

**АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

*На правах рукописи*

**РАШИДА КЕРИМ КЫЗЫ КЕРИМОВА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ И  
ФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПОДГРУППЫ  
БЕРИЛЛИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ**

Специальность: 3343.01 – Теоретические основы теплотехники

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по техническим наукам

БАКУ – 2014

Работа выполнена на кафедре «Теплоэнергетика» Азербайджанской Государственной Нефтяной Академии

**Научный руководитель:**

Заслуженный деятель науки,  
доктор технических наук,  
профессор

**К.М.АБДУЛЛАЕВ**

**Официальные оппоненты:**

Доктор технических наук,  
профессор

**С.О.ГУСЕЙНОВ**

Доктор технических наук,  
профессор

**Д.Я.НАЗИЕВ**

**Ведущее предприятие:** Азербайджанский Научно-Исследовательский и Проектно-Изыскательский Институт Энергетики

Защита состоится «10» декабря 2014-го года в 11<sup>00</sup> часов на заседании Диссертационного Совета D.02.031 при Азербайджанском Техническом Университете.

Адрес: AZ 1073, г.Баку, пр. Г.Джавида, 25.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Азербайджанского Технического Университета.

Автореферат разослан « » \_\_\_\_\_ 2014 г.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью просим направить в адрес диссертационного совета.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета  
кандидат технических наук,  
доцент

**Э.Б. ГЕЗАЛОВ**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** На протяжении многих лет растворы привлекали и продолжают привлекать внимание многих исследователей вследствие той важной роли, которую они играют во всех естественных явлениях в нашей жизни и сложности и природы, во многом определяемой свойствами жидкой фазы вообще.

Развитие энергетики и других отраслей промышленности тесно связано с использованием широкого ассортимента теплоносителей и рабочих тел. Среди жидких теплоносителей, используемых в различных отраслях народного хозяйства, важное место занимают водные и неводные растворы неорганических веществ.

Водные растворы электролитов широко применяются в энергетических установках на тепловых и атомных электростанциях, установках с использованием солнечной и геотермальной энергий, нефтяной и газовой промышленности. В таких производствах, как производство минеральных удобрений, электрохимические способы получения неорганических соединений металлов электролизом водных растворов, производство соды, широко применяются водные растворы неорганических веществ.

Для эффективного использования водных растворов электролитов в указанных областях техники требуются точные сведения об их теплофизических свойствах, и в частности по теплопроводности в широком диапазоне параметров состояния. Надежные данные по теплопроводности водных растворов при проектировании технологических процессов способствуют повышению эффективности производства, снижению материальных затрат, а в ряде случаев обеспечивают безаварийную работу энергетических установок.

В последние годы обнаружился интерес к изучению теплопроводности неводных растворов электролитов. Неводные растворы индивидуальных электролитов широко используются в электротехнике, силикатной, стекольной, химической, металлургической промышленности, в медицине (в частном случае, жидкий формамид и формамидные растворы) и ядерных технологиях.

Уровень развития промышленности характеризуется не только объемом производства и ассортиментом выпускаемой продукции, но и показателями ее качества. Показателями качества продукции в числе других технических характеристик являются и их теплофизические, и термодинамические свойства.

С теоретической стороны, знание теплопроводности способствует развитию общей теории жидкого состояния, одним из основных вопросов которой является вопрос о характере теплового движения молекул жидкости.

Анализ состояния исследований теплопроводности и других переносных свойств исследуемых водных и формамидных растворов солей показал отсутствие в литературе систематизированных и взаимосогласованных данных в широком интервале параметров состояния. Таким образом, актуальность настоящей работы определяется выбором объекта и направления исследования.

Объектом исследований работы являются водные и формамидные растворы хлоридов металлов подгруппы бериллия.

#### **Цель работы:**

- экспериментальное исследование теплопроводности водных и формамидных растворов хлоридов металлов подгруппы бериллия в интервале температур 293-573 К и давлений 0.1-50 МПа и при различных массовых концентрациях исследованных солей;

- установление закономерности изменения теплопроводности исследованных растворов в зависимости от концентрации, температуры и давления;

- выявление основных закономерностей в поведении концентрационных закономерностей  $\lambda_p$  водных и формамидных растворов при повышенных параметрах состояния, а также соответствующих температурных и барических коэффициентов теплопроводности этих растворов;

- обобщение полученных данных и разработка метода прогнозирования теплопроводности малоизученных и неисследованных растворов;

- установление связи коэффициента теплопроводности с другими теплофизическими характеристиками исследованных растворов;

- определение механизма переноса тепла в водных и формамидных растворах электролитов;

-составление таблиц рекомендуемых значений теплопроводности для водных и формамидных растворов хлоридов металлов подгруппы бериллия.

**Методы исследования.** Во время исследований использовались метод коаксиальных цилиндров в относительном варианте и метод наименьших квадратов для построения уравнения теплопроводности растворов.

**Научная новизна:**

1. Впервые получены экспериментальные данные по теплопроводности водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  в области температур 293-573 К и давлений 0.1-50 МПа, при концентрациях 4, 8, 12, 16, 20, 25 и 30 %.

2. Впервые получены экспериментальные данные по теплопроводности формамидных растворов солей:  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  при высоких значениях параметров состояния ( $T=293-573$  К;  $p=0.1-50$  МПа). Определены значения коэффициентов теплопроводности для 34 формамидных растворов.

