

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАСЫЩЕННЫХ ФЛЮИДОМ

Г.Г. ГУСЕЙНОВ, Э.Г. ГУСЕЙНОВ

Институт физики

Дагестанского научного центра

Российской Академии Наук

367003 г. Махачкала, ул. Ярагского, 94

Приводится описание устройств и прибора чл.-корр. АН СССР Амирханова Х.И., основанных на методе параллельных пластин с тепловой защитой. Устройства позволяют исследовать теплопроводность газов, жидкостей, растворов электролитов, пористых материалов, насыщенных флюидами, расплавов и наноструктурных материалов, в интервале температур 100К – 650К и при различных давлениях, особенно, в окрестности фазовых переходов и критического состояния вещества.

Погрешность измерения теплопроводности составляет 1,5 – 2,5%.

Приведены результаты экспериментального исследования для систем: $H_2O-H_3BO_3$, $H_2O-H_3PO_4$, $H_2O-H_2SO_4$, $H_2O-NaOH$ в интервале температур 290–430К и давлений 0,1-15МПа, соответственно, концентраций 0 – 5 % (вес. доля H_3BO_3), 0 – 50 % (вес. доля H_3PO_4), 0–98,5 % (вес. доля H_2SO_4), 0 – 20 % (вес. доля $NaOH$).

Приведены результаты экспериментального исследования эффективной теплопроводности микропористого стекла, насыщенного диоксидом углерода, в интервале температур 290-370К и давлениях 1,333МПа; 3,432МПа; 7,379МПа; 9,800МПа, включая критическую область.

The devices and Amirkhanov Kh. I. apparatus based on the method of parallel layers with heat insulation are described. The devices allow to study a thermal conductivity of gases, liquids, electrolyte solutions, porous materials saturated by the fluids, melts and nano-structure materials in a temperature range 100K – 650K at different pressures, especially in the neighborhood of phase transition and substance critical states.

A measurement error for thermal conductivity is 1.5 – 2.5%.

The experimental data of thermal conductivity for the: $H_2O-H_3BO_3$, $H_2O-H_3PO_4$, $H_2O-H_2SO_4$ and $H_2O-NaOH$ systems in 290-430K temperature range and at pressures of 0,1-15MPa, are presented with respective concentrations: 0-5% (weight-fraction of H_3BO_3), 0-50% (weight-fraction of H_3PO_4), 0-98,5% (weight-fraction of H_2SO_4), 0-20% (weight-fraction of $NaOH$).

The experimental results for the effective heat conductivity of microporous glass saturated by CO_2 in a temperature range 290 – 370K and at pressures 1.333MPa; 3,432MPa; 7,379MPa; 9,800MPa including a critical region area.

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие науки и техники требует основательного и всестороннего изучения физико-химических свойств веществ, находящихся в твердом, жидком и газообразном состояниях. Одним из классов этих веществ являются растворы электролитов - водные растворы неорганических кислот, щелочей и пористые твердые материалы, насыщенные жидкостью или газом.

Одной из важных задач при изучении водных растворов кислот и щелочей является исследование их теплофизических свойств, в частности, теплопроводности. Особого внимания заслуживает экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов серной, фосфорной, борной кислот и гидроксида натрия [1-5], которые широко используются в промышленности и сельском хозяйстве: при выращивании кристаллов из растворов [6] в кристаллографии; получении особо чистых веществ и удобрений в химической промышленности [2,3]; термоаккумулирующих материалов в энергетике [2,7,8]; для получения цветных металлов в металлургии; в качестве теплоносителя на тепловых и атомных электростанциях [4,5,9].

Вместе с тем, имеющиеся в литературе данные весьма ограничены и охватывают область температур от 20°C до 100°C при атмосферном давлении, почти не изучены при более высоких температурах и давлениях [10] и не могут быть получены расчетными методами с приемлемой для практических целей точностью. Однако исследование теплопроводности водных растворов может внести определенный вклад и в область фундамен-

тальных исследований теории растворов и жидкого состояния вещества, установления корреляции между теплопроводностью и другими теплофизическими свойствами, в изучение структуры жидкости [11], в связи с чем экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов неорганических кислот и щелочей в широкой области температур, концентраций и давлений является актуальным.

Одна из причин того, что растворы кислот и щелочей недостаточно исследованы, заключается в том, что они электропроводны, агрессивны, токсичны, т. е. „неудобные” объекты исследования. Другая причина - в отсутствии надежных установок для экспериментального измерения коэффициента теплопроводности растворов.

Поэтому чл.-корр. АН СССР Амирхановым Х.И. перед нами была поставлена задача экспериментального исследования теплопроводности водных растворов электролитов, и выявления влияния добавок неорганических веществ (кислот, щелочей) на поведение теплопроводности воды.

Актуальны и исследования теплопроводности пористых материалов, насыщенных диоксидом углерода [12,13], особенно, находящейся в критическом состоянии [14-16], различные размерные эффекты [17].

В критическом состоянии диоксид углерода является универсальным растворителем и широко используется: для экстракции ценных компонентов из пищевых продуктов, для растворения и вытеснения тяжелой нефти из пластов. Во многих случаях нефтегазоносные пласты имеют пористое строение. Идеальными модельными

объектами пористых сред являются пористые стекла, имеющие взаимопроникающие и открытые поры.

Поэтому актуальным является экспериментальное измерение теплопроводности пористых материалов, насыщенных близ - и сверхкритическими флюидами. Исследования такого рода очень трудоемки, экспериментальные установки для определения теплопроводности в области фазовых переходов должны иметь высокую точность измерения.

ВЫБОР МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Критически подойдя к рассмотрению различных стационарных методов по исследованию теплопроводности водных растворов и, в частности, водных растворов электролитов (водные растворы неорганических кислот и щелочей), а также пористых материалов, насыщенных газом или жидкостью в широкой области параметров состояния, включая критическую, мы остановили свой выбор на абсолютном стационарном методе плоского горизонтального слоя. Мы считаем, что этим методом легче избежать таких явлений, как конвекция, эффект Соре, эффект Дюфура, возникающих часто в растворах при использовании метода коаксиальных цилиндров. Нежелательно также применение метода нагретой нити (голая нить) при исследовании теплопроводности электропроводящих растворов, т.к. происходит шунтирование тока через раствор, а также поляризация нити. Размещение нити в стеклянные, или иные (защитные) чехлы повышает ошибку в определении температуры и, как следствие, увеличивает погрешность определения коэффициента теплопроводности. Легче изготовить конструкцию прибора в коррозионно-стойком исполнении по отношению к агрессивным и электропроводящим растворам при исследовании теплопроводности в широком интервале параметров состояния по методу плоского горизонтального слоя. Несоблюдение этих условий приводит к изменению концентрации раствора, результатом которого является некорректность определения коэффициента теплопроводности. Метод плоского слоя считается одним из лучших и точных методов, который рекомендуют использовать для определения коэффициента теплопроводности веществ в критической области [18].

При исследовании пористых материалов, насыщенных флюидами, различными авторами некоторые „интересные“ аномалии не были обнаружены лишь по причине того, что величина этих аномалий была соизмерима с точностью установок для определения коэффициента теплопроводности.

Все методы, основанные на этом принципе определения коэффициента теплопроводности, базируются на законе Фурье [19-21]:

$$q = -\lambda * grad T \quad (1),$$

где q - удельный тепловой поток, λ - коэффициент теплопроводности.

Решение уравнения (1) может быть представлено в следующем общем виде [19]:

$$\lambda = Q * L * S^{-1} * (T_1 - T_2)^{-1} * F \quad (2),$$

где F - безразмерная величина, характеризующая геометрические параметры исследуемого вещества и положения точек, в которых определяется температура. По сведениям [19,22,23] для тел, имеющих простую геомет-

рическую форму, значение (F) определяется по формулам: для плоского слоя $F=1$.

При определении коэффициента теплопроводности абсолютным методом плоского слоя исследуемое вещество располагается в пространстве между двумя пластинами, одна из которых является нагревателем, а другая - „холодильником“. Вокруг нагревателя размещаются охранные приспособления, функции которых создавать изотермические условия и тем самым предотвращать утечки тепла. Таким образом, создается направленный поток тепла от нагревателя к исследуемому образцу. На поверхностях, соприкасающихся с исследуемым веществом, измеряются температуры.

УСТРОЙСТВА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Для измерения теплопроводности растворов электролитов и пористых материалов, насыщенных флюидом нами были разработаны устройства, работающие по абсолютному стационарному методу плоского горизонтального слоя, основанные на принципе параллельных пластин с тепловой защитой.

Описание различных вариантов принципа параллельных пластин приводится в оригинальных монографиях [19,22,24,25] и статьях [18,26-30].

В этом методе тепло, выделяемое в верхней пластине, проходит через слой исследуемого вещества (образца) в сторону нижней, более холодной пластины. Причем, необходимо создать однородный тепловой поток через исследуемое вещество, исключив при этом отвод тепла через боковую поверхность и верхнюю часть горячей верхней пластины.

В 1950г. Амирханов Х.И. разработал прибор Рис.1 для измерения теплопроводности абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя [31].

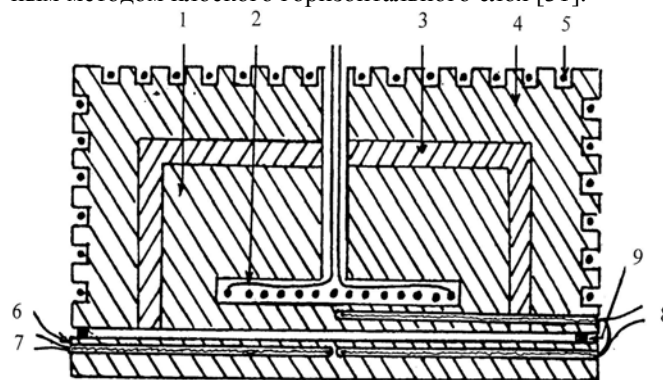


Рис.1. Прибор для измерения теплопроводности Амирханова Х.И. 1,4 - внутренний и наружный медные блоки; 2,5 - внутренний и наружный нагреватели; 3 - охранный стакан из закиси меди (константана); 4 - "холодильник"; 7,8 - абсолютная (T) и дифференциальная (ΔT) термопары; 9 - фиксированный зазор.

