случаев проводились

без определенной системы, результаты иногда носят отрывочный характер, в некоторых из них не учитывается характер связи влаги с твердой фазой скелета. Исключение составляют резко выделяющиеся в последнем плане работы А.В.Лыкова, М.Т.Каванского и его учеников, исследовавших ТДК некоторых дисперсных тел с учетом форм связи влаги с материалом.

Анализ литературных источников показывает, что ТДК увлажненных ТДС зависят, с одной стороны, от природы и внутренних особенностей строения ТДС /химико-минералогический и механический состав тела, его пористость и плотность, степень гидрофильности, способ контактирования частиц тела и т.д./ и с другой стороны, от воздействия на тела внешних условий/увлажнение, температура и давление/. Объединяя все эти факторы в единый комплекс и акцентируя внимание на наиболее важных можно указать, что теплофизические характеристики увлажненных ТДС главным образом зависят от влагосодержания системы и распределения влаги в ней, а затем уже от плотности, дисперсности, химико-минералогического состава, природы поверхности твердой фазы ТДС и температуры.

В работе проведен критический обзор литературных данных о зависимости параметров внутреннего теплопереноса от пористой структуры, влагосодержания и температуры.

Поверхностно-активные вещества все больше приобретают огромное значение во многих отраслях народного хозяйства. Очень малые добавки ПАВ изменяют ход физико-химических процессов и условия молекулярного взаимодействия фаз. Это обстоятельство позволяет управлять технологическими процессами, что весьма важно, т.к. современный уровень науки и техники выдвигает вопрос об управлении свойствами ТДС с целью получения продукции с наперед заданными качествами. Изучение этих вопро-



сов имеет большое значение для рационального ведения многих процессов изотермического и неизотермического переноса в народном хозяйстве /фильтрация в пористых средах, бурение и разработка нефти и газа и т.д./.

Несмотря на большое народнохозяйственное и теоретическое значение вопрос о влиянии ПАВ на структуру и теплофизические свойства ТДС остается еще недостаточно исследованным.

Приводится обзор работ, в которых исследованы структурно-сорбционные свойства некоторых материалов, обработанных ПАВ.

Исследования о влиянии поверхностно-активных веществ на теплофизические свойства ТДС совершенно отсутствуют.

#### П.

Во второй главе диссертации дан критический анализ наиболее часто применяющихся в настоящее время методов измерения ТК ТДС.

Анализ литературных данных и наши предварительные опыты позволяют сделать вывод, что для определения ТК исследуемых нами ТДС могут быть с успехом использованы нестационарные методы, которые в силу их достаточной точности, простоты, кратковременности нестационарного процесса, а также в виду того, что структурные нарушения материала и искажения полей влажности и температуры наименее вероятны в процессе опыта, получили широкое распространение.

Для измерения ТК выбранных нами ТДС применялся метод двух температурно-временных точек, предложенный В.С.Волькенштейн, усовершенствованный в экспериментальном оформлении М.Ф.Казанским и его учениками, а также метод регулярного режима первого рода, теория и практическое осуществление которого достаточно полно разработаны в трудах Г.М.Кондратьева и др.

Выбор именно двух этих взаимонезависимых методов для измерения ТК материалов преследует цели контроля надежности и точности получаемых экспериментальных результатов.

В пользу метода В.С.Волькенштейн говорит и тот факт, что использование этого метода позволило М.Ф.Казанскому и его ученикам получить достаточно надежную информацию о зависимости ТК некоторых ТДС от влагосодержания и пористой структуры.

Теоретические предпосылки, положенные в основу метода В.С.Волькенштейн, требуют точного выполнения краевых условий и одномерности теплового потока.

С целью выяснения возможности использования собранной нами лабораторной установки для исследования тепловых свойств ТДС, определялся ТК кварцевого песка, тепловые свойства которого хорошо изучены многими авторами - различными методами. Наши экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с литературными источниками.

Оценку точности измерений проводили на основании теории Стьюдента. Относительные погрешности определения коэффициентов  $\alpha$ ,  $\lambda$  при надежности  $\alpha = 0,98$  и  $n = 8$ /коэффициент Стьюдента  $t_{\alpha} = 2$ / соответственно составляют  $\xi_{\alpha} = \pm 1,7\%$ ,  $\xi_{\lambda} = \pm 2,8\%$ .

