

## К МЕХАНИЗМУ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**К.М. АБДУЛЛАЕВ, В.С.ЭЛЬДАРОВ, Л.А.АЗИЗОВА**  
*Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия*  
 AZ-1010, г. Баку, пр. Азадлыг, 20

Методом коаксиальных цилиндров в температурном интервале 293-573 К, в области давлений 0,1-10 МПа, исследована теплопроводность водных растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с концентрациями 0,477, 1,0483, 1,665. Получено и решено методом наименьших квадратов обобщающее уравнение, описывающее экспериментальные данные по коэффициенту теплопроводности от температуры и давлению. Дается физическая интерпретация результатов.

Thermal conductivity of three aqueous  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solutions of molality (0.497, 1.0483, 1.665)  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  have been measured with a concentric cylinder (steady-state) technique. The range of temperature was (293 to 573)K and pressure 0,1-10 MPa. The correlation equations for thermal conductivity of the solutions studied were obtained as a function of temperature and composition by a least – squares method from the experimental data.

Развитие современной молекулярной физики требует надежной информации о теплофизических свойствах водных систем в широком интервале температур и давлений. Особое внимание привлекает тот факт, что использование высокотемпературных водных растворов позволяет создавать новые и повышать эффективность существующих промышленных процессов.

Отсутствие достоверных теплофизических данных высокоминерализованных водах и многокомпонентных водных растворов электролитов в широком интервале параметров состояния не позволяет рационально разрабатывать и рассчитывать многих технологические процессы и устанавливать оптимальные рабочие режимы, когда в качестве рабочего тела, тепло- и хладоносителей используются обработанные морские и соленые воды.

Одной из важнейших задач теории растворов электролитов является установление количественных закономерностей между значениями величин термодинамических и свойствами концентрированных водных растворов электролитов. Используемые для решений этого вопроса существующие физические модели переноса тепла в жидких растворах не дают возможности предсказывать свойства раствора при повышенных температурах и давлениях. Запросы на достоверную теплофизическую информацию и расширение диапазона применения водных растворов солей делают актуальной задачу экспериментального изучения теплофизических свойств этих объектов.

Для теплофизических свойств водных растворов наиболее актуальной задачей является изучение теплопроводности.

Вообще говоря, перенос тепла имеет место во многих машинах и аппаратах, а также в материалах, подвергаемых тепловой обработке и является неотъемлемой частью любого инженерного теплотехнического расчета. Еще большее значение вопросы теплопроводности имеют для новой техники и, в частности, при расчетах температурных полей стенок реактивных двигателей, корпусов ракет и снарядов, тепловыделяющих элементов ядерного реактора.

Теплопроводность растворов играет важную роль в расчетах при конструировании энергетических установок и теплообменников. Знание теплопроводности и других основных параметров водных систем позволяет решать расчетным путем многие вопросы, связанные с проекти-

рованием оборудования и оптимизацией технологий. В частности, это относится к гидрометаллургии молибдена и вольфрама и других цветных металлов.

С теоретической стороны существенное значение имеет изучение теплопроводности воды и водных растворов электролитов для выявления причин отклонения от общих закономерностей ряда теплофизических свойств определенного класса ассоциированных жидкостей.

В настоящей работе в качестве примера была исследована теплопроводность водных растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в области температур 20-300°C. Все опыты были выполнены вблизи линии насыщения (т.к. до 100°C использовано атмосферное давление, далее растворы исследовались под давлением 0,5 – 12 МПа, которое обеспечивало отсутствие закипания электролитов).

Для проведения опытов был использован абсолютный метод коаксиальных цилиндров. Подробное описание установки и методики измерения теплопроводности даны в работах [1, 2].

Методика измерения коэффициента теплопроводности растворов аналогична методике исследования  $\lambda$  чистых веществ. Расчетное уравнение с учетом вводимых поправок имеет следующий вид:

$$\lambda = A \cdot \frac{Q - \sum Q_k}{\Delta T_{\text{ист}}} \quad (1)$$

где  $Q$  – количество подведенного тепла, Вт;  $\sum Q_k$  – сумма концевых потоков тепла, Вт;  $\Delta T_{\text{ист}}$  – истинная разность температур в слое исследуемого вещества, К;  $A$  – геометрическая постоянная прибора,

$$A = \frac{\ln \frac{d_2}{d_1}}{2\pi l},$$

здесь,  $d_1$  – наружный диаметр внутреннего цилиндра, м;  $d_2$  – внутренний диаметр наружного цилиндра, м;  $l$  – длина измерительного узла, м.