Для контроля за тепловыми потерями он предложил в качестве идеальной изоляции использовать охрannую стенку из закиси меди 3 (обладающей высокой ≈ 1100 мкВ/К термо-э.д.с. [32]), являющейся одним из электродов дифференциальной термопары, покрытого с обеих сторон тонким слоем другого парного термоэлектродного материала - меди 1,4. Таким образом, конст-

рукция измерительного прибора представляет собой дифференциальную термопару 1-3-4 - медь – закись меди – медь. Отсутствие силы тока в цепи дифференциальной термопары указывает на отсутствие утечек тепла через охранную стенку–закись меди, имеющей низкую теплопроводность [33]. На этом приборе работать очень трудно: сыплется закись меди, происходит загрязнение исследуемого объекта, приходится применять различные кольца на торцевой – рабочей поверхности прибора [32]. В последующем, не отказываясь от принципа работы этого устройства, Амирханов Х.И., Адамов А.П. изготовили прибор из меди и константана (медно-никелевый сплав), вместо закиси меди использовали константан [34]. Это устройство не пригодно для исследования теплопроводности агрессивных жидкостей и растворов электролитов, так как при контакте измерительного блока с раствором возникает гальваническая э.д.с., намного превосходящая термо - э.д.с. от дифференциальной термопары прибора, и прибор перестает функционировать. Кроме того, при исследовании агрессивных жидкостей возникает коррозия части прибора, что также делает его непригодным к эксплуатации.

На первом этапе мы решили воспользоваться этим прибором, и с целью приспособления его для измерения теплопроводности агрессивных жидкостей наносили защитные покрытия. Устройство для измерения теплопроводности Амирханова Х.И., Адамова А. П. [34] состоит из двух частей: верхнего–измерительного прибора и нижнего „холодильника” (см. Рис.1).

Прибор изготовлен из меди и константана (медно-никелевый сплав МНМЦ 40-1,5), а „холодильник” - из меди. В медный блок 1 вмонтирован рабочий нагреватель 2. Тепло, выделяемое этим нагревателем, входит в расчетную формулу определения теплопроводности. Нижняя торцевая поверхность блока является рабочей поверхностью, и тепло нагревателя 2 полностью проходит через нее. Для ликвидации тепловых потерь через верхний торец и боковую поверхность на внутренний медный блок 1 надевается охранный стакан 3 из константана. Медный блок 1 имеет форму цилиндра с полостью для нагревателя 2. На охранный стакан 3 надевается медный – наружный компенсационный блок 4 в форме стакана, с находящимся в нем компенсационным нагревателем 5. Медные блоки 1, 4 и расположенный между ними константановый стакан 3 образуют дифференциальную термопару, которая регистрирует разность температур между внутренней и наружной поверхностями константана 3. Прибор работает следующим образом: при включении нагревателя 2 тепло, выделяемое им, достигает охранный стакан 3, создает разность температур в дифференциальной термопаре (1-3-4), что соответствует возникновению разности термо- э.д.с. на его поверхностях. Термо- э.д.с., снятая с дифференциальной термопары, поступает на гальванометр потенциометра Р348, предварительно усиленная фотоэлектрическим усилителем Ф305, входящим в комплект потенциометра Р348, и подается на ВРТ-3 (высокоточный регулятор температуры), который автоматически подбирает мощность нагревателя 5, необходимую для поддержания разности температур $0,001^\circ$ на поверхностях охранный стакан 3 и компенсации через него потерь тепла. Эта разность температур и определяет неконтролируемые тепловые потоки через охранный ста-

кан. Критерием отсутствия тепловых потоков через охранную стенку является отсутствие силы тока в цепи гальванометра- потенциометра Р348. Величина этих неконтролируемых тепловых потоков зависит от геометрии устройства и материала дополнительной стенки. Эти тепловые потери для каждого измерительного устройства будут свои, и их надо оценивать индивидуально. Таким образом, добиваемся, чтобы все тепло, выделяемое нагревателем 2, направлялось вертикально вниз, через слой исследуемого вещества в сторону „холодильника” 6 - рис.1.

Мы расширили функциональные возможности метода плоского горизонтального слоя и его использования в приборе [34]. Нами был применен медь - константановый прибор для исследования теплопроводности водного раствора азотной кислоты. Для защиты измерительного прибора от агрессивной среды он покрывался детонационным напылением окисью алюминия 10 с последующим нанесением на слой окиси алюминия 10 тантала 11 [35] (см. рис.2.), который является коррозионно-стойким материалом, не уступающим по стойкости в агрессивных средах платине.

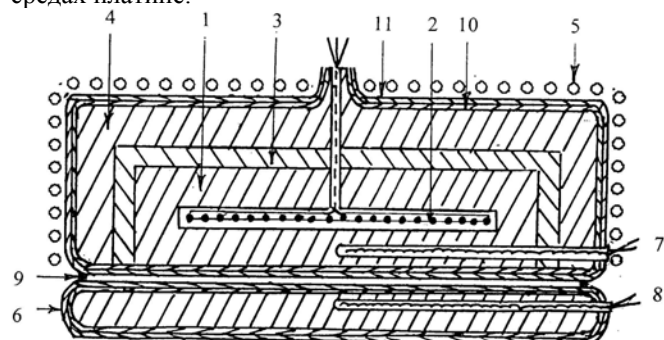


Рис.2. Прибор для измерения теплопроводности (медь-константановый), с защитным покрытием: 1,4 – внутренний и наружный медные блоки; 2,5 – внутренний и наружный нагреватели; 3 – охранный константановый стакан; 6 – «холодильник»; 7,8 – абсолютная (Т) и дифференциальная (ΔТ) термопары; 9 – фиксированный зазор; 10 – окись алюминия (Al_2O_3); 11 – тантал.

Точно так же покрывали слоем окиси алюминия плюс тантал и „холодильник” (см. рис.2). Толщина покрытия из Al_2O_3 составляла $10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-4} м$, а тантала - $2 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-4} м$. Само же устройство при измерении теплопроводности помещалось в автоклав из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Провода нагревателей и термопары находились в чехлах из стали 12Х18Н10Т и выводились через автоклав. Принцип работы устройства (см. рис.2) такой же, как и медь константанового прибора (см. рис.1).

Устройство не позволяет исследовать (λ) растворов при высоких температурах.

В другом варианте для исследования теплопроводности растворов электролитов (водные растворы борной и ортофосфорной кислот) при более высоких температурах создано устройство из нержавеющей стали 1 и константана 2 [36] - рис.3.

Оригинально изготовленная конструкция защищает внутренние нагревательные элементы устройства от контакта с агрессивными и электропроводящими раствора-

ми. Термопары 8 и 9 помещены в капиллярные трубки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, диаметром 10^{-3} м., размещены в отверстиях, просверленных в измерительном приборе и „холодильнике” строго вдоль изотермических поверхностей (горизонтально к рабочим поверхностям прибора и „холодильника”). Принцип работы прибора рис.3 такой же, как и прибора на рис.1. Нагревательные и термопарные провода, помещенные в чехлы из нержавеющей стали, выводятся из автоклава. „Холодильник” 6 – рис.3 изготовлен из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Рабочий зазор между прибором и „холодильником” устанавливали тремя фарфоровыми бусинками высотой $696 \cdot 10^{-6}$ м., расположенными через 120° на „холодильнике”, вне эффективной рабочей поверхности прибора (площадь по торцу прибора до середины охранного стакана). Погрешность определения коэффициента теплопроводности на этом приборе не превышала 3%. При измерении теплопроводности устройство целиком помещается в автоклав, изготовленный из стали 12Х18Н10Т, в котором находится исследуемое вещество - жидкий раствор.

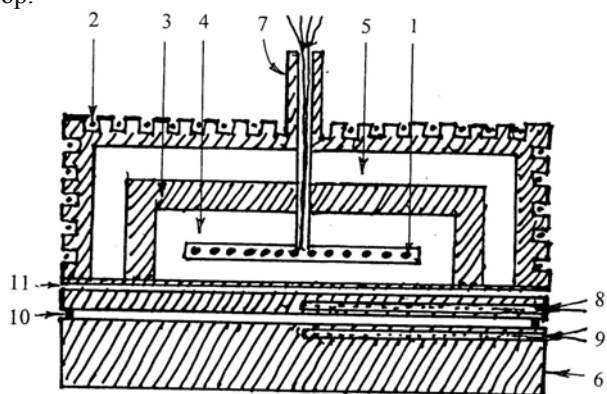


Рис. 3. Прибор для измерения теплопроводности (сталь 12Х18Н10Т– константан): 1,2 – внутренний и наружный нагреватели; 3 – охранный стакан из стали 12Х18Н10Т; 4,5 – внутренний и наружный константановые блоки; 6 – «холодильник» из 12Х18Н10Т; 7 – капиллярная трубка из 12Х18Н10Т; 8,9 – термопары: (Т₁) – «нагревателя», (Т₂) – «холодильника»; 10 – фиксированный зазор; 11 – электроизоляция (фторопластовая пленка).

Специально для измерения теплопроводности агрессивных сред (серная и фосфорная кислота, гидроксид натрия) нами была сконструирована измерительная ячейка из тантала, титана, фторопласта-4, содержащая фторопластовый сильфон (см. рис.4) – [37].