Детальная проверка показала, что краевые условия теории метода и одномерность теплового потока выполняются с достаточной степенью точности.

При определении коэффициента температуропроводности методом регулярного режима постоянство температуры в охлаждаемом термостате создавалось фототиратронным пропорциональным терioreгулятором с точностью до сотых долей градуса, что связано также с необходимостью строгого выполнения граничного условия -  $\alpha \rightarrow \infty$ . Относительная погрешность определения коэф-

фициента  $A$ , оцененная по теории Стьюдента, составляет

$$\varepsilon_a = \pm 1,60\%.$$

В наших опытах темп охлаждения /нагревания/  $m$  не превышает  $0,018 - 0,026 \text{ сек}^{-1}$  и поэтому для отметки времени использован двухстрелочный секундомер.

### III.

В третьей главе приведены характеристики объектов исследования и выбранных нами ПАВ. Среди большого разнообразия ТДС необходимо было отобрать небольшое количество образцов, которые по их структуре, коллоидно-физическим и водоудерживающим свойствам были бы наиболее характерными для основных типов дисперсных материалов по классификации А.В.Лыкова.

В качестве капиллярнопористых тел были выбраны Каракумский кварцевый песок - модельное макрокапиллярнопористое тело с однородной формой связи влаги и силикагель КСК Салаватского нефтехимического комбината /ГОСТ 3956-54/ - модельное микрокапиллярнопористое тело - содержащее, как межзерновую, так и внутриверновую влагу различной формы связи.

Образцом типичного коллоидного тела служил нативный картофельный крахмал, физико-химические и дифференциальные водоудерживающие свойства которого довольно подробно изучены другими исследователями.

Группу коллоидных капиллярнопористых тел представляли Бемейновский суглинок, Чарджоуская почва, Калининская глина и Оглавлинский бентонит /все образцы взяты из Туркменской ССР/

При выборе объектов исследования учитывались как научное, так и народнохозяйственное значение их изучения.

Учитывая существующую классификацию ПАВ, их распространенность и растворимость в воде для модификации поверхности ТДС нами были выбраны следующие ПАВ:

ОП-7 - неионогенный, представляет собой смесь полиэтиленгликолевых эфиров алкилфенолов. Плотность равна  $1,07 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$  при  $20^\circ\text{C}$ . Продукт содержит около 100% ПАВ.

/ТМААХ/ 17-20 /триметилалкиламмоний хлорид/ - ионогенный, катионактивный, четвертичная аммониевая соль из синтетических жирных кислот с числом атомов углерода 17-20.

Сульфонол НП-1 - ионогенный, анионактивный, представляет собой смесь натриевых солей алкилбензосульфокислот и сульфата натрия.

Важной характеристикой водных растворов ПАВ является величина ККМ /критическая концентрация мицеллообразования/. Для выбора оптимальной концентрации водного раствора ПАВ определялось ККМ использованных ПАВ двумя независимыми методами: по излому на изотерме поверхностного натяжения /метод Ребиндера/ и кондуктометрическим методом, основанным на зависимости электропроводности водных растворов ПАВ от концентрации. /Измерения проведены в ячейке с платиновыми электродами на частоте 1 кГц/.

Значения ККМ водных растворов ПАВ, определенные методами  $\sigma$  и кондуктометрии, близки между собой и равны для ОП-7, /ТМААХ/ 17-20: НП-1 соответственно 0,11%, 0,38%, 0,22%.

Приводятся соображения о характере взаимодействия ПАВ с ТДС. В настоящее время еще отсутствует общая теория очень сложных по своей природе явлений адсорбции из растворов на твердой поверхности. Это связано с тем, что в данном случае происходит смешанная адсорбция: растворителя и растворенного вещества /ПАВ/. Кроме того, здесь взаимодействуют не только адсорбируемые молекулы с молекулами твердого вещества, но также и молекулы растворенного вещества с молекулами растворителя,

по этой причине явления адсорбции характеризуются лишь с качественной стороны.