3. Разработано единое уравнение, описывающее теплопроводность исследованных растворов с максимальной погрешностью 1.4% в интервале температур 293-573 К, давлений 0.1-50 МПа и концентраций 4-30 мас. %.

4. Установлена связь между коэффициентом  $\lambda_p$  и плотностью  $\rho$  водных и формамидных растворов электролитов. Впервые вычислены коэффициенты теплопроводности формамидных растворов с помощью плотности.

5. Также установлена связь между  $\lambda_p$  и удельной электропроводностью водных растворов электролитов. Выполнены расчеты для некоторых водных растворов солей.

6. Показано, что в водных и также формамидных растворах электролитов в процессе теплопереноса определяющую роль играет растворитель, а ионы только уменьшают теплопроводность.

7. Составлены справочные таблицы теплопроводности исследованных водных и формамидных растворов для практического использования их в инженерно-конструкторских расчетах при проектировании тепловых приборов и установок.

**Личный вклад автора.** Все основные результаты диссертационной работы получены автором лично. Внедрение

основных научных результатов осуществлялось при непосредственном участии автора.

**Практическая ценность работы.** Рекомендуемые экспериментальные результаты могут быть использованы при различных инженерных расчетах теплообменных аппаратов, а также при проектировании новых технологических процессов и установок тепло- и атомной энергетики, химической промышленности, гидротермального синтеза кристаллов, гидрометаллургии цветных металлов и разработке математических моделей гидродинамики.

Предложенные способы прогнозирования теплопроводности растворов электролитов позволяют существенно уменьшить объем экспериментальных работ и количество установок, экономить средства, материалы и рабочее время.

**Реализация результатов работы.**

Полученные в настоящей работе результаты о теплопроводности водных и формамидных растворов солей могут быть использованы и внедрены в технологических процессах при производстве получения пластиковых продуктов фирмы «GÖYEZEN», при проектировании геофизических приборов и датчиков, при инженерно-конструкторских расчетах.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены, обсуждены и одобрены: 1. На Республиканской научной конференции молодых ученых и докторантов, Баку, Инженерно-строительный университет, декабрь 2012; 2. На научно-практической конференции молодых ученых и изобретателей, посвященное 90-летию общенационального лидера Г.А.Алиева; 3. На VII Республиканской конференции по современным проблемам физики, Баку, БГУ, 20-21 декабря 2013 г.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей, в том числе 2 тезиса докладов.

**Объем и структура работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы 116 наименований и содержит 190 страниц машинописного текста, рисунка и таблиц.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Впервые полученные экспериментальные данные о теплопроводности водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  при

высоких температурах ( $T=293-573$  К) и давлениях ( $p=0.1-50$  МПа).

2. Впервые полученные экспериментальные результаты о теплопроводности формамидных растворов хлоридов металлов подгруппы бериллия при высоких значениях параметров состояния.

3. Обобщающее уравнение теплопроводности, описывающее зависимости  $\lambda_p$  от температуры, давления и концентрации.

4. Установление связи  $\lambda_p$  с другими теплофизическими характеристиками растворов, и впервые рассчитанные значения теплопроводности в зависимости от плотности и удельной электропроводности.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** показана актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

**В первой главе** дан анализ основных литературных данных о теплопроводности водных и неводных растворов электролитов. На основе практического анализа, имеющихся методов экспериментального исследования теплопроводности индивидуальных жидкостей и растворов, показана целесообразность выбора относительного варианта стационарного метода коаксиальных цилиндров. В исследованных областях температур ( $T=293-573$  К) и давлений (до 50 МПа) осуществление выбранного метода измерения требует меньших затрат сил и средств по сравнению с другими методами, намного упрощает измерительную схему и сам процесс измерений, позволяет получить точные надежные экспериментальные данные. В этой главе в соответствии с поставленной задачей была определена программа экспериментальных исследований теплопроводности водных и формамидных растворов хлоридов металлов подгруппы бериллия при высоких температурах и давлениях.

**Во второй главе** представлено описание модернизированной экспериментальной установки и методики проведения эксперимента. Приведено описание конструкции измерительной ячейки, основных

узлов экспериментальной установки, расчет поправок и анализ погрешностей. Также приведены градуировочные результаты по воде.

Измерительная часть установки представлена на рис. 1. Она состоит из двух концентрически расположенных цилиндров, изготовленных из нержавеющей стали 1Х18Н10Т. Основные характеристики измерительной ячейки следующие: внешний диаметр внутреннего цилиндра  $d_1 = 8.302 \pm 0.001$  мм; внутренний диаметр наружного цилиндра  $d_2 = 9.603 \pm 0.001$  мм.

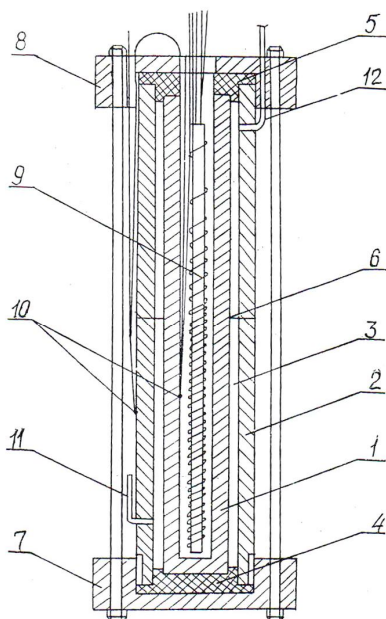


Рис. 1. Схема измерительной ячейки.