Выполненные расчеты по геометрическим размерам показывают, что  $A = 0,109301 \text{ м}^{-1}$ .

Все растворы были приготовлены из реактивов марки «ХЧ» в массовых процентах. Общая погрешность резуль-

тата измерений теплопроводности составляет  $\pm (1,45 - 2,21)\%$ .

В таблице 1 приведены экспериментальные значения теплопроводности водных растворов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  для трех значений концентраций.

Экспериментальные результаты описываются эмпирическим уравнением

$$\lambda_p = \lambda_v + Am + Bm^{3/2} + Cm^2, \quad (2)$$

где  $m$  – концентрация, моль/кг;  $\lambda_p$  – теплопроводность раствора;  $\lambda_v$  – теплопроводность воды;  $A$ ,  $B$  и  $C$  – коэффициенты, зависящие от природы растворенного электролита.

Для исследованной системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$  коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $C$  имеют следующие значения:

$$A = -0,62947; \quad B = 2,53353; \quad C = -0,90723.$$

Таблица 1  
Значения теплопроводности водных растворов

$$\text{Na}_2\text{CO}_3, \lambda \cdot 10^3, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$$

Температура, Т, К	Концентрация, с, мас.%		
	5	10	15
293,15	597	592	588
303,15	613	608	604
313,15	626	622	617
323,15	638	634	629
333,15	648	644	639
353,15	664	657	655
373,15	676	671	666
393,15	683	678	673
413,15	685	680	675
423,15	683	678	673
433,15	681	676	671
453,15	675	670	665
473,15	664	659	655
493,15	651	647	642
498,15	648	644	639
523,15	623	619	614
533,15	611	606	602
543,15	599	594	590
548,15	591	586	582
553,15	584	580	575
573,15	554	550	546

Результаты расчетов, выполненных по формуле (2), удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Максимальное расхождение составляет 1,02% при температуре 553К для 15%-ного водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Экспериментальные данные показывают, что величина коэффициента теплопроводности исследованных растворов уменьшается с увеличением концентрации (и, соответственно, плотности) растворенного вещества. Уменьшение теплопроводности раствора с увеличением концентрации растворенного вещества можно объяснить следующим образом.

Общепризнано, что в полярных жидкостях, таких как вода, существует квазикристаллическая структура, вызванная ближней упорядоченностью. Когда в такие полярные жидкости добавляется электролит, ионы стремят-

ся разрушить существующий ближний порядок и создать новую структуру, в которой диполи растворителя ориентированы вокруг каждого иона. Этот эффект становится особенно значительным в концентрированных растворах, так как большая часть молекул растворителя оказывается в сольватных оболочках ионов и не может участвовать в процессе передачи тепла. Находясь в растворе, ион как бы экранирует передачу тепла от одной молекулы к другой и уменьшает теплопроводность раствора.

С увеличением температуры теплопроводность водных растворов электролитов увеличивается до максимума при температуре  $\approx 420,15\text{K}$ . Выше этой температуры зависимость теплопроводности соответствует температурной зависимости теплопроводности нормальных жидкостей.

Как известно, свойства растворов в значительной мере зависят от растворителя. В механизме переноса тепла в растворах электролитов основную роль играет растворитель. В [3] показано, что некоторые свойства растворов могут диаметрально изменяться при незначительных изменениях температуры, которая в первую очередь влияет на структуру растворителя. Поэтому возрастание теплопроводности исследованных водных растворов солей с увеличением температуры объясняется на основании теплопроводности воды.