Описана также методика приготовления естественных и модифицированных ПАВ образцов. Образцы очищались от механических и водорастворимых примесей методом седиментации, потом медленно сушились в сушильном шкафу сначала при  $60^{\circ}\text{C}$ , а затем при  $110^{\circ}\text{C}$ . Так предварительно обработанные илина, бентонит, почвы и силикагель КСК растирались в фарфоровой ступке и фракционировались через сито с отверстиями  $0,25\text{мм}$ , для силикагеля отбиралась фракция  $0,25 \leq d \leq 0,50\text{мм}$ , для кварцевого песка - фракция  $d < 0,25\text{мм}$ .

Объекты исследования, приготовленные в естественном виде по вышеуказанному способу, в дальнейшем модифицировались растворами ПАВ. Насыщение образцов ПАВ велось растворами ОП-7, НП-1, /ТМААХ/ 17-20 соответственно весовыми концентрациями  $0,1\%$ ,  $0,2\%$ ,  $0,3\%$ .

Массы растворов ПАВ выбранных концентраций и твердой фазы брали в различных соотношениях в зависимости от гидрофильных свойств объектов исследования с тем, чтобы получить слабоконцентрированные суспензии образцов исследования. Суспензии материала с растворами ПАВ перемешивали в течение 4-5 суток. После отстаивания суспензия расслаивается, а над осадком образуется слой прозрачного раствора. Определение поверхностного натяжения и удельной электропроводности осветленной части раствора показало, что в нем практически отсутствуют ПАВ.

Увлажнение образцов исследования, модифицированных ПАВ, проводилось аналогично, как и для естественных.

В четвертой главе приведены водоудерживающие и некоторые структурно-геометрические характеристики естественных и модифицированных ПАВ объектов исследования.

На основании критического обзора литературных данных, по известным методам определения форм и состояний влаги, поглощенной дисперсными телами, сделан вывод, что для изучения дифференциальных водоудерживающих свойств выбранных объектов наиболее надежными являются методы: изотерм сорбции, теплот смачивания, индикаторный и термограмм сушики по М.Ф.Казанскому. Последний метод выгодно отличается от других методов тем, что основанный на законе последовательного удаления влаги разных форм и видов связи, поглощенной дисперсным телом, этот метод является единственным кинетическим методом, позволяющим с достаточной точностью из одного опыта определить все формы связи и ее состояния в порах тела.

В наших экспериментальных исследованиях для определения количеств связанной влаги и анализа других форм и состояний влаги в ТДС использованы следующие методы: изотерм сорбции /статический метод по Ван-Бемеллену и вакуумная сорбционная установка с молибденовыми пружинными весами/, теплот смачивания, термограмм сушики, индикаторный метод по А.В.Думанскому.

Использование комплекса наиболее надежных и широко распространенных взаимонезависимых методов позволило произвести надежное определение дифференциальных водоудерживающих свойств различных по своей структуре и степени гидрофильности дисперсных материалов.

Описаны устройства адиабатической калориметрической установки для определения теплот смачивания, вакуумные сорбционные

весы типа Мак-Бана-Бакра, которые принципиально не отличаются от описанных в работах А.В.Думанского и Ф.Д.Овчаренко.

Приведено описание собранной нами установки для получения термограмм сушки по М.Ф.Казанскому.

Приведены химический состав глинистых минералов и почв и электронномикроскопические снимки частиц минералов.

Гранулометрический состав объектов исследования установлен с помощью полудисперсного метода анализа.

Пористую структуру ТДС обычно характеризуют общей пористостью, удельной поверхностью, размерами пор, интегральной и дифференциальной функциями распределения пор по размерам и рядом других величин.

Сложность конфигурации системы пор обуславливает многочисленность характеристик пористой структуры и методов их определения.

Для определения удельной поверхности объектов исследования использован также метод Б.В.Дерягина, основанный на фильтрации ультраразреженного газа через пористый адсорбент. Простота аппаратного исполнения, экспрессность измерения и несложность расчетной формулы обусловили широкое применение этого метода в научных исследованиях.

Приведено описание и методика проведения опытов на лабораторной установке по определению удельной поверхности ТДС по методу Б.В.Дерягина.