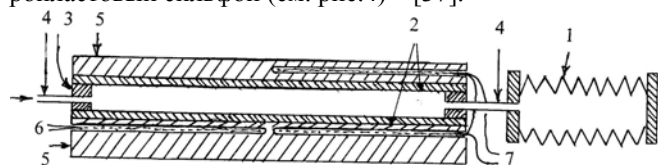


Рис. 4. Ячейка для измерения теплопроводности: фторопластовый сильфон; 2 - танталовые пластины; 3 - фторопластовое кольцо с отверстием; 4 - кембрики из фторопласта-4; 5 - титановые пластины; 6 - абсолютная термопара; 7 - дифференциальная термопара.

Положительным моментом этого устройства является то, что, исследуемое вещество сконцентрировано внутри ячейки и не контактирует с электроизмерительными и термометрическими частями установки. Измерительная ячейка представляет собой два танталовых диска 2, приваренных по всей поверхности к титановым дискам 5 и снабженных абсолютной (Т) и дифференциальной (ΔТ) термопарами. Диаметр тантал - титановых дисков составляет соответственно $68 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-2}$ м., толщина - 10^{-3} и $2 \cdot 10^{-3}$ м. Между тантал - титановыми дисками расположена кольцевая фторопластовая прокладка – кольцо 3 с приваренными к ней фторопластовыми кембриками 4. На фторопластовом кольце 3 делались три выемки для расположения бусинок из фарфора или кусочка стекла (см. рис.4), которые служат фиксаторами зазора в ячейке для исследования теплопроводности раствора. Бусинки располагались по поверхности „холодильника” (нижний тантал-титановый диск), через 120° , вне эффективной рабочей поверхности прибора. В пространство, образуемое тантал - титановыми дисками и кольцевой фторопластовой прокладкой, вливается (помещается) исследуемый раствор. Таким образом, при измерении теплопроводности исследуемое вещество полностью герметизировано в зазоре между тантал - титановыми дисками и фторопластовой прокладкой. Это исключает контакт исследуемого вещества с термометрическими устройствами и нагревателями. С ячейкой через кембрики 4 соединяется фторопластовый сильфон 1. Он служит для передачи давления. Фторопластовое кольцо 3 сперва имело толщину $2 \cdot 10^{-3}$ м., а потом за счет сжатия под прессом доводилось до толщины-высоты фарфоровых бусинок. Для придания большей жесткости танталовым дискам 2 они припаивались к титановым дискам 5 и имели просверленные отверстия для размещения абсолютных 6 - (Т) и дифференциальных 7 – (ΔТ) термопар (см. рис.4). Двухслойные диски были использованы для создания механической жесткости в связи с тем, что у нас были танталовые листы толщиной только $5 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-3} м. На соприкасающиеся поверхности дисков из тантала и титана напыляли слой меди магнетронно-ионно-плазменным способом. Омедненные поверхности залуживались оловом по всей поверхности. Толщина слоя меди и олова - около $2 \cdot 10^{-5}$ ÷ $5 \cdot 10^{-5}$ м. Теплопроводность меди- $400 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и олова- $70 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ намного больше теплопроводности титана – $16 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, а у тантала и олова - почти одинаковы [38]. Полученные диски прижимались под большим давлением друг к другу в вакууме при температуре выше температуры плавления олова, и таким образом в специальных камерах проводилась пайка по всей соприкасающейся поверхности. Общая толщина каждого двухслойного диска равнялась $3 \cdot 10^{-3}$ м. Между слоями в тантал - титановых дисках создавали хороший тепловой контакт. Это позволяло добиваться того, что никаких термических сопротивлений слой (Cu + Sn) не создавал, и выделяемая теплота во внутреннем нагревателе 2 (см. рис.1.) беспрепятственно направлялась в сторону второго – нижнего тантал - титанового диска, который являлся „холодильником”.

Можно лишний раз подчеркнуть, что и показания термопар, расположенных в просверленных отверстиях в тантал - титановых дисках, покажут истинные значения температур (Т) и (ΔТ). Тантал - титановые диски фикси-

ровались строго горизонтально концевыми мерами с точностью $3 \cdot 10^{-6}$ м. Размеры зазора между дисками менялись от $573 \cdot 10^{-6}$ до $1,503 \cdot 10^{-3}$ м. При измерении теплопроводности измерительная ячейка (рис.4) размещалась под измерительным прибором (рис.1) (первоначально), изготовленным из меди и константана, зажималась прессом, приводилась в плотный тепловой контакт с измерительной ячейкой и помещалась в автоклав (см. рис.5).

В последующем, экспериментальные исследования теплопроводности растворов кислот и щелочей были проведены при совместном использовании измерительной ячейки (рис.4) с прибором для измерения теплопроводности (рис.6). Тонкий слой диэлектрика (фторопласт-4, толщиной $10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-5}$ м) исключает электрический контакт между измерительным прибором и измерительной ячейкой. Оригинальность разработанного устройства заключается еще и в том, что если при исследовании теплопроводности водных растворов кислот с раствором контактировал тантал, то при исследовании щелочных растворов диски можно перевернуть, и с раствором будут контактировать титановые поверхности.

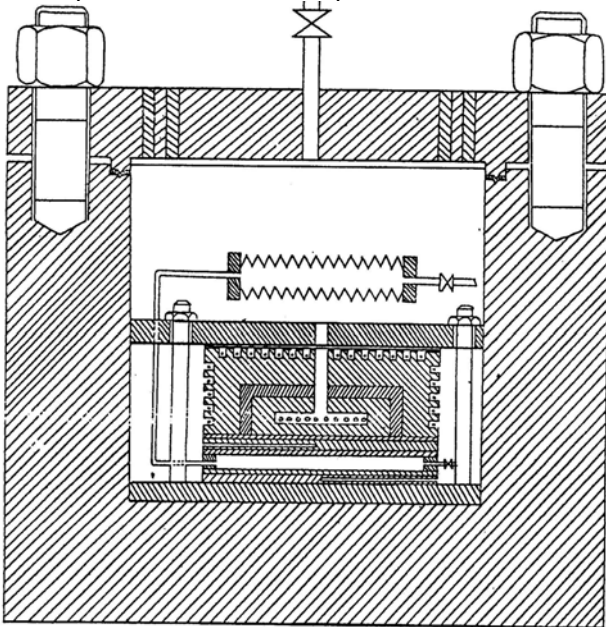


Рис.5. Автоклав с устройством для измерения теплопроводности.

Главное требование, предъявляемое к материалам, из которых изготавливали ячейки, автоклавы, - это коррозионная стойкость. В качестве материалов для изготовления устройств для измерения теплопроводности и их узлов были выбраны тантал, титан, нержавеющая сталь 12Х18Н10Т и фторопласт-4.

В последнее время уделяется большое внимание созданию новых эталонных материалов теплопроводности, исследованию теплопроводности в области фазовых переходов и критического состояния вещества, поэтому возникла необходимость создания устройства для измерения теплопроводности веществ, работающего с высокой точностью. Кроме того, возрастают потребности науки и техники в данных по теплопроводности растворов электролитов, пористых материалов, насыщенных флюидами при высоких параметрах состояния. Существ-

ующие устройства не обладают высокой точностью, не позволяют измерять коэффициент теплопроводности при высоких температурах, в связи с чем мы решили расширить функциональные возможности метода плоского горизонтального слоя. Нами разработано устройство для измерения теплопроводности Рис.6 – [39]. Устройство изготовлено из меди, константана и асбоцемента.

В этом устройстве – приборе изготовлена дополнительная охранный стенка из теплоизолятора-диэлектрика, асбоцемента, имеющего низкую теплопроводность. Контроль за тепловыми потерями от внутреннего нагревателя в этом приборе улучшается в 250 раз по сравнению с медь – константановым прибором [34] – (см. Рис.1). При помощи этого устройства измерена теплопроводность водных растворов кислот, щелочей, пористых материалов, насыщенных газом или жидкостью, в широкой области параметров состояния, включая область фазовых переходов и критического состояния вещества.

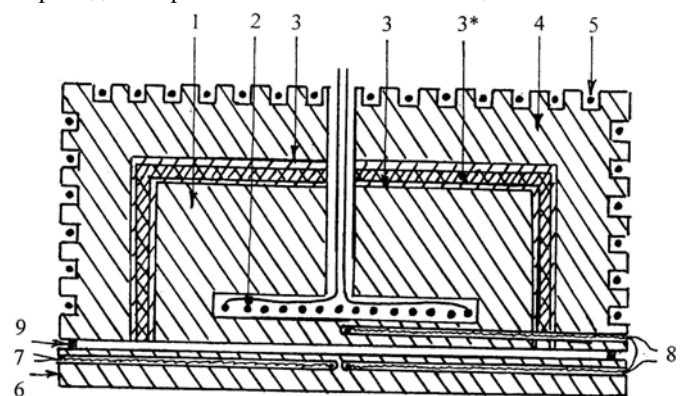


Рис.6. Прибор для измерения теплопроводности (медь-константан-асбоцементный): 1,4 – внутренний и наружный медные блоки; 2,5 – внутренний и наружный нагреватель; 3,3* – константановый и асбоцементный охранные стаканы; 6 – «холодильник»; 7,8 – абсолютная (Т) и дифференциальная (ΔТ) термпары; 9 – фиксированный зазор.