Длина измерительной части – 216 мм. Наружный диаметр внутреннего цилиндра был измерен по длине через каждые 10 мм в двух взаимно перпендикулярных плоскостях на микроскопе УИМ – 21. На нем же была измерена и длина внутреннего и наружного цилиндров. Предельная погрешность измерения  $\pm 0.001$  мм. Толщина стенки внутреннего цилиндра 1.1 мм, соответственно, наружного цилиндра – 1.3 мм. Рабочие поверхности цилиндров тщательно шлифовались и полировались.

Исследуемая жидкость заполняет кольцевой зазор между внутренним 1 и наружным 2 цилиндрами, равным 0.651 мм. Центровка внутреннего цилиндра относительно наружного осуществлялась с помощью втулок 4 и 5 из стеклотекстолита и металлической «звездочкой» 6 (концы звездочки изолированы высокотемпературным лаком).

Для крепления втулок и осуществления их работы под давлением использовались фланцы 7 и 8. Между цилиндрами и фланцами отсутствует металлический контакт (также отсутствует металлический контакт между поверхностями цилиндров). Проверка центровки производилась при помощи калиброванной проволоки, диаметр которой на 0.01 мм меньше величины зазора между цилиндрами. Эта проволока с одинаковой легкостью проходила по всей длине зазора.

Тепловой поток в слое исследуемого раствора создавался электрическим нагревателем 9, выполненным из нихромовой проволоки диаметром 0.15 мм. Нихромовый нагреватель намотан бифилярно на пятимиллиметровую двухканальную фарфоровую соломку и изолирован от внутренней поверхности измерительного цилиндра посредством четырех колец из стеклотекстолита. Эти кольца надеты на фарфоровую соломку на одинаковых расстояниях друг от друга, равных 50 мм.

Разность температур в слое исследуемой жидкости измерялась хромель-копелевой дифференциальной термопарой 10, изготовленной из термоэлектродов диаметром 0.15 мм. Проволоки термопар находятся в каналах фарфоровой соломки.

Измерительная ячейка помещена в автоклав, а последний – в жидкостной термостат. Температура термостатирующей жидкости

поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0.05$  °С. Прибор заполнялся исследуемой жидкостью по трубке 11 с внутренним диаметром 1 мм. После окончания опыта жидкость сливалась из прибора по трубке 12 путем вакуумирования.

При измерениях теплопроводности веществ при повышенных температурах и давлениях жидкостной термостат заменяет медный блок.

Принцип измерения теплопроводности веществ относительным методом цилиндрического слоя основывается на том факте, что при постоянной мощности нагревателя, разность температур  $\Delta T$ , измеряемая дифференциальной термопарой, однозначно определяется теплопроводностью исследуемой жидкости, т.е.

$$\Delta T = \psi(\lambda) \quad (1)$$

После некоторых математических преобразований получим формулу теплопроводности

$$\lambda = \frac{1}{\psi} \frac{U^2}{\Delta E_{\text{ист}}}, \quad (2)$$

где:  $\psi$ - градуировочная постоянная установки, U- напряжение на нагревателе.

В наших измерениях  $\Delta E_{\text{ист}}$  соответствует к  $\Delta T_{\text{ист}}$  в слое жидкости, где:  $\Delta T_{\text{ист}} = \Delta T_{\text{изм}} - (\Delta T_1 + \Delta T_2)$ ;

здесь  $\Delta T_{\text{изм}}$  - измеряемая разность температур между поверхностями цилиндров;  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$  - падение температуры в стенках измерительного и внешнего цилиндров. Согласно нашим расчетам

$$\Delta T_1 + \Delta T_2 = B \frac{Q}{\lambda_{\text{ст}}}, \quad (3)$$

где  $\lambda_{ст}$  - теплопроводность нержавеющей стали;  $B=0.41106 \text{ м}^{-1}$ .

Разность температур  $\Delta T_{изм}$  вычислялась из соотношения:

$$\Delta T = \frac{\Delta E \pm e}{dE/dT}$$

Где  $e$ -поправка, градуировочная к показаниям дифференциальной термопары,  $\text{mV}$ ;  $dE/dT$  - чувствительность термопары при

температуре  $t$ ,  $\text{mV}/^\circ\text{C}$ .

Результаты по градуировке установки показывают, что при данной температуре  $y$  не зависит от  $x$ . Однако  $y$  значительно зависит от температуры. Градуировочные результаты по воде в области температур 293-573 К с погрешностью до 0.5 % описываются уравнением:

$$y = y_0 + aT - bT^2, \quad (4)$$

где  $y_0$  – значение  $y$  при  $20^\circ\text{C}$ ;  $a = -7689 \cdot 10^{-8}$ ;  $b = 2733 \cdot 10^{-10}$ .

Погрешность измерения теплопроводности описанным методом складывается из ошибок определения величин  $x$  и  $y$ . Суммарная погрешность определения теплопроводности в наших измерениях составляет  $\pm(1.3 \dots 1.6)$  %. Средняя квадратичная погрешность определения теплопроводности равна  $\pm 0.02$  %.