Приводятся результаты экспериментальных исследований водоудерживающих свойств и структурно-геометрических характеристик объектов исследования.

Влагосодержания мономолекулярной адсорбции выбранных образцов рассчитаны из изотерм сорбции с применением теории полимолекулярной адсорбции БЭТ, а также по данным термограмм сушки.

Максимальные гигроскопические влагосодержания определены с помощью изотерм сорбции и термограммы сушки М.Ф. Казанского.

Используя данные изотерм десорбции и теорию капиллярной конденсации, были исследованы структурно-сорбционные характеристики объектов исследования. Показана связь между дифференциальными водоудерживающими свойствами и пористой структурой данных дисперсных тел.

Изучена зависимость средних значений свободной энергии  $\Delta F$  от влагосодержания  $W$ . Наибольшие изменения величин  $\Delta F$  приходится на область мономолекулярной адсорбции.

Путем обработки опытных данных по сорбции и десорбции получены эмпирические двухконстантные формулы  $W = f(\varphi)$  вида

$$W = \frac{a\varphi}{b-\varphi}.$$

Установлено, что наибольшая удельная поверхность объектов исследования получается методом БЭТ, который можно применять для определения удельной поверхности при изучении адсорбции в статических условиях. Метод фильтрации разреженного газа дает гораздо меньшие по значениям величины удельной поверхности, что указывает на наличие замкнутых, тупиковых и других пор. Получаемая при этом удельная поверхность не является полной поверхностью частиц и может быть условно названа "поверхностью фильтрации".

Удельные поверхности изучаемых объектов исследования определены также по данным гранулометрического анализа, основанного на аппроксимации частиц образца сферами.

Приведены дифференциальные водоудерживающие свойства модифицированных сульфенолом НП-1, /ТМААХ/ 17-20, ОП-7 соответственно с концентрациями водного раствора 0,2%, 0,3%, 0,1% объектов исследования, полученные методами теплот смачивания и термограмм сушки. Эта информация использована для выяснения



положения критических точек на кривых зависимостей коэффициентов температуропроводности  $\alpha$  и теплопроводности  $\lambda$  от влагосодержания. *И*.

У.

В пятой главе изложены результаты экспериментальных исследований зависимости ТКК естественных и модифицированных ПАВ типичных ТДС от влагосодержания и температуры с учетом различия форм и видов связи влаги с твердой фазой дисперсного тела.

Кривые, выражающие зависимость коэффициентов  $\alpha$  и  $\lambda$  от влагосодержания, имеют сингулярные точки, в которых изменяется ход кривых. Высказано суждение относительно причин резкого изменения коэффициентов внутреннего теплопереноса  $\alpha$  и  $\lambda$  ТДС в этих точках.

Значительный практический интерес представляет возможность изменения и регулирования водоудерживающих и теплофизических свойств материалов с тем, чтобы получить материал с заранее заданными качествами. Известно, что для достижения этих целей, наряду с другими способами, может быть успешно использовано модифицирование поверхности частиц ТДС — ПАВ.

Все результаты экспериментального исследования зависимости коэффициентов теплопроводности и температуропроводности естественных и модифицированных ПАВ объектов исследования от влагосодержания представлены графически.

На кривых  $\alpha = f(w)$  и  $\lambda = f(w)$  Кара-кумского песка можно выделить одну сингулярную точку, соответствующую максимуму кривой  $\alpha = f(w)$ , которая расположена между границами стиковой и канатной влаги, которые соответственно для песка равны 8,6 и 8,2%.

При увеличении влагосодержания тела происходит утолщение вокруг точек контакта частиц тела сечений водных манжеток, которые играют в теплопереносе роль своего рода "тепловых мостиков", теплопроводность при этом резко возрастает до момента смыкания жидких менисков в горлах пор.

При дальнейшем повышении влагосодержания коэффициент  $\lambda$  засыпки кварцевого песка продолжает возрастать. Это, очевидно, связано с тем, что система постепенно по существу переходит от ГС к матричной ГС. В предельном случае при полной влагоемкости системы матрицей является вода.