Предлагаемое устройство для измерения теплопроводности (см. рис.6) состоит из двух частей: верхнего - измерительного прибора и нижнего - „холодильника" 7 (впоследствии, роль которого выполняла „холодная" пластина 8 измерительной ячейки (см. Рис.8). Устройство позволяет определять коэффициент теплопроводности абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя. В измерительном приборе (см. рис.6) размещен внутренний - нагревательный блок 1, изготовленный из меди с вмонтированным рабочим нагревателем 2. Тепло, выделяемое рабочим нагревателем 2, входит в расчетную формулу для определения теплопроводности. Нижняя торцевая поверхность внутреннего нагревательного медного блока 1 является рабочей поверхностью, и тепло нагревателя 2 полностью проходит через нее. Для контроля и ликвидации тепловых потерь через верхний торец и боковую поверхность на внутренний медный блок 1 надевается охранный стакан 3* из теплоизолятора диэлектрика, материала, имеющего низкую теплопроводность (асбоцемента, фарфора, цемента и т.д.). Охранный стакан – теплоизолятор - диэлектрик 3* с внутренней и наружной поверхности покрыт тонким слоем константана 3, который вместе с внутренним 1 и наружным

4 медными блоками образуют две поверхностные дифференциальные термопары 1-3-3-1. Внутренний медный блок 1 имеет форму цилиндра с полостью для нагревателя 2. На охранный стакан 3* надевается медный наружный компенсационный блок 4 в форме стакана с находящимся в нем компенсационным нагревателем 5.

Известно, что теплопроводность константана порядка $25 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [40], а асбоцемента - $0,1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [41,42].

Толщина константановых стаканов - $10^{-4} \div 2\cdot 10^{-4}$ м, а изготовленных из асбоцемента - $8\cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ м. Наружный и внутренний константановые стаканы 3 соединены тремя константановыми проволочками диаметром 10^{-4} м, расположенными через каждые 120° на поверхностях 3*. Термопары 1-3-3-1, позволяют регистрировать интегральную разность термо-э.д.с. - разность температур между внутренней и наружной поверхностью асбоцемента 3*, и тем самым контролировать и компенсировать утечки тепла через основной охранный стакан 3*. Термопара из меди и константана является одной из стабильных при средних температурах и имеет чувствительность $42 \div 43 \text{ мкВ/град}$ [43,44]. Между измерительным прибором рис.6 и „холодильником” 6 установлен фиксированный зазор 9, в который помещали исследуемое вещество.

Принцип работы устройства Рис. 6 такой же, как у прибора Рис.1.

Погрешность определения теплопроводности на этом устройстве $\pm 1,5\%$, в широкой области параметров состояния. Она достигается за счет уменьшения утечек тепла через охранный стакан в измерительном блоке 3*, изготовленного из теплоизолятора - диэлектрика, материала, имеющего низкую теплопроводность, более точной компенсацией утечек тепла через охранный стакан 3*, по регистрации разности интегральных термо-э.д.с. при помощи поверхностных термопар, а также уточнения границ площади эффективной рабочей поверхности в измерительном блоке за счет уменьшения толщины охранный стакан 3* (см. рис.6) до $10^{-3} \div 16\cdot 10^{-4}$ м. в нашем устройстве [39], по сравнению с толщиной $5\cdot 10^{-3} \div 7\cdot 10^{-3}$ м., которую имел охранный стакан константан в устройстве [34]. Чем меньше толщина охранный стакан 3*, тем больше увеличивается точность измерения теплопроводности при помощи устройства рис.6. Она же способствует уменьшению температурных возмущений на торцевой - рабочей части измерительного устройства. Это наглядно показывает рис.7, на котором проведены сравнения линий изотермических полей рабочих поверхностей приборов (см. рис.1,6) – возмущений под первым прибором больше.

Здесь Δd_1 и Δd_2 соответственно толщина константанового и асбоцементного охранных стаканов. Мы описали медь - константан - асбоцемент - константан - медное устройство для измерения теплопроводности (см. рис.6). Для измерения агрессивных сред нами были изготовлены измерительные приборы из следующих металлов:

а) никель - нихром - фарфор - нихром - никелевое устройство,

б) никель-сталь нержавеющая-фторопласт - сталь нержавеющая – никелевое устройство.

По сравнению с полупроводниками [43,44], приборы из металлов в паре дают высокую и стабильную термо-

э.д.с., близки по температурному коэффициенту расширения и поэтому не уступают известным устройствам, изготовленным из полупроводников [31].

Другим преимуществом нашего устройства от существующих устройств является то, что можно изготовить устройство, где теплопроводность второй пары металла - охранный стакан 3 была бы больше, чем первой, например, устройство нержавеющая сталь - никель - асбоцемент - никель - нержавеющая сталь. При этом устройство функционирует так же хорошо, т.к. имеется основной охранный стакан 3* из теплоизолятора - диэлектрика - асбоцемента.

Для измерения теплопроводности веществ при более высоких температурах и определения ее с более высокой точностью, и для расширения функциональных возможностей метода плоского горизонтального слоя мы предложили дополнить существующее устройство для измерения теплопроводности Рис.6, ячейкой Рис.8, изготовленной из коррозионностойкого и однородного материала (сталь 12Х18Н10Т). Одним из достоинств стали 12Х18Н10Т является то, что она имеет низкую теплопроводность и является стандартным материалом [45].

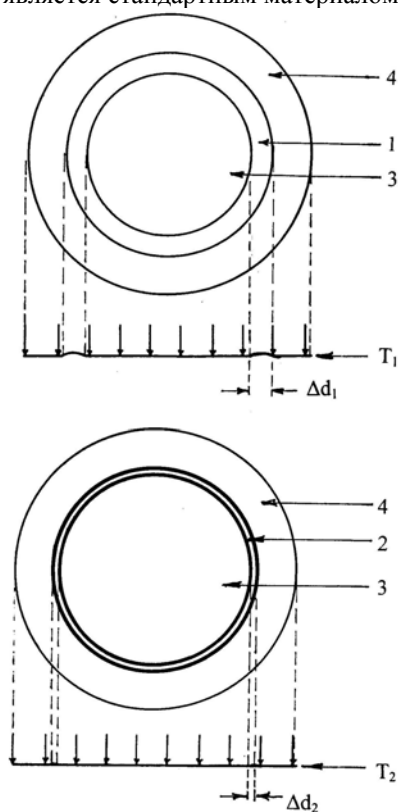


Рис.7. Изображение изотермических линий рабочих поверхностей приборов для измерения теплопроводности (сравнение), вид с торца: 1,2 – константановый и асбоцементный стаканы; 3,4 – внутренний и наружный медные блоки; Δd_1 и Δd_2 – толщина константанового и асбоцементного стаканов; T_1 и T_2 – изотермические линии рабочих поверхностей 1^{10} и 2^{10} приборов.

Измерительная ячейка (рис.8) состоит из двух металлических дисков 7 и 8, соединенных тонкой перемычкой 9, изготовленной из однородного металла диаметром $42\cdot 10^{-6}$ м, с термопарами 21- (Т) и 22- (ΔT). Можно изготовить ячейку и других параметров. Верхний диск 7 ус-

ловно называется „горячей” пластиной, а нижний 8 - "холодильником", который имеет форму, изображенную на рис.8. „Горячая” пластина изготавливается в виде стакана из конструкционных материалов: нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

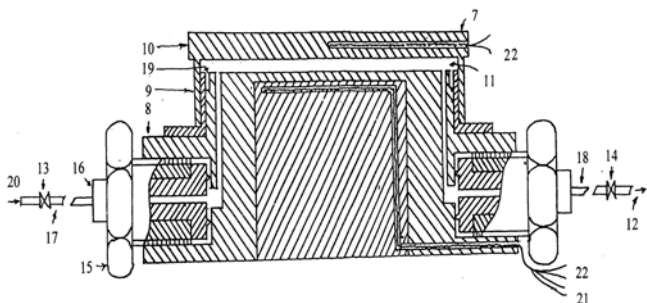


Рис.8. Ячейка для измерения теплопроводности (из нержавеющей стали): 7 – верхняя пластина; 8 – нижняя пластина-«холодильник»; 9 – боковая стенка (перемычка); 10 – кольцо-ободок; 11 – полость для исследуемого вещества; 12 – вывод (газа или жидкости); 13,14 – вентили; 15 – гайка; 16 – штуцер; 17,18 – капилляры из нержавеющей стали 12Х18Н10Т; 19 – щель; 20 – впуск (газа или жидкости); 21,22 – абсолютная (Т) и дифференциальная (ΔТ) термопары.

Боковая стенка 9 горячей пластины измерительной ячейки рис.8, условно называемая перемычкой, имеет толщину $5 \cdot 10^{-5} \div 10^{-4}$ м и высоту $5 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-3}$ м. В результате уменьшаются возмущения на эффективной рабочей поверхности „горячей” пластины и увеличивается точность определения коэффициента теплопроводности. Толщина „горячей” пластины 7 от $2 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ м. В „холодильнике” имеются отверстия для размещения абсолютной 21 и дифференциальной 22 термопар (рис.8). Для исключения перетока тепла по термопарам они изготовлены из материалов с низкой теплопроводностью - константан, хромель, копель, диаметром $10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-4}$ м. В „холодильнике” предусмотрены два канала, диаметром $5 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-4}$ м. для заправки раствора, газа, расплава. Для устранения конвекции, возникающих в жидкостях при теплопередаче, особое внимание уделено созданию плоскопараллельности пластин и подготовке их поверхностей. Между „горячей” 7 и „холодной” 8 пластинами ячейки устанавливали фиксированный зазор, в который вливается или помещается исследуемое вещество 11. Величина зазора может изменяться от $5 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ м.

При измерении теплопроводности растворов электролитов и пористых материалов, насыщенных жидкостью или газом, измерительная ячейка рис.8 располагалась под измерительным прибором рис.6, и помещается в автоклав рис.9.

Для исключения электрического контакта между прибором (рис.6) и измерительной ячейкой (рис.8) они изолируются слоем фторопласта-4, толщиной $5 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-5}$ м. В собранном виде устройство для измерения теплопроводности показано на рис.9. Для исключения контактных термических сопротивлений между прибором (рис.6) и измерительной ячейкой (рис.8) и для точного определения градиента температуры на исследуемом веществе спаи дифференциальной термопары 22

располагали в „горячей” 7 и „холодной” 8 пластинах измерительной ячейки (см. рис.8).