Полученные нами экспериментальные результаты по теплопроводности водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$ , а также формамидных растворов  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  приводятся в этой главе диссертации. Измерена теплопроводность 13 водных растворов и 34 бинарных формамидных растворов в области температур 293-573 К и давлений 0.1-50 МПа. Кроме того, исследована теплопроводность водного раствора хлористого кальция с целью проверки работоспособности модернизированной нами установки.

Исследованные растворы солей готовились из реактивов марки «химически чистый» и «чистый для анализа». При приготовлении водных растворов в качестве растворителей были использованы дистиллированная вода и формамид. Использованные растворы составлялись весовым способом с дальнейшим пересчетом в соответствующие концентрации.

После приготовления растворов определялась их плотность при температуре 20<sup>0</sup>С пикнометрическим способом по ГОСТ 3900-85. Полученные нами результаты по плотности водных растворов с точностью  $\pm(0.01 \dots 0.02) \%$  согласуются с литературными данными.

**В третьей главе** даются результаты экспериментального исследования теплопроводности бинарных водных и формамидных растворов солей. Теплопроводность водных растворов хлоридов металлов подгруппы бериллия изучена недостаточно, а данные о  $\lambda$  водных растворов  $\text{BeCl}_2$  вообще отсутствуют в литературе. Полученные значения теплопроводности исследованных растворов с повышением концентрации уменьшается, а с возрастанием температуры увеличивается до  $\sim 145$  <sup>0</sup>С, затем эта зависимость переходит к нормальному изменению теплопроводности жидкостей.

На рис. 2 и 3 показаны зависимости теплопроводности водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  от концентрации и температуры. Учитывая, что теплопроводность системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{BeCl}_2$  исследована впервые, для проверки достоверности полученных результатов нами выполнены расчеты по известной формуле Зайцева-Асеева

$$\lambda_3 = \lambda_0 (1 - \sum_i \beta_i c_i) \quad (5)$$

где:  $\lambda_3$  – теплопроводность раствора;  $\lambda_0$  - теплопроводность воды,  $\beta_i$  - коэффициенты, характеризующие растворенной соли;  $c_i$  - концентрация раствора в единицах  $\frac{\text{кг вещества}}{\text{кг раствора}}$ .

Формула (5) описывает теплопроводность растворов электролитов до 100 <sup>0</sup>С. Расчетные и экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются между собой, т.к. максимальное расхождение составляет 1.8 %.

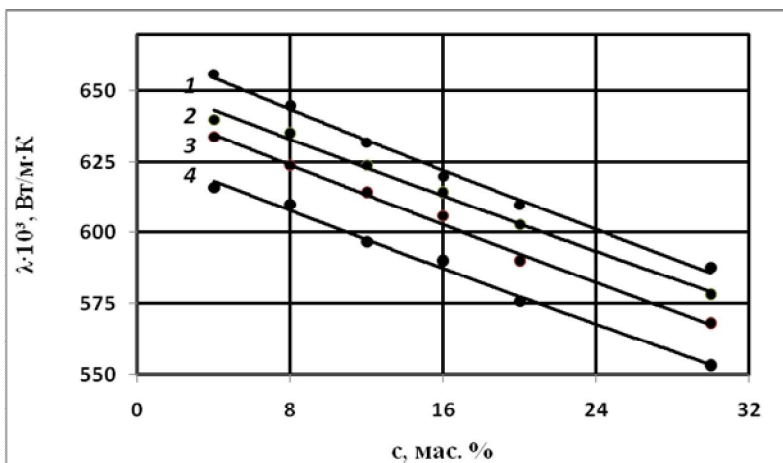


Рис.2. Зависимость теплопроводности водных растворов  $\text{SrCl}_2$  от концентрации при различных давлениях.

1 – 10 МПа; 2 – 20 МПа; 3 – 30 МПа; 4 – 50 МПа.

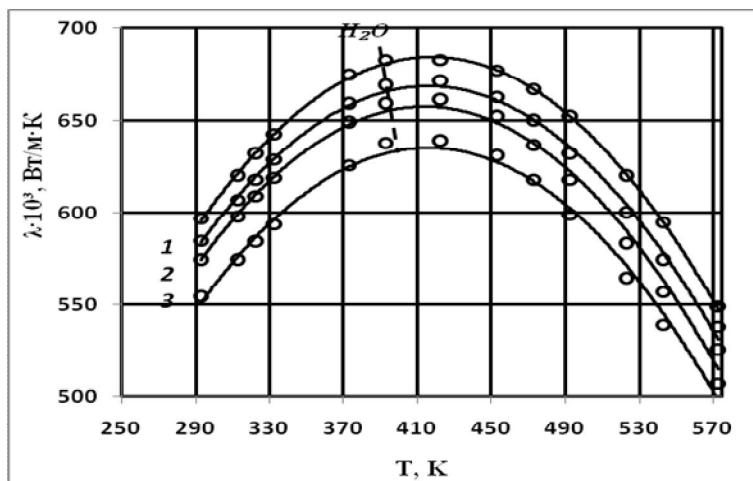


Рис.3. Зависимость теплопроводности водных растворов  $\text{BeCl}_2$  от температуры при различных концентрациях.

1-10 %; 2- 20 %; 3- 30 %.

Экспериментальные данные по теплопроводности водных растворов вблизи линии насыщения с точностью  $\pm 0.5$  % описываются уравнением

$$\lambda_p = \lambda_0 (1 + Am + Bm^{\frac{2}{3}} + Cm^2), \quad (6)$$

где: А, В и С – коэффициенты, зависящие от природы электролитов.