Установлено, что с повышением температуры в интервале 20-60°C коэффициенты  $\alpha$  и  $\lambda$  засыпок кварцевого песка увеличиваются, и максимум кривой  $\alpha = f(w)$  отчетливо смещается в сторону меньших влагосодержаний. Первое обусловлено характером температурных зависимостей ТК компонент кварцевого песка /кварц, вода, воздух/, второе - изменением его водоудерживающих свойств от температуры.

Зависимости  $\alpha = f(w)$  и  $\lambda = f(w)$  для Кара-кумского песка представлены эмпирическими формулами, полученными методом наименьших квадратов. Эти формулы имеют вид:  $\lambda = A + Bw - Cw^2$  и  $\alpha = K + Mw - Nw^2$ , где  $A, B, C, K, M, N$  - постоянные величины.

Приводятся графические зависимости  $\alpha = f(w)$  и  $\lambda = f(w)$  для образцов песка, модифицированных ПАВ. Установлено, что эти коэффициенты для модифицированных ПАВ образцов уменьшаются по сравнению с естественными, при этом заметных смещений максимумов на кривых  $\alpha = f(w)$  и  $\lambda = f(w)$  не наблюдается. Это связано с изменением физико-химической природы поверхности твердой фазы при модифицировании их ПАВ и свободного объема пор. При этом модифицирование поверхности песка ПАВ не приводит к

значительным изменениям его водоудерживающих свойств.

В качестве модельного поликапиллярнопористого тела был взят силикагель КСК. В отличие от Кара-кумского песка силикагель поглощает значительное количество адсорбированной влаги /15%/. Кривая  $Q = f(w)$  для силикагеля имеет два максимума, первый из них соответствует максимальному количеству адсорбированной влаги, второй - примерно максимальному количеству гигроскопической влаги. На кривой  $\lambda = f(w)$  для силикагеля КСК поглощение адсорбированной влаги не приводит к значительным изменениям коэффициента теплопроводности засыпки. При поглощении влаги капиллярной конденсации и влаги менискового состояния макропор коэффициент теплопроводности  $\lambda$  быстро растет. При дальнейшем поглощении свободной влаги коэффициент температуропроводности уменьшается, а коэффициент теплопроводности медленно растет. Это связано с тем, что теплопроводность системы в основном определяется теплопроводностью воды и линейным изменением удельной теплоемкости.

Обосновывается необходимость развития расчетных способов определения эффективного коэффициента теплопроводности  $\lambda_{эф}$  ТДС применительно к выбранным нами объектам исследования.

Учет влажности ТДС при расчете  $\lambda_{эф}$  по формулам смешения, представляет собой особо сложную задачу, поскольку требуется рассмотрение процесса теплопереноса в трехфазной системе. Трудности построения теории теплопроводности в трехфазной системе в основном связаны с отсутствием четких представлений о характере распределения влаги в той или иной структурной системе, недостаточными сведениями о формах связи влаги с материалом, механизме переноса влаги в материале на разных стадиях его увлажнения и др.

Для расчета  $\lambda_{эф}$  некоторых ТДС получены расчетные формулы Дульневым, Каганером, Д.А. де Фризом, Богомоловым, Ляликовым, Куландиной и др., однако они нуждаются в дальнейшем уточнении. Основной их недостаток - это невозможность расчета  $\lambda_{эф}$  для промежуточных значений влагосодержания и громоздкость выражений.

Для выявления пригодности тех или иных расчетных формул к определению эффективного коэффициента теплопроводности  $\lambda_{эф}$  сухого кварцевого песка, приведены расчеты  $\lambda_{эф}$  по формулам смешения различных авторов и сопоставлены с экспериментальными данными. Показано, что наиболее близкое совпадение расчетных значений  $\lambda_{эф}$  с опытными получается для сухого материала.

Приводятся результаты расчета  $\lambda_{эф}$  сухих засыпок силикагеля КСК формулами смешения Богомолова, Каганера, Д.А. де Фриза. Из-за того, что силикагель КСК имеет вторичную пористую структуру,  $\lambda_{эф}$  его засыпок вычислялся после предварительного расчета  $\lambda_{эф}$  зерен, с использованием формул Каганера и Д.А. де Фриза. Истинные плотности кварцевого песка и силикагеля по результатам пикнометрических измерений соответственно равны 2670 и 2240  $\frac{кг}{м^3}$ .