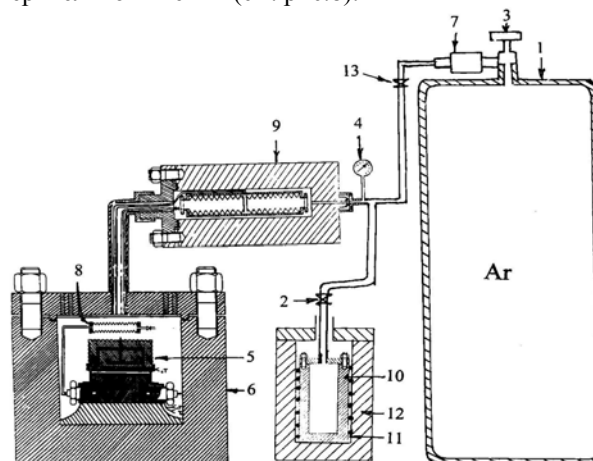


Рис.9. Устройство для измерения теплопроводности (собранный) – прибор с ячейкой для измерения теплопроводности, с системой создания давления: 1 – баллон с аргоном; 2,3,13 – вентили; 4 – образцовый манометр (МО); 5 – устройство для измерения теплопроводности; 6 – автоклав; 7 – система очистки аргона; 8 – сильфон из фторопласта-4; 9 – камера высокого давления с дифференциальным сильфоном; 10 – термокомпрессор (сосуд с охлажденным аргоном); 11 – нагреватель; 12 – сосуд с жидким азотом.

При помощи описанного выше устройства (рис.9) мы определяли теплопроводность растворов электролитов, пористых материалов, насыщенных жидкостью или газом, в интервале температур 290-500К и при различных давлениях. Устройство позволяет измерять теплопроводность абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя.

Сравнение разработанных нами устройств для измерения теплопроводности с другими известными устройствами, выполненными по методу плоского горизонтального слоя: Ван-дер-Ваальс-Зимановской лаборатории (Нидерланды) и NBS-США [18,29,30], установками ВТИ [27,28] и Института физики ДНЦ РАН [46] показало, что они не уступают им и даже превосходят (в наших устройствах отсутствуют перемычки между горячей и охранной частями прибора, распорки находятся далеко от эффективной рабочей поверхности, отсутствуют перетоки тепла между „горячей” и „холодной” пластинами и т.д.).

Подводя итог описанию разработанных устройств для измерения теплопроводности технически важных веществ, можно сделать вывод: они расширяют функциональные возможности абсолютного стационарного метода плоского горизонтального слоя и прибора чл.-корр. АН СССР Амирханова Х.И., в частности, позволяют измерять теплопроводность жидкостей, газов, твердых тел, пористых сред, насыщенных флюидами в интервале температур от (-100°) до 700°С и при различных давлениях, включая окрестности фазовых переходов и критического состояния вещества. На разработанных устройствах экспериментально исследованы теплопроводности водных растворов азотной, борной, ортофосфорной, серной ки-

слот, гидроксида натрия, воды, пористых стекол, насыщенных углеводородами и диоксидом углерода.

Особо надо сказать об исследовании теплопроводности пористого стекла, насыщенного CO_2 в околокритической и критической областях, где необходима установка для измерения теплопроводности, работающая с высокой точностью.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для приготовления растворов использованы: дистиллированная вода (H_2O), борная кислота (H_3BO_3) марки ОСЧ, ортофосфорная кислота (H_3PO_4) ХЧ по ГОСТ 6552-80, серная кислота (H_2SO_4) ОСЧ по (ГОСТ 4204-77) и олеум (МРТУ 6-09-1970-64), гидроксид натрия (NaOH) с содержанием основного компонента не ниже 98%, пористые стекла, диоксид углерода (CO_2).

Особое внимание в работе уделялось чистоте диоксида углерода. Чистота полученного диоксида углерода была не ниже 99,98%. В качестве объектов исследования были выбраны и пористые спеченные - проницаемые материалы из стекла, которые являются модельными объектами исследования - они однородны и позволяют использовать пористые стекла в качестве моделей различных гетерогенных сред. В работе использованы пористые стекла - стеклянные фильтры ФКП-40-Пор16 ХС ГОСТ 25336-86. Фильтры класса Пор16 имели размеры пор 10^{-5} - $16 \cdot 10^{-6}$ м (превалируют поры $16 \cdot 10^{-6}$ м), изготовлены из химически стойкого стекла ХСЗ марки Л80 следующего состава: SiO_2 - 71,5%, NaO - 14,5%, CaO - 6,5%, Al_2O_3 - 2,5% и др.

СОЗДАНИЕ И ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ.

Известны различные способы создания давления: газом, жидкостью и твердым веществом, рекомендуемые в оригинальных монографиях [47,48] и различных статьях [49]. Исходя из постановки задачи, нас интересовали исследования теплопроводности технически важных веществ, в интервале давлений 0,1-20МПа, мы выбрали способ создания давления при помощи газа. Нами был использован газ аргон „чистый марки А”. Давление аргона в баллоне достигало 140 - 150кг*см². Этот свой выбор мы сделали из тех соображений, что газ аргон инертный, доступен и его легко можно очистить.

Для получения давления большего, чем 140кг*см², аргон предварительно пропускали через специальный автоклав 10, где он ожижался, находился в сосуде с жидким азотом 12, и в него за счет ожижения закачивался газообразный аргон (см.рис.9). После окончания закачки аргона в специальный автоклав 10 его температуру поднимали до комнатной, а при необходимости повышали и дальше. Нагреваясь, аргон в автоклаве 10 создавал высокое давление, мы использовали свойство сжиженного газа расширяться в свободный объем [49]. Аргон в автоклаве 10 играет роль термокомпрессора, оказывая давление на жидкость или газ, находящийся в ячейке для измерения теплопроводности (5) - (см. рис.9). Измерение давления проводили с помощью высокоточного образцового пружинного манометра 4, класс точности 0,15, типа МО [50].

Исследуемый раствор и пористая среда находится внутри ячейки для измерения теплопроводности и сиффона 8, а диоксид углерода, еще и внутри дифференци-

альных сиффонов в камере высокого давления 9 (см. рис.9).

Изменение объемов сиффонов и (см. рис.9) позволяет сжимать CO_2 от $3 \cdot 10^{-3}$ м³ (внутри камеры) до 10^{-6} м³ (в межпаровом пространстве), что позволяет создать критическое давление диоксида углерода $P_{кр}=7,378$ МПа и даже во много раз перекрыть ее. Температуру камеры высокого давления (см. рис.9) поддерживали такой же, как и при измерении коэффициента теплопроводности пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ

Для измерения электрических величин использовали высокоточные приборы.

Абсолютную температуру (T_2) и перепад температуры в слое исследуемого вещества (ΔT) определяли по их термо-э.д.с., и термо-э.д.с. термопар на поверхностях охранный константановый, нихромового или асбцементного (и др.) стаканов, или "нули" от поверхностных дифференциальных термопар (образованной измерительным прибором), измеряли потенциометром постоянного тока Р363-1, кл. точности 0,001.

Мощность внутреннего нагревателя ($R_{вн}$) - в измерительном приборе (см. Рис.6) определяли

комбинированным цифровым прибором Щ 300 класс точности 0,06, и потенциометром Р348, класс точности 0,002, через делитель напряжения Р35, класс точности 0,005. Внутренний нагреватель питался от стабилизатора напряжения постоянного тока У1199, класс точности 0,001, а наружный – от Б5-29.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА.

Поместив автоклав с устройством для измерения теплопроводности в термостат, задавали нужную температуру измерения, которая поддерживалась термостатом ИН-16 с точностью $\pm 0,01^\circ$. Затем в цепи включали потенциометры постоянного тока Р363-1 для измерения температуры (T) и разности температур (ΔT) в слое исследуемого вещества и потенциометр Р348, следящий за показаниями дифференциальной термопары из измерительного прибора (ΔE) - „нули”, нулевое значение которой показывает отсутствие утечек тепла через охранный стенку в измерительном приборе (см. рис.6). Так как измерения теплопроводности проводились по стационарному методу, то ждали прекращения роста температуры в измерительной ячейке и приборе, т.е. выхода на установившийся режим, когда $T=\text{constanta}$.

В измерительном приборе для определения теплопроводности включали внутренний и наружный (компенсационный - охранный) нагреватели, строго следили за показаниями ΔE , и регулируя мощностью наружного охранный нагревателя, добивались, чтобы стрелка на шкале потенциометра Р348 находилась около нуля при чувствительности 10^{-8} (в). В течение всего эксперимента мощность стабилизированного внутреннего нагревателя оставалась строго постоянной. Тепло, выделяемое рабочим нагревателем в измерительном блоке (рис.6) для определения теплопроводности, последовательно проходило сверху вниз через исследуемое вещество в сторону „холодильника”, в результате чего на его слое возникал градиент температуры ΔT , который оценивался при помощи дифференциальной медь - константановой или

хромель-копелевой термопар. Зная геометрические размеры измерительного блока (L и S), мощность внутреннего нагревателя в измерительном блоке (P), перепад температуры в слое исследуемого вещества (ΔT), коэффициент теплопроводности (λ) оценивали по закону Фурье по формуле для стационарного метода плоского горизонтального слоя:

$$\lambda = P * L * S^{-1} * \Delta T^{-1} \quad (3),$$

где: λ - коэффициент теплопроводности [$Вт * м^{-1} * К^{-1}$]; P - мощность внутреннего нагревателя, прошедшая через образец [Вт]; L - толщина образца [м]; S - эффективная рабочая поверхность [$м^2$]; ΔT - перепад температуры на образце [К].