При передаче теплового движения в растворах электролитов наиболее благоприятным условием трансляционного движения, состоящего в последовательном замещении молекул воды тетраэдрической оболочки, должна быть близость размеров иона к размеру «замещаемой» молекулы воды (ионный радиус молекулы воды - 1,4 А). Ионы, имеющие ионные радиусы меньше, чем молекула воды, обладающие интенсивным электростатическим полем, уплотняют структуру воды и этим затрудняют трансляционное, тепловое движение, как самих ионов, так и молекул воды. Наоборот, ионы имеющие ионные радиусы больше чем молекула воды, попадая в узлы квазикристаллической структуры, значительно искажают, разрыхляют и ослабляют её. Таким образом создаются более благоприятные условия для трансляционного теплового движения ионов и молекул воды, и, тем самым повышается теплопроводность раствора.

Мы предполагаем, что изменение хода теплопроводности исследованных нами водных растворов солей свыше 403 – 420К связано с их структурными изменениями. Известно, что вода, входящая в зону ионов, так или иначе, взаимодействует с ионами, и в результате этого взаимодействия могут происходить разного рода изменения. Например, возможна деформация с последующей лобализацией протона или гидроксила [4]. Степень взаимодействия воды с ионами, как показано [5], пропорциональна в первую очередь ионизационному потенциалу атома, из которого данный ион образован. С другой стороны, с этой же величиной связана теплота гидратации и энтропия отдельных ионов. Поэтому можно считать, что с ионизационным потенциалом связана также и степень деформации молекул воды, т.е. гидролиз.

В зависимости от природы и степени взаимодействия ионов с молекулами растворителя могут изменяться все виды движения (трансляционное, вращательное и поступательное) частиц, и, как результат, их коллективное

## К МЕХАНИЗМУ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

движение, которое характеризует процесс теплопереноса в растворах и других жидкостях.

Происходящие изменения в структуре исследованных растворов электролитов и движения молекул воды в интервале температур 403 – 420К приводят к тому, что аномальный ход их теплопроводности заменяется общей закономерностью теплопроводности жидкостей.

Анализ результатов измерений показал, что при одинаковых значениях параметров состояния и данной концентрации электролита, теплопроводность водных растворов солей имеет меньшую величину, чем теплопроводность чистой воды. Полученные в данной работе закономерности также действительны для всех водных растворов электролитов [6-9].

- 
- [1]. *К.М.Абдуллаев, В.С.Эльдаров, С.Ш.Бабаева, Р.К.Мамедов, Р.Э.Ахмедова, И.И. Вахабов* Теплопроводность смешанных водных растворов солей NaCl и MgCl<sub>2</sub> . - Химия и технология воды. – 1994. - № 3. – с.271 – 276.
- [2]. *К.М.Абдуллаев, В.С.Эльдаров, А.М.Мустафаев* Теплопроводность водных растворов системы NaCl – CaCl<sub>2</sub>. – Теплофизика высоких температур. – 1998. - № 3. – с.375 -378.
- [3]. *К.П.Мищенко, В.В. Соколов* Термодинамика и строение неводных растворов электролитов. – Ж. структ.химии. – 1963. - № 2. – с.184 – 188.
- [4]. *Л.С. Лилич* Некоторые аспекты современного представления о растворах электролитов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. – 29 с.
- [5]. *М.И. Шахпаронов* Введение в современную теорию растворов. – М.: Высш.школа. – 1976. – 296 с.
- [6]. *L.A. Akhmedova-Azizova* Thermal Conductivity of Aqueous Mgr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solutions at High Temperatures and High Pressures. J.Chem Eng.Data, 2006, 51, 510-517, American Chemical Society.
- [7]. *L.A. Akhmedova-Azizova* Thermal Conductivity and Viscosity of Aqueous Mgr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solutions at High Temperatures and High Pressures. J.Chem Eng.Data, 2006, 54, 510-517, American Chemical Society.
- [8]. *I.M. Abdulagatov; L.A. Akhmedova-Azizova, N.D. Azizov* Thermal Conductivity of Aqueous Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and LiNO<sub>3</sub> solutions at High Temperatures and High Pressures. J.Chem Eng.Data, 2004, 49, 688-703, American Chemical Society.
- [9]. *I. M Abdulagatov; L.A.Akhmedova-Azizova, N.D. Azizova* Thermal Conductivity of Binary Aqueous NaBr and KBr and Ternary H<sub>2</sub>O+NaBr solutions at temperatures from (294 to 577)K and pressures up to 40 MPa. Sep.2004, J. Chem. Eng. Data. American Chemical Society.

Received: 26.12.2006