Авторы формул смешения	: Кварцевый песок		: Силикагель КСК	
	: Объемная плотность : кг/м <sup>3</sup>	: Эффективный коэффициент теплопроводности : Вт/м.град	: Объемная плотность : кг/м <sup>3</sup>	: Эффективный коэффициент теплопроводности : Вт/м.град
Богомолов В.З.	1580	0,298	890	0,060
Каганер М.Г.	1580	0,285	890	0,116
Д.А. де Фриз	1580	0,246	890	0,084
Ляликов А.С.	1580	0,428	890	-
Наши экспериментальные данные	1520	0,240	890	0,090

Методом наименьших квадратов получены эмпирические формулы для расчета  $\lambda_{эф}$  силикагеля КСК в зависимости от влагосодержания при температуре 20,4°C.

Экспериментальные результаты по определению коэффициентов теплопроводности и температуропроводности естественного и модифицированных сульфенолом НИ-1, ОП-7, /ТМААХ/ 17-20 соответственно с концентрациями водного раствора 0,2, 0,1 и 0,5% силикагеля КСК в зависимости от влагосодержания при 20°C показывают, что общий характер изменения кривых  $a=f(w)$ ,  $\lambda=f(w)$  при модифицировании не изменяется. Установлено уменьшение коэффициентов  $a$  и  $\lambda$  модифицированных ПАВ образцов.

Модифицирование поверхности силикагеля КСК /ТМААХ/ 17-20 с концентрацией водного раствора 0,5% приводит к уменьшению его водоудерживающих свойств. Так, например, количество гигроскопической влаги уменьшается с 83,5% до 76,1% и точка подъема на кривой  $a=f(w)$  смещается в сторону меньших влагосодержаний.

Известно, что водоудерживающие свойства исследованных ТДС модифицированных ПАВ во многом зависят от концентрации водного раствора ПАВ и от вида ПАВ. Это, очевидно, может быть качественно пояснено различными способами посадки и ориентации молекул ПАВ на активных сорбционных центрах частиц дисперсной фазы ТДС.

Дано объяснение кривым зависимости  $a=f(w)$  и  $\lambda=f(w)$  для температур 20,40,60°C типичного коллоидного тела - картофельного крахмала, сделан вывод о зависимости внутреннего теплопереноса во влажном коллоидном материале от формы связи и состояний влаги, поглощенной телом.

Путем экспериментальных измерений, установлено, что модифицирование поверхности крахмала уменьшает коэффициенты  $a$  и  $\lambda$  и сильно влияет на его водоудерживающие свойства. Коли-

чество максимально адсорбированной влаги при модифицировании крахмала сульфенолом НП-I с концентрацией водного раствора 0,2% увеличивается от 28,5% до 35,9%, а количество максимального гигроскопического влагосодержания - соответственно от 43% до 49%. Это обстоятельство в свою очередь приводит к смещению сингулярных точек кривой теплопроводности крахмала от влагосодержания вправо. Смещение сингулярных точек вправо еще раз подтверждает то положение, что влагосодержания сингулярных точек картофельного крахмала соответствуют максимальной гигроскопичности и адсорбированной влаге.

В пятой главе представлены также зависимости  $a = f(w)$  и  $\lambda = f(w)$  для коллоидно-капиллярнопористых тел - Огланлинского бентонита, Калининской глины, Безмеинского суглинка, Чарджоуской почвы при температурах 20, 40, 60°C. Показано, что эти коэффициенты зависят не только от общего влагосодержания материала, но и в значительной степени определяются формами и состояниями поглощенной влаги.

Приведены эмпирические формулы для вычисления коэффициентов теплопроводности Огланлинского бентонита и Чарджоуской почвы от влагосодержания при различных температурах.

Как и для других модифицированных ПАВ образцов водоудерживающие свойства и ТФК модифицированного Огланлинского бентонита и Безмеинского суглинка сильно изменяются по сравнению с естественными.