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Ошибка при определении коэффициента теплопроводности может возникнуть:

а) при оценке величин, входящих в формулу (3) для расчета теплопроводности (относительная ошибка);

б) за счет неточности определения температуры (ошибка отнесения):

$$\Delta \lambda_t * \lambda^{-1} = \lambda_{\text{сред}}^{-1} * (d\lambda * dt^{-1})_p * \Delta t \quad (4);$$

в) за счет неточности определения давления (ошибка отнесения):

$$\Delta \lambda_p * \lambda^{-1} = \lambda_{\text{сред}}^{-1} * (d\lambda * dP^{-1})_t * \Delta P \quad (5);$$

г) за счет неточности определения концентрации (ошибка отнесения):

$$\Delta \lambda_c * \lambda^{-1} = \lambda_{\text{сред}}^{-1} * (d\lambda * dC^{-1})_t * \Delta C \quad (6).$$

Тогда можно написать:

$$\Delta \lambda * \lambda^{-1} = \Delta Q * Q^{-1} + \Delta L * L^{-1} + \Delta S * S^{-1} + \Delta(\Delta T) * \Delta T^{-1} + \Delta \lambda_p * \lambda^{-1} + \Delta \lambda_t * \lambda^{-1} + \Delta \lambda_c * \lambda^{-1} \quad (7),$$

где $Q = U * I$ - количество тепла, выделяемого внутренним нагревателем в единицу времени [определяется по падению напряжения (U) и знанием силы тока (I) на внутреннем нагревателе]; L - толщина слоя исследуемого вещества; S - эффективная рабочая поверхность измерительного прибора.

Ошибка определения коэффициента теплопроводности не превышает 1, 5% (для медь – константан - асбцементного устройства), а для других устройств – 2,5%.

Это показывает, что разработанные и рекомендуемые нами устройства обладают высокой точностью и позволяют определять коэффициент теплопроводности веществ в широком интервале параметров состояния, включая и критическую область.

Нами экспериментально измерялось истинное (жидкости) и эффективное (пористые среды) значения теплопроводности.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАСЫЩЕННЫХ ВЕЩЕСТВОМ

Разработав устройства для измерения теплопроводности, нами были экспериментально исследованы теплопроводность водных растворов электролитов: борной [(T=293-400К, P=0,1-10МПа, C=0-5% (масс. доля H₃BO₃)), ортофосфорной [T=292-400К, P=0,1-15МПа, C=0-50% (масс. доля H₃PO₄)), серной [T=293-450К, P=0,1-1,2МПа, C=0-98,5% (масс. доля H₂SO₄)] кислот и

гидроксида натрия [T=293-400К, P=0,1-15МПа, C=0-20% (масс. доля NaOH)].

Результаты экспериментального исследования теплопроводности растворов показаны на Рис. 10-14.

Из графиков видно, что теплопроводность систем H₂O – H₃BO₃, H₂O–H₃PO₄, H₂O – H₂SO₄ с увеличением концентрации раствора падает по сравнению с теплопроводностью дистиллированной воды. Это можно объяснить тем, что разрушается каркас структуры воды ионами, связь H₂O – H₂O замещается H₂O – ион, вследствие чего затрудняется трансляционное тепловое движение ионов и молекул.

Хотя теплопроводность раствора и ниже теплопроводности растворителя, при повышении температуры можно заметить их одинаковую изменяемость для малых концентраций раствора.

Исключение составляет система H₂O – NaOH. Теплопроводность этой системы с повышением температуры растет во всем исследованном интервале температур и имеет положительный ход. По-видимому, подтверждается мнение Цедерберга Н.В. [24] о том, что близость размеров ионов натрия и молекул воды создают благоприятные условия для замещения ионами молекул воды в тетрагональной оболочке, увеличивают их трансляционное тепловое движение, в результате чего повышается теплопроводность раствора электролита.

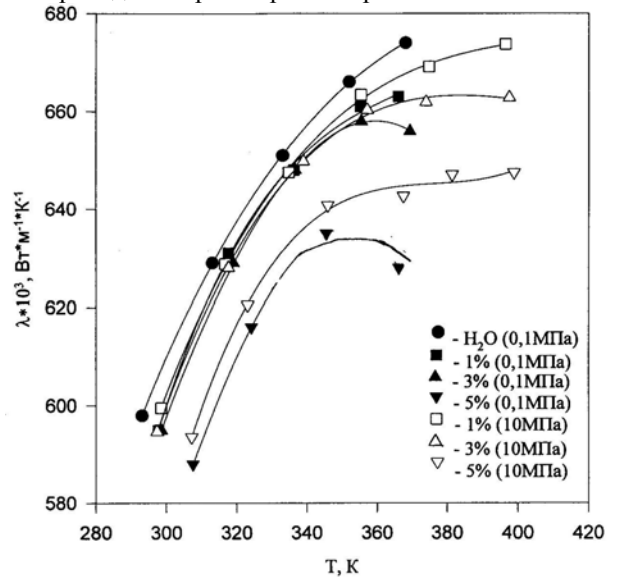


Рис.10. Зависимость теплопроводности воды и водных растворов борной кислоты от температуры при давлениях 0,1 МПа и 10 МПа по различным концентрациям (% , масс. доля H₃BO₃) – по данным автора.

Положительный температурных ход для теплопроводности водных растворов (для низких и средних концентраций) в интервале температур 290-420К, по-видимому, может быть объяснено теорией теплопроводности чистой воды, развиваемой в работе [52], в соответствии с льдоподобной моделью структуры воды [53].

Для низких и средних концентраций температурная зависимость теплопроводности растворов напоминает поведение теплопроводности воды.

Это показывает, что по-видимому, именно растворитель влияет на поведение теплопроводности раствора,

несмотря на изменения, вносимые растворителем. Уменьшение теплопроводности кислот, при высоких концентрациях, мы объясняем дальнейшей диссоциацией кислот с повышением температуры, и ее влиянием на трансляционное движение молекул воды. Кроме того, уменьшение теплопроводности кислот при высоких концентрациях, по-видимому, происходит в результате образования ассоциатов из сольватированных ионов-ионные пары. Более того, это скорее всего соответствует состоянию достижения границы полной гидратации сольватных оболочек и, наконец де сольватации ионов.

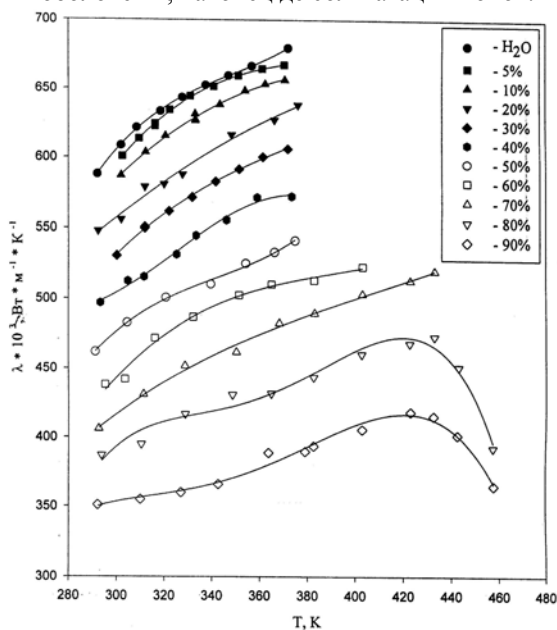


Рис.11. Зависимость теплопроводности от температуры для воды и водных растворов ортофосфорной кислоты при давлениях 0,1 МПа и 15 МПа по различным концентрациям (масс. доля H_3PO_4) – по данным автора.

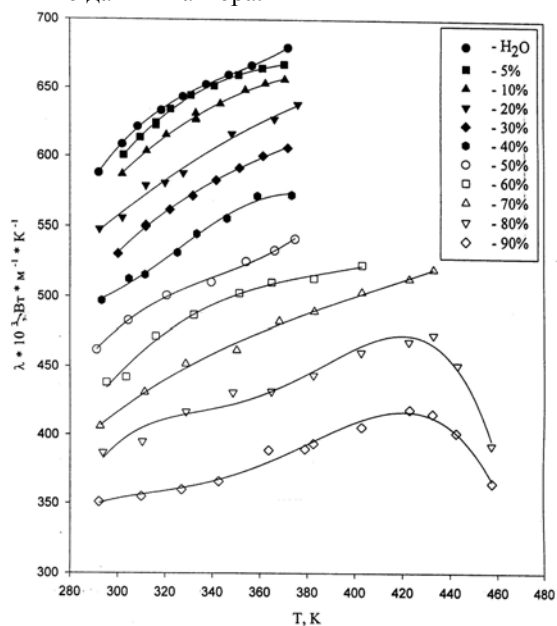


Рис.12. Зависимость теплопроводности водных растворов серной кислоты от температуры при давлении 0,1МПа и концентрациях (масс. доля H_2SO_4) – экспериментальные данные автора.

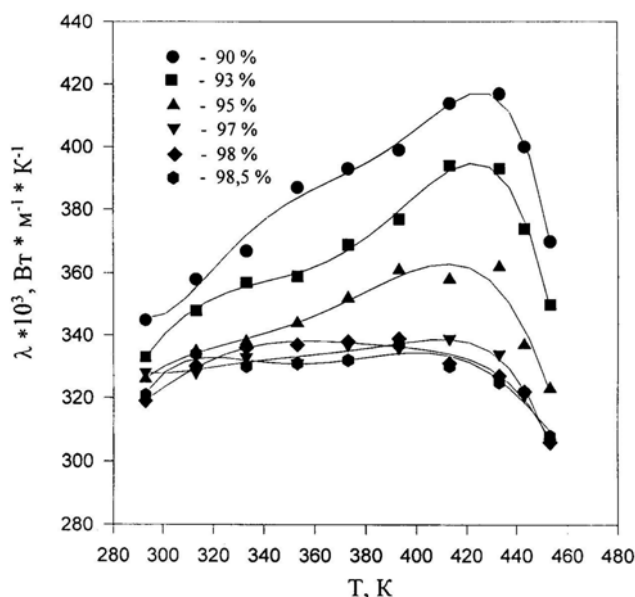


Рис.13. Зависимость теплопроводности водных растворов серной кислоты от температуры при давлении 1,2 МПа и концентрациях (% , масс. доля H_2SO_4) – Экспериментальные данные автора.