Для водных растворов  $\text{BeCl}_2$  коэффициенты А, В и С имеют следующие значения:  $A = -0.01694 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $B = -0,00210 \text{ кг}^{3/2} \cdot \text{моль}^{-3/2}$ ;  $C = 0,00190 \text{ кг}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$ . Соответственно для водных  $\text{SrCl}_2$ :  $A = -0.00331 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $B = -0,03306 \text{ кг}^{3/2} \cdot \text{моль}^{-3/2}$ ;  $C = 0,01433 \text{ кг}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$ .

Измерения теплопроводности водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  в области повышенных температур показали, что температурная зависимость теплопроводности их определяется температурным ходом теплопроводности чистого растворителя. Исследования теплопроводности водных растворов солей при различных давлениях показали, что на каждой изобаре теплопроводность раствора с увеличением концентрации уменьшается, однако, от изобары к изобаре  $\lambda_p$  увеличивается.

Результаты настоящей работы показывают, что теплопроводность исследованных растворов не так сильно зависит от давления, т.к. при давлении 50 МПа  $\lambda$  увеличилась в среднем на 6 % от первоначального значения. Этим выводом еще раз подтверждено, что электростатические силы между ионами растворенного вещества и молекулами воды на самом деле являются большими, как это предполагалось нами заранее.

Теплопроводность формамидных растворов солей в зависимости от температуры и давления до сих пор не изучена. Как уже мы отметили во введении, представляет интерес исследование теплопроводности формамида и других ассоциированных жидкостей при повышенных температурах с целью более полного определения характера кривой  $\lambda=f(T)$ , возможности прохождения ее через максимум подобно кривой для теплопроводности воды и ряда гликолей.

Впервые исследованы коэффициенты теплопроводности чистого формамида и формамидных растворов солей  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  в области температур 293-573 К, давлений

0.1-50 МПа при пяти – семи значениях концентрации. По полученным данным установлено, что теплопроводность формамида с ростом температуры увеличивается и проходит через пологий максимум в интервале температур 393-423 К, как это было получено для воды. Выявлено, что при данной температуре теплопроводность формамида в 1.8 раз меньше теплопроводности воды.

На рисунке 4 представлена зависимость теплопроводности воды и формамида от температуры.

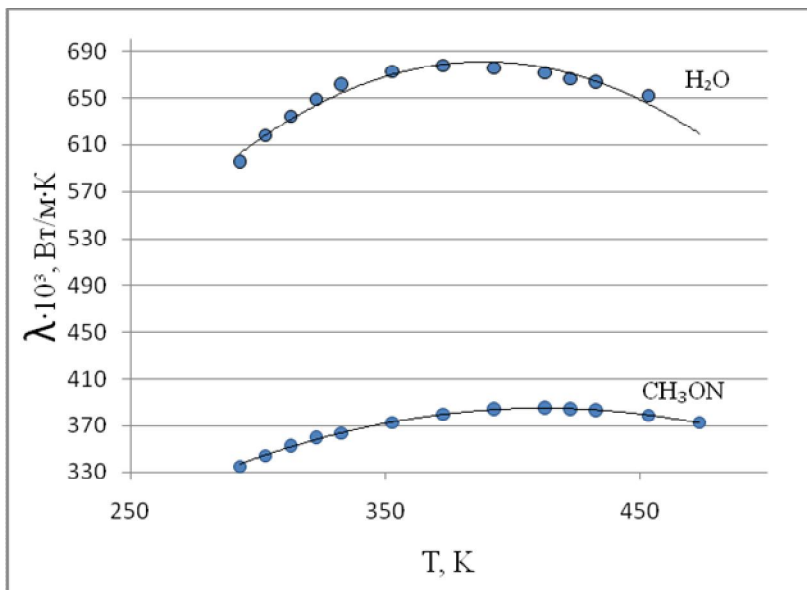


Рис. 4. Зависимость теплопроводности воды и формамида от температуры.

Полученные результаты о теплопроводности формамидных растворов показали, что электролиты из группы бериллия сильно не влияют на теплопроводность чистого формамида, например, для раствора  $\text{BeCl}_2$  ( $c=4\text{мас.}\%$ ) при  $20^\circ\text{C}$   $\lambda_p$  всего на 0.9% меньше теплопроводности чистого формамида. Конечно, с повышением концентрации и температуры влияние электролитов на  $\lambda$  формамида увеличивается.

Значение теплопроводности формамидных растворов  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  очень близки друг к другу, даже при некоторых случаях они совпадают. Это еще раз подтверждает, что соли подгруппы бериллия слабо влияют на теплопроводность формамида.

Экспериментальные данные по теплопроводности формамидных растворов хлоридов металлов подгруппы бериллия вблизи линии насыщения с точностью меньше 1%-а описываются эмпирическим уравнением параболического типа:

$$\lambda_p = \lambda_{20} \left( A + B \frac{T}{T_0} + C \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \right), \quad (7)$$

где:  $\lambda_{20}$  – теплопроводность раствора при  $20^\circ\text{C}$ ;  $T_0=293.15\text{ K}$ ; A, B и C – коэффициенты, характеризующие природу электролитов.