Установлено, что модифицирование поверхности Огланлинского бентонита /ТМААХ/ 17-20 с концентрацией водного раствора 0,3% приводит к уменьшению величины емкости мономолекулярного слоя от 5,6% для естественного до 4,2% для модифицированного, при этом также уменьшаются величины адсорбированной влаги от 15,8 до 11,9%, максимальной гигроскопичности от 42,2% до 32,7%.

Это обстоятельство является причиной смещения максимума кривой  $\alpha = f(u)$  модифицированного /ТМААХ/ 17-20 Огланлинского бентонита влево /в сторону меньших влагосодержаний/.

При модифицировании Огланлинского бентонита сульфололом НП-1 и ОП-7 соответственно с концентрациями 0,2% и 0,1% происходит гидрофилизация твердой поверхности. Для Огланлинского бентонита модифицированного сульфололом НП-1 возрастают емкость мономолекулярного слоя от 5,6% до 7,1%, количество адсорбированной влаги от 15,8% до 18,7% и максимальное гигроскопическое влагосодержание от 42,2% до 49,6%. Эти изменения дифференциальных водоудерживающих свойств бентонита приводят к смещению максимума кривых  $\alpha = f(u)$  и  $\lambda = f(u)$  вправо /в сторону больших влагосодержаний/.

Причиной гидрофилизации Огланлинского бентонита при его модифицировании сульфололом НП-1 и ОП-7 с вышеуказанными концентрациями является видимо то, что на поверхности частиц бентонита имеются гидрофильные и гидрофобные центры, на которых может происходить избирательная сорбция молекул ПАВ. Вероятно, вначале большинство молекул сорбируются гидрофобными группами на гидрофобных участках частиц, а свободными гидрофильными группами ПАВ связывается дополнительное количество воды.

Модифицирование ПАВ поверхностей Огланлинского бентонита и Бевеинского суглинка приводит к уменьшению их коэффициентов температуропроводности  $\alpha$  и теплопроводности  $\lambda$ .

Анализ экспериментальных данных для исследованных нами естественных и модифицированных ПАВ типичных коллоидных, капиллярнопористых и коллоидно-капиллярнопористых материалов показывает, что величины коэффициентов  $\alpha$ ,  $\lambda$  в большой мере определяется пористой структурой материала, его влагосодержанием, формами связи влаги, а также зависят от состояния модифицированной ПАВ поверхности частиц.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Усовершенствовано экспериментальное выполнение метода двух температурно-временных точек и метода регулярного режима первого рода для исследования зависимости ТЭК выбранных естественных и модифицированных ПАВ ТДС от влагосодержания и температуры.

2. Проведено исследование форм и видов связи влаги с исследованными телами при помощи четырех независимых методов /изотерм сорбции, теплот смачивания, индикаторный и термометр сушилки/ с целью анализа зависимости коэффициентов внутреннего теплопереноса влажных ТДС от влагосодержания и температуры с учетом различия форм и видов связи влаги с твердой фазой тела.

3. С целью выбора оптимальной концентрации водных растворов ПАВ для модификации поверхности ТДС определялась ККМ /критическая концентрация мицеллообразования/ использованных ПАВ двумя независимыми методами: по излому на изотерме поверхностного натяжения  $\sigma = f(c)$  /метод Ребиндера/ и кондуктометрическим методом, основанным на зависимости электропроводности водных растворов ПАВ от концентрации. Значения ККМ водных растворов выбранных ПАВ, определенных методами  $\sigma = f(c)$ ,  $\chi = f(c)$ , близки между собой,

4. На основании экспериментальных результатов рассчитаны некоторые структурно-геометрические характеристики исследуемых материалов /распределение пор по размерам, удельная поверхность/. Кроме методов БЭТ и теплот смачивания, удельная поверхность исследуемых материалов определена методом Дерягина и по данным гранулометрического анализа. Показано,



что метод Дерягина дает гораздо меньшие значения; получаемая при этом удельная поверхность не является полной поверхностью частиц и может быть условно названа "поверхностью фильтрации".

5. Установлено, что водоудерживающие свойства выбранных нами образцов ТДС, модифицированных сульфолом НП-1, /ТМААХ/<sup>17-20</sup> ОП-7, во многом зависят от концентрации ПАВ и от вида ПАВ.