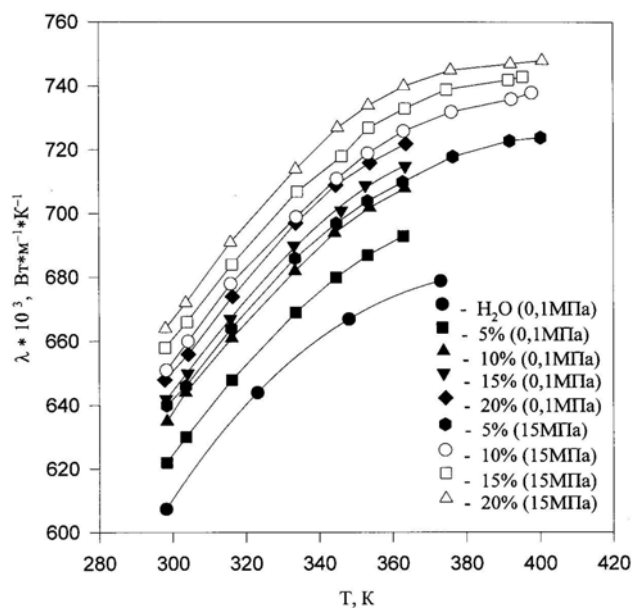


Рис.14. Зависимость теплопроводности воды и водных растворов гидроксида натрия от температуры при давлениях 0,1МПа и 15МПа по различным концентрациям (масс. доля $NaOH$) – по экспериментальным данным автора.

По результатам экспериментальных исследований установлены температурные, концентрационные и барические закономерности в поведении теплопроводности растворов электролитов.

Дается физическое объяснение поведения теплопроводности растворов. Сделан вывод о том, что зависимость относительной теплопроводности от плотности есть структурно – чувствительное свойство для исследования жидкостей, что показано на примере систем: серная кислота - вода, ортофосфорная кислота - вода.

Проведены исследования с целью проверки применимости известных уравнений (Предводителя-Варгафтика, Риделя) для оценки теплопроводности водных растворов кислот и щелочей.

Проведена корреляция между теплопроводностью и некоторыми фундаментальными характеристиками вещества, такими как: плотность, скорость звука, изохорная и изобарная теплоемкости.

Более полные сведения об исследовании растворов электролитов можно найти в работах [54-57].

Были проведены исследования для выявления поведения пористых материалов, насыщенных флюидами, в широкой области параметров состояния, включая критическую область.

Приведены результаты экспериментального исследования эффективной теплопроводности микропористых стекол с размером пор $16 \cdot 10^{-6}$ м., насыщенного диоксидом углерода, в интервале температур 290-370К и давлениях 1,333Па; 3,432МПа; 7,379МПа; 9,800МПа.

Пористые образцы имели вид изображенный на Рис.15.

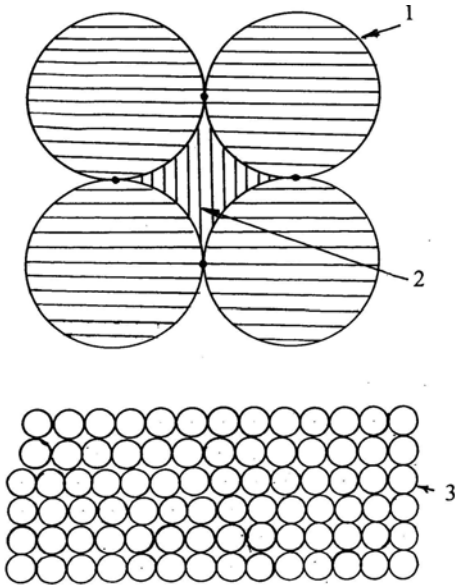


Рис.15. Пористый образец с сообщающимися порами: 1 – «зерно» (стекло); 2 – флюид в межзеренном пространстве; 3 – пористое стекло.

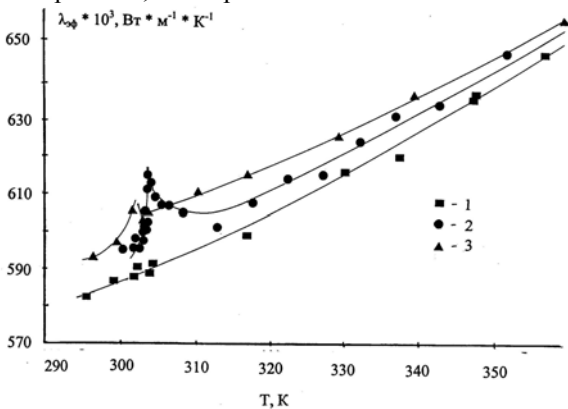


Рис.16. Зависимость эффективной теплопроводности пористого стекла ($r = 16 \mu\text{м}$), насыщенного диоксидом углерода от температуры по изобарам: 1 - 3,432МПа; 2 - 7,379МПа; 3 - 9,800МПа – данные автора.

Из Рис. 16 видно, что с увеличением температуры и давления эффективная теплопроводность пористого стекла, насыщенного диоксида углерода, растет, что напоминает ход поведения теплопроводности аморфных материалов. Особого внимания заслуживает критическая область, изображенная на Рис. 17. По результатам исследований (см. Рис. 16,17) были сделаны следующие выводы:

1) впервые экспериментально исследована эффективная теплопроводность микропористого стекла (с размером пор $16 \cdot 10^{-6}$ м.), насыщенного диоксидом углерода в интервале температур 293 - 370К и при давлениях 1,333Па - 10МПа, включая критическую область;

2) впервые обнаружен максимум теплопроводности в критической области для микропористого стекла, насыщенного диоксидом углерода ($P_k = 7,379 \text{ МПа}$, $T_k = 303,85 \text{ К}$).

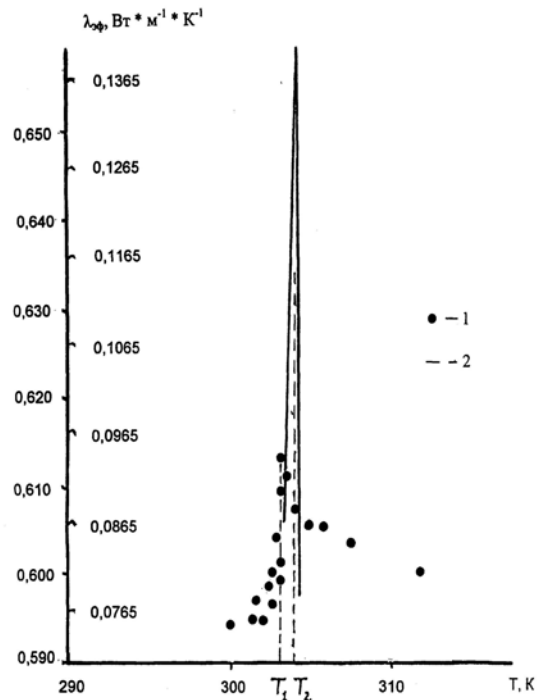


Рис.17. Зависимость теплопроводности от температуры по критической изобаре: 1 – пористого стекла, насыщенного диоксидом углерода ($r = 16 \mu\text{м}$) – данные автора; 2 – диоксида углерода, по данным [51].

Обнаружено: уменьшение амплитуды максимума теплопроводности, смещение температуры максимума в сторону низких температур, проявления максимума в более широком интервале температур в микропористом стекле по сравнению с поведением теплопроводности чистого диоксида углерода, что объясняется влиянием размерных эффектов в пористом стекле.

3) впервые рассчитана теплопроводность диоксида углерода, находящегося внутри пористой матрицы.

Установлено, что теплопроводность диоксида углерода внутри пористого стекла с размером пор $16 \cdot 10^{-6}$ м. на $\approx 20\%$ больше, чем в свободном объеме. Такой результат, по нашему мнению, связан с тем, что диоксид углерода внутри пор, у поверхности стекла (на определенную толщину), более структурирован и обладает большей теплопроводностью, чем в свободном объеме.