На основании экспериментальных данных установлено, что при данной концентрации электролита отношение теплопроводности раствора к теплопроводности формамида с точностью  $\pm(0.2\dots0.3)\%$  остается постоянным, т.е.

$$\lambda_p / \lambda_\phi = \Lambda \neq f(T) = \text{const.}$$

**Четвертая глава** диссертации посвящена обобщению экспериментальных данных, обработке и аналитическому описанию полученных результатов по  $\lambda$  изученных растворов.

Приведенные в настоящей работе экспериментальные результаты вновь показали, что свойства растворов электролитов в основном определяется структурой и строением растворителя. Растворение электролита вызывает изменение структуры воды в зависимости от природы растворенных ионов. Структура воды имеет особенно большое значение для изучения свойств воды и водных



растворов, связанных с явлением переноса. Это обусловлено тем, что структура определяет условия трансляционного движения жидкости.

Строение водных растворов существенно зависит от природы температуры. С ростом температуры и с возрастанием концентрации растворенного электролита происходит постепенное разрушение водородных связей между молекулами воды, трансляционные и вращательные движения молекул в ней становятся более легкими. В результате структура воды разрушается.

О деталях строения неводных растворителей и их растворов мы знаем значительно меньше, чем о воде. Хотя в последнее время физики уделяют много внимания их изучению с применением разнообразных методов, но моделирование их структур хотя бы в той степени, как это осуществлено для воды, пока невозможно.

В этой главе диссертации выполнены расчеты теплопроводности водных растворов электролитов при высоких температурах и давлениях.

Следует отметить, что свойства растворов электролитов близки к свойствам воды под большим давлением. Исследования многочисленных авторов показали, что в растворах электролитов значительная часть растворителей сжата настолько сильно, что применяемые нами сравнительно слабые внешние давления должны приводить к небольшому изменению теплопроводности раствора, что и подтвердилось результатами наших исследований по измерению  $\lambda$  водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$ .

Исследования влияния давления на теплопроводность исследованных водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  проводились на изотермах с шагами по давлению 5-10 МПа. Исследования теплопроводности при высоких температурах и давлениях проведены по 14 изотермам в зависимости от давления, при концентрациях электролита 4, 8, 12, 16, 20 и 30 мас. %.

Экспериментальные результаты в зависимости от температуры, давления и концентрации в обобщенном виде описываются формулой (3.4) в виде полинома второй степени:

$$\lambda_p(m, p, T) = \lambda_v(T, p)(1 + Am + Bm^{3/2} + Cm^2), \quad (8)$$

где  $\lambda_p (m, p, T)$  и  $\lambda_v (T, p)$  – коэффициенты теплопроводности раствора и воды.

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе по теплопроводности формамидных растворов при атмосферном давлении, описываются формулой (7). В частном случае, для формамидных растворов  $\text{BeCl}_2$  эта формула приобретает вид:

$$\lambda_p = \lambda_{20} \left( -0.69437 + 2.65408 \frac{T}{T_0} - 0.95720 \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \right), \quad (9)$$

А для формамидных растворов  $\text{NaCl}$ :

$$\lambda_p = \lambda_{20} \left( -0.56985 + 2.43193 \left( \frac{T}{T_0} \right) - 0.85991 \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \right) \quad (10)$$

Результаты расчетов, выполненных по формулам (9) и (10) еще раз показывают, что уравнение (7) правильно описывает теплопроводность формамидных растворов солей при атмосферном давлении и вблизи линии насыщения. Можно сказать, что формула (7) значительно облегчает работу экспериментаторов от проведения длительных и трудоемких опытов, а также создается условие для уменьшения расхода электроэнергии, использованное во время долгосрочных экспериментов.

Экспериментальные данные по теплопроводности формамидных растворов, полученные при высоких температурах и давлениях обобщаются эмпирической формулой:

$$\lambda(c, p, T) = K(p, T) \cdot \lambda_{20} \left( A + B \cdot \frac{T}{T_0} + C \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 \right), \quad (11)$$

полученной ранее для водных растворов солей.

В этой формуле  $K(p, T)$  – безразмерная величина, независящая от природы электролитов;  $\lambda_{20}$  – теплопроводность формамидного раствора при 20 °С;  $c$ -концентрация в мас. %.

Для расчета теплопроводности формамидных растворов солей нами предложена простая формула:

$$\lambda_p = \lambda_{\phi} - \sum_i \beta_i c_i, \quad (12)$$

Где  $\lambda_{\phi}$  – теплопроводность чистого формамида,  $\beta_i$  – коэффициенты, характеризующие электролиты,  $c_i$  – концентрация в мас. %.

По формуле (11) выполнены расчеты формамидных растворов  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ . Для этих растворов коэффициенты  $\beta_i$  имеют следующие значения:  $b(\text{BeCl}_2) = 0.0849$ ;  $b(\text{NaCl}) = 0.0737$ ;  $b(\text{MgCl}_2) = 0.1781$ .

Расчетные значения теплопроводности, выполненные по формуле (12) для формамидных растворов  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , и  $\text{MgCl}_2$  хорошо согласуются с экспериментальными данными, так как наибольшее расхождение составляет  $\sim 1.6\%$  для растворов  $\text{NaCl}$ .

Экспериментальные данные и результаты расчетов о теплопроводности водных и неводных растворов электролитов еще раз показали, что зависимость теплопроводности растворов от температуры полностью определяется температурной зависимостью теплопроводности чистого растворителя. Растворитель влияет не только на абсолютную величину теплопроводности раствора, но и на относительное поведение теплопроводности раствора в зависимости от температуры и давления.