6. Приведен расчет  $\Lambda_{эф}$  СГС с использованием формул смешения, предложенных Богомоловым, Ляликовым, Каганером и де Фризом. Показана применимость формул Каганера и де Фриза для расчета  $\Lambda_{эф}$  СГС, имеющих жесткую и вторичную пористую структуру.

7. Получены эмпирические формулы для вычисления эффективного коэффициента теплопроводности материалов в зависимости от влагосодержания при различных температурах.

8. Проведен анализ зависимости ТКК выбранных ТДС от влагосодержания и температуры, а также установлено влияние формы и видов связей влаги на величину ТКК. Для всех исследуемых материалов значения  $\alpha$  и  $\lambda$  с повышением температуры возрастают. Общий ход изменения кривых зависимости этих величин от влагосодержания в пределах 20-60°C остается примерно одинаковым.

9. Установлено, что модифицирование поверхности изучаемых ТДС сульфолом НП-1, /ТМААХ/<sup>17-20</sup> ОП-7 приводит к уменьшению ТКК этих материалов, при этом общий ход кривых  $\alpha = f(w)$ ,

$\lambda = f(w)$  не изменяется. В зависимости от гидрофилизации или гидрофобизации ПАВ тела сингулярные точки на кривых  $\alpha = f(w)$ ,  $\lambda = f(w)$  смещаются в сторону больших или меньших влагосодержаний.

10. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для дальнейшего раскрытия механизма теплопереноса во влажных СГС и для анализа формы и видов связи влаги, поглощенной материалом, а также для многих практических задач, связанных с процессами тепло- и влагопереноса.

Основные результаты работы доложены на Всесоюзной конференции по совершенствованию методов определения влагосодержания в различных средах на основе применения новых влагомерных приборов /7-9.XII.1970 г. Киев/, на II республиканской конференции молодых ученых Туркмении, посвященной 100-летию со дня рождения В.И.Ленина, /апрель, 1970 г., Ашхабад/, на научном семинаре Отдела преобразования солнечной энергии Физико-технического института АН ТССР /февраль, 1971 г., Ашхабад/, на заседании семинара лаборатории теплофизики Киевского государственного педагогического института им.А.М.Горького /1972/, на научных конференциях Туркменского государственного педагогического института им.В.И.Ленина /1966-1972гг., Чарджуу/, а также опубликованы в следующих работах:

1. Х.Байджанов, О.Аллаков. Выбор методов определения коэффициентов тепло- и массопереноса влажных дисперсных тел. В сб. "Ученые Записки" Туркменского государственного педагогического института им.В.И.Ленина, серия естественных наук. Вып. XXXIY, 1970, г. Ашхабад, изд. "Ылым".
2. О.Аллаков, Х.Байджанов. Экспериментальное исследование зависимости коэффициента температуропроводности некоторых дисперсных тел от влагосодержания и температуры. Тезисы докладов II республиканской конференции молодых ученых Туркмении, посвященной 100-летию со дня рождения В.И.Ленина, г. Ашхабад, 1970.

3. В.П.Дуценко, Х.Байджанов, О.Аллаков. Влияние ПАВ на вододерживающие свойства некоторых дисперсных тел. Тезисы докладов и сообщений Всесоюзной конференции по совершенствованию методов определения влагосодержания в различных средах на основе применения новых влагомерных приборов, г. Киев, 1970.
4. О.Аллаков, Х.Байджанов. О водных свойствах некоторых почв и грунтов Туркменской ССР. И.Почвоведение, № 12, 1971, изд. "Наука", г.Москва.
5. Х.Байджанов, О.Аллаков. Теплофизические свойства Огланлинского бентонита и Кара-нумского песка. Известия АН ТССР, серия ФТ и ГМН, 5 г. Ашхабад 1972.
6. О.Аллаков. Исследование влияния ПАВ на ТФК некоторых влажных твердых дисперсных тел. Материалы XIII научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава Туркменского госпединститута им.В.И.Ленина. г. Чарджоу, 1972.

ЛАБОРАТОРИЯ ПО ПЕЧАТИ КГПИ ИМ. Л. М. ГОРЬКОГО

5Ф 35527 ЗАМ 1116 ТИР. 150 экз.