- [1]. Химия водных систем при высоких температурах и давлениях. - Доклады Всесоюзного симпозиума. - М.: Наука, 1985. - 64с.
- [2]. *Б. Т.Васильев, М. И. Отвагина* Технология серной кислоты. - М.: Химия, 1985. - 385с.
- [3]. Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе. / Под ред. Н. Н. Постникова. - М.: Химия, 1976. - 335с.
- [4]. *В. Ф. Сидоренко* Атомная энергетика России - состояние и перспективы. // Теплоэнергетика. - 1997, № 8, с. 2 - 5.
- [5]. *С. М.Балашов, Е.Н.Веденеев, В. К. Малышев* Влияние борной кислоты на условия теплообмена в активной зоне при длительном аварийном расхолаживании ВВЭР // Теплоэнергетика, 1997, № 8, с.11-16.
- [6]. Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов. - М.: Наука, 1982. - 247с.
- [7]. *Б. М.Моллаков, Б. А. Арнаулиева* Термоаккумулирующие возможности моногидрата гидроксида натрия в водных растворах. // Изв. АН Туркмен. ССР, сер. физ.-техн., хим. и геологич. наук. Ашхабад.- 1987, № 5, с. 89-91.
- [8]. *R. G. Nix*- A heat - pumped thermochemical energy storage system. „18 th Intersoc. Energy Convers. Eng. Cong.: Tnergy Marketplace Orlando Fla, Aug, 21 -26, 1983, Proc. vol. 4”. New - York, 1983
- [9]. *Т. Х.Маргулова, О. И. Мартынова* Водные режимы тепловых и атомных электростанций. - М.: Высшая школа, 1981. -
- [10]. *В. М.Валышко, К. Г. Кравчун* Современные проблемы химии водных систем при высоких температурах и давлениях. // Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях: Межвузовский сборник научных трудов, 1986.]
- [11]. *Л. П. Филиппов* О состоянии и задачах исследований теплопроводности газов и жидкостей. - Теплофизические свойства веществ и материалов. ГСССД. - М.: Изд - во стандартов, 1979, Вып. 13, с. 77 - 86.
- [12]. Пористые проницаемые материалы. Справочник. /Под ред. С. В. Белова М.: Металлургия, 1987.- 333 с.
- [13]. *В. М. Поляков* Области применения пористой системы. // Известия Вузов. Энергетика, 1991, № 12, с. 97 - 101.
- [14]. *И. М.Абдулагатов, Х.С.Абдулкадырова, М. Н.Дадашев* Экспериментальные исследования теплофизических свойств чистых веществ и бинарных смесей, используемых в процессах сверхкритической экстракции. // Теплофизика высоких температур. 1993, т.31, № 5, с.830-849.
- [15]. *И. М.Абдулагатов, М. Г.Алишаев, Г. М. Абасов* Термодинамическая модель процесса вытеснения углеводородного сырья из пористого коллектора с помощью близ - и сверхкритических флюидов. // Теплофизика высоких температур, 1997, т. 35, № 4, с. 552-559.
- [16]. *М.М.Шахпаронов, В.В.Девликамов, А.Б. Тумасян и др.* Проблема увеличения нефтеотдачи в свете представлений неравновесной термодинамики и химической физики. - В кн.: Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей. - М.: Изд-во МГУ, 1986, с.5-34.
- [17]. Физические явления в ультрадисперсных средах. / И.Д. Морохов, Л.И. Лаповок. - М.: Энергоатомиздат, 1984. - 224с.
- [18]. *J. V.Sengers* Thermal conductivity measurements at elevated gas densities including the critical region. // Ph. D. Thesis Univ. of Amsterdam, 1962.- 126p.
- [19]. *Л.П. Филиппов* Исследование теплопроводности жидкостей. - М.: Изд-во МГУ, 1970. - 239с.
- [20]. *М.А.Мухеев, И.М. Мухеева* Основы теплопередачи. М.:Энергия, 1977-343с.
- [21]. *В.П. Исаченко, В.А.Осипова, А.С. Сукомел* Теплопередача. - М.: Энергоатомиздат, 1981. - 416с.
- [22]. Методы определения теплопроводности и температуропроводности. / Л.Г.Шашков, Г.М.Волохов, Т.Н. Абраменко- Под. ред. Лыкова А.В. - М.: Энергия, 1973. - 336 с.
- [23]. *В.А. Осипова* Экспериментальное исследование процессов теплообмена. - М.: Энергия, 1979. - 320 с.
- [24]. *Н.В. Цедерберг* Теплопроводность газов и жидкостей. - М. -Л. : Госэнергоиздат, 1963. - 408 с.
- [25]. *Л.П. Филиппов* Явления переноса. - М.: Изд-во МГУ, 1986. - 120с.
- [26]. *У.Б. Магомедов* Экспериментальное исследование теплопроводности обычной и тяжелой воды при температурах 25° - 350°С и давлениях 0,1-245,3МПа. Дисс. канд. техн. наук. - Махачкала, 1976. - 135с.
- [27]. А.с. СССР 248293 А.М. Сирота Прибор для измерения теплопроводности жидкостей и газов по методу плоского горизонтального слоя. // Бюллетень. Открытия. Изобретения. Промышленные образцы, 1969, № 23, с.134.
- [28]. *А.М.Сирота, В.И.Латунин, Г.М. Беляева* Экспериментальное исследование максимумов теплопроводности воды в критической области. // Теплоэнергетика, 1973, № 8, с. 6-11.
- [29]. *R. Mostert H.R., Van den Berg, P. S. Van den Gulik.* A guarded parallel - plate instrument for measuring the thermal conductivity of fluids in the critical region. // Rev. Sci. Instrument, 1989, N.60, p.3466 - 3472.
- [30]. *J.Kestin, W. A. Wakeham* Transport Properties of Fluids, Thermal conductivity, Viscosity and Diffusion Coefficients (New York: С.У. Но, Hemisphere), 1987, v.I-1
- [31]. А.с. СССР № 81591 кл. G 01 К 25/32 Амирханов Х.И. Прибор для определения теплопроводности. // Открытия. Изобретения. ВНИИПИ. М., 1950, № 4, с.68.
- [32]. *Х.И. Амирханов* Новые поверхностно-контактные и объемные явления в электронных полупроводниках. Дисс. канд. техн. наук. - Баку, 1941. - 76с.
- [33]. *Х.И. Амирханов* Исследование теплопроводности закиси меди. // Изв. АН Аз. ССР, 1946, т.12, № 4, с.3-22.

- [34]. *Х.И.Амирханов, А.П. Адамов* Теплопроводность двуокиси углерода вдоль пограничной кривой и в области критического состояния. // Теплоэнергетика, 1963, № 7, с.77-82.
- [35]. *А. Д.Агаев, Г. Г.Гусейнов, Р. А. Камалов* Защита от коррозии деталей из сплавов меди, работающих в агрессивных средах. // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции „Пути повышения эффективности производства, качества выпускаемой продукции и экономии материальных и энергетических ресурсов за счет внедрения прогрессивных технологических процессов механической обработки и формообразования”, Махачкала, 11-12 сентября 1981, Махачкала.1981,с.40.
- [36]. *Г. Г. Гусейнов* Экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов ортоборной и ортофосфорной кислот в интервале температур 293 - 368 К и давлении 0,1МПа. / В сб.: Теплофизические свойства чистых веществ и водных растворов электролитов. Махачкала, Дагестанский филиал АН СССР, 1987, с. 51- 55.
- [37]. А. с. СССР № 1617348 кл. G 0,1 N25/18 Г. Г.Гусейнов, С. М. Расулов Устройство для измерения теплопроводности жидкостей. / Открытия. Изобретения. ВНИИПЭ, М. 1990, № 48, с. 173.
- [38]. *Г. В.Самсонов, В. И. Константинов* Тантал и ниобий. – М.: Металлургиздат, 1959. 264с.
- [39]. Патент Российской Федерации № 2124717 кл. 6 G 01 N 25/18 Г. Г. Гусейнов Устройство для измерения теплопроводности. – Бюллетень. Изобретения. ВНИИПИ. М. 1999, № 1, с. 414.
- [40]. *А. П.Смирягин, П. А.Смирягина, А. В. Белова* Промышленные цветные металлы и сплавы. - М.: Металлургия, 1974. – 428 с.
- [41]. *В.С. Чиркин* Теплопроводность промышленных материалов. - М.: Изд- во маш. Лит-ры, 1962. – 247с.
- [42]. *В.Эспе* Технология электровакуумных материалов. Силикатные материалы. - М.: Энергия, 1968, т. 11. – 1448 с.
- [43]. *О. А.Герашенко, В. Г. Федоров* Тепловые и температурные измерения. Справочное руководство.- Киев.: Наукова Думка, 1965. - 304с
- [44]. *Л. И. Анатычук* Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – Киев.: Наукова Думка, 1979. – 766 с.
- [45]. *Е.С.Амасович, В.Э. Пелецкий* Исследование материалов для стандартных образцов теплопроводности. Сталь 12Х18Н10Т, железо „Армко” // ТВТ, 1982, т.20, Вып.5, с.891-896.
- [46]. *У.Б. Магомедов* Экспериментальное исследование теплопроводности обычной и тяжелой воды при температурах 25° - 350°С и давлениях 0,1-245,3МПа. Дисс. канд. техн. наук. – Махачкала, 1976. - 135с.
- [47]. *Д. С. Циклис* Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. - М.: Химия, 1976. – 432 с.
- [48]. *К. Бредли* Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. – М.: Мир, 1972. – 232с.
- [49]. *Л.Б. Криксунов* Простой мультипликатор давления газа до 1000 атм. // ПТЭ, 1991, № 5, с.176 – 177.
- [50]. ГОСТ 6531 – 72. Манометры и вакуумметры пружинные образцовые.
- [51]. *Michels A., Sengers J.V., Van der Gulik P.S.* Thermal conductivity of carbon dioxide in the critical region. // Physica, 1962, v.28, N.12, p.1201 – 1264.
- [52]. *И.С.Андреянова, О.Я.Самойлов, И.З. Фишер* Теплопроводность и структура воды. // Журн. структ. Химии. 1967, т. 8, №5, с.813-817.
- [53]. *О.Я. Самойлов* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: 1957. –180с.
- [54]. *Г.Г. Гусейнов* Экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов ортоборной и ортофосфорной кислот в интервале температур 293 – 368К и давлении 0,1МПа // В сб.: Теплофизические свойства чистых веществ и водных растворов электролитов. Махачкала, Дагестанский филиал АН СССР, 1987, с. 51-55.
- [55]. *Г.Г. Гусейнов* Теплопроводность растворов H₂O – H₂SO₄. – В сб.: Теплофизические свойства индивидуальных веществ и смесей. – Махачкала, Дагестанский филиал АН СССР, 1989, с. 67-73.
- [56]. *G.G. Guseinov* Thermal conductivity of aqueous solutions of sulphuric acid at temperatures up to 430K and pressures up 1,2MPa. / 7th – Conference on Thermogrammetry and Thermal engineering. 1991, 5-7 June, Budapesht, Hungary, 1991, p. 18.
- [57]. *Г.Г. Гусейнов* Разработка измерительных устройств и исследование теплопроводности водных растворов кислот, щелочей и пористых материалов, насыщенных флюидом. - Дисс. канд. техн. наук, Махачкала, 2002 – 217с.

Received:10.02.2007