Общеизвестно, что водные растворы электролитов являются проводниками второго рода. Для металлических проводников отношение коэффициента теплопроводности к удельной электропро-

водности металла при данной температуре остается постоянным. Она не зависит от природы веществ. Интересно будет проверить сосуществование такой же закономерности для водных растворов электролитов.

Вообще данные по электропроводности водных растворов солей представляют большой интерес в связи с вопросом о структурных изменениях в растворах электролитов. В системе соль-вода изотермы электропроводности, относящиеся к не слишком высоким температурам, при некоторой концентрации проходят через максимум. Максимум электропроводности соответствует структурному переходу в растворе. При высоких температурах этот переход осуществляется через область наибольшей неоднородности структуры раствора.

Для водных растворов электролитов связь между  $\lambda$  и  $\alpha$  (удельная электропроводность) выражается формулой

$$\lambda = b \frac{\alpha}{t}, \quad (13)$$

Где коэффициент  $b$  зависит от температуры и природы электролитов.

Выполненные нами расчеты показали, что отношение  $\lambda/\alpha$  при данной концентрации электролита с увеличением температуры уменьшается, т.е.  $\lambda/t \neq \text{const}$ . Для более точного определения значения  $\lambda/\alpha$  в зависимости от температуры и концентрации необходимы данные по  $\lambda$  и  $\alpha$  для многочисленных электролитов.

Вычисленные значения теплопроводности водных растворов KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по формуле (13) хорошо согласуются с экспериментальными данными, максимальное расхождение составляло меньше 1%.

Изучая механизм переноса тепла в водных и формамидных растворах электролитов, мы пришли к выводу, что в этом процессе важную роль играют электронные строения ионов и молекул растворителя, а гидратация ионов не имеет существенного значения.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Для исследования теплопроводности водных и формамидных растворов электролитов выбрана и обоснована методика, позволяющая проводить прецизионные измерения в жидкой фазе при высоких значениях параметров состояния.

2. Впервые измерены коэффициенты теплопроводности водных растворов  $\text{BeCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  в интервале температур ( $T=293-573$  К) и давлениях  $p=0.1-50$  МПа и концентраций 4-30 мас. % в пределах растворимости данных веществ.

3. Впервые получены экспериментальные данные по теплопроводности формамидных растворов солей  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{NaCl}$  в широком интервале параметров состояния  $T=293-573$  К и давлениях  $p=0.1-50$  МПа. Определены значения коэффициентов теплопроводности для 34 формамидных растворов.

4. Проведена математическая обработка результатов эксперимента и предложены формулы описывающие теплопроводность водных и формамидных растворов хлоридов бериллиума, стронция, кальция, магния, бария и натрия в широкой области температур и давлений.

5. Полученные в работе эмпирические формулы позволяют прогнозировать теплопроводность малоизученных и неисследованных растворов при повышенных значениях температуры и давления.

6. Установлено, что теплопроводность формамида и формамидных растворов с ростом температуры увеличивается и проходит через пологий максимум, как это имеет место для воды. Выявлено, что при данной температуре теплопроводность формамида в 1.8 раз меньше теплопроводности воды.

7. Установлена связь между коэффициентом  $\lambda_p$  и плотности  $\rho$  водных и формамидных растворов электролитов. Впервые вычислены коэффициенты теплопроводности формамидных растворов с помощью плотности. Также установлена связь между коэффициентом  $\lambda_p$  и удельной электропроводностью водных растворов солей.

8. Составлены справочные таблицы теплопроводности исследованных водных и формамидных растворов для практического использования их в инженерно-конструкторских расчетах при проектировании тепловых установок и приборов.

9. Показано, что в водных и формаamidных растворах электролитов в процессе теплопереноса определяющую роль играет растворитель, а ионы только уменьшают теплопроводность.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Абдуллаев К.М., Эльдаров В.С., Керимова Р.К. Теплопроводность водных растворов хлоридов металлов подгруппы бериллия // Изв. ВУЗов и энергетических объединений СНГ «Энергетика», 2013, № 4, с. 63-67.

2. Абдуллаев К.М., Эльдаров В.С., Керимова Р.К. Теплопроводность формаamidных растворов NaCl при высоких температурах и давлениях // Azərb. Milli Elmlər Akademiyasının «Xəbərłəri» jurnalı, 2013, № 2, s. 130-136.

3. Абдуллаев К.М., Эльдаров В.С., Керимова Р.К. Сравнительные исследования теплопроводности водных и формаamidных растворов BeCl<sub>2</sub> при повышенных температурах // Дагестанская Республика, ж. «Мониторинг», 2013, № 2, с. 63-67.

4. Эльдаров В.С., Керимова Р.К. Экспериментальное исследование теплопроводности формаamidных растворов CaCl<sub>2</sub> при высоких температурах и давлениях // Ж. нефтехимии и нефтепереработки, 2013, № 1, с. 67-71.

5. Керимова Р.К. Исследование теплопроводности формаamида и диметилформаamида при повышенных температурах и давлениях // Heydər Əliyevin anadan olmasının 90 illiyinə həsr olunmuş ADNA gənc alim və tədqiqatçıların elmi-praktiki konfransın materialları, may 2013-cü il, s. 127-130.

6. Керимова Р.К., Эльдаров В.С. Исследование теплопроводности водных растворов SrCl<sub>2</sub> при высоких температурах и давлениях // Изв. ВУЗов Азербайджана, 2013, № 5, с. 33-37.

7. Керимова Р.К., Эльдаров В.С. Теплопроводность ассоциированных жидкостей // Сб. научных трудов VII республиканской конференции по современным проблемам физики. Институт физических проблем при БГУ, 2013, с. 258-259.

**RƏŞİDƏ KƏRİM qızı KƏRİMOVA**

**BERİLLIUM QRUPUNDAN OLAN DUZLARIN SULU  
VƏ FORMAMİD MƏHLULLARININ İSTİLİK  
KEÇİRMƏSİNİN YÜKSƏK TEMPERATUR VƏ  
TƏZYİQLƏRDƏ TƏDQIQI**

**XÜLASƏ**

Dissertasiya işi berillium qrupundan olan duzların sulu və formamid məhlullarının istilik keçirməsinin yüksək temperatur və təzyiq intervallarında müqayisəli təhlilinə həsr olunub.

Energetika sənayesinin və geotermal energetikanın bir çox sahələrində istilik mübadilə aparatları və enerji qurğularının layihələndirilməsi zamanı, mühəndis-konstruktor hesablamalarında, duzların sulu məhlullarının (işçi cisim) istilik fiziki xassələrini praktika üçün lazım gələn dəqiqliklə bilmək həmişə tələb olunur. Elmi işimizdə  $\text{BeCl}_2$  və  $\text{SrCl}_2$  duzların sulu məhlullarının istilik keçirməsi (20...300) °S temperatur və (0.1-50) MPa təzyiq intervallarında nisbi silindrik üsula əsaslanan qurğuda  $\pm(1.3..1.6)$  dəqiqliyi ilə ölçülmüşdür.

Eynilə,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  və  $\text{NaCl}$  duzların formamid məhlullarının istilik keçirməsi hal parametrlərinin geniş intervalında tədqiq olunubdur. Formamid və onun məhlulları şüşə sənayesində, yapışqan, balzam və kağız istehsalında və xüsusilə tibbi sənayedə geniş istifadə olunur.

**İşdə alınan əsas nəticələr aşağıdakılardan ibarətdir:**

1. İlk dəfə olaraq  $\text{BeCl}_2$  və  $\text{SrCl}_2$  duzlarının sulu məhlullarının istilik keçirməsi (20...300) °S temperatur və (0.1-50) MPa təzyiq intervallarında konsentrasiyanın 5-6 qiymətində tədqiq olunub. 13 su məhlulunun istilik keçirməsi öyrənilib.
2. İlk dəfə olaraq berillium qrupundan olan  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  və  $\text{NaCl}$  duzların formamid məhlullarının istilik keçirməsi (20...300) °S temperatur və (0.1-50) MPa təzyiq intervallarında konsentrasiyanın 4,8,12,16,20,25 və 30 % qiymətlərində ölçülmüşdür. Cəmi 34 formamid məhlulunun istilik keçirməsi tədqiq olunub.

3. Təcrübədən alınan nəticələr göstərir ki, su və formamid məhlullarının istilikkeçirməsinin temperaturdan asılılığında da anomal xarakter daşıyır.
4. Müəyyən olunub ki, konsentrasiyanın verilən qiymətlərində formamid məhlulunun istilikkeçirməsinin təmiz formamidin istilikkeçirməsinə olan nisbəti 0.5% dəqiqliyi ilə sabit qalır. Formamidin istilikkeçirməsi suyun istilikkeçirməsindən təxminən 1.8 dəfə azdır.
5. İşdə alınan nəticələrin hamısı temperatur, təzyiq və konsentrasiyadan asılı olaraq ümumiləşdirilərək parabolik tipli tənliklə ifadə olunub.
6. İstilik keçirmə əmsalı ilə məhlulların sıxlıq və xüsusi elektrikkeçirməsi arasındakı əlaqələr təhlil olunub.
7. Dissertasiya işinin nəticələri Dövlət standartlarına uyğun gələn bank məlumatları şəklində cədvəllər vasitəsilə tərtib olunub və istifadəyə verilib.

**RASHIDA KERIMOVA KERIM**

**RESEARCH OF THERMAL CONDUCTIVITY OF  
AQUEOUS AND FORMAMID SOLUTIONS OF CHLORIDES  
METALS OF BERYLLIUM GROUP AT HIGH TEMPERATURES  
AND PRESSURES**

**SUMMARY**

It's generally known that without accurate measurements and knowledges of physical, chemical thermophysical values, which characterized efficiency of work of thermoenergetic devices and apparatus are impossible to do them stable and long live. Use of more accurate data about properties of substances at engineering constructive calculations support significant economic effect by the way of decreasing of fuel, electric energy, metals spent and increasing efficiency of technological processes. A reliability of such data allow sharply cut value of expensive works for creation of new device samples.

On that direction along with over matters important role plays research of substance of liquid condition. That stipulates this fact that in many machines, apparatus and equipments liquid is a working material. Water solutions are technically most important among all liquids.

1. The scope of this work was the research of thermal conductivity of water and formamid solutions of chlorides of metals of Be group. The



heat conductivity of aqueous and formamyd solutions of berillium has studied by first.

2. In this work were studied the thermal conductivity of 34 formamyd solutions of Be group.

3. The thermal conductivity of formamyd solutions of  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  vø  $\text{NaCl}$   $\text{CaCl}_2$  were studied in range of temperature 293-473K, pressures 0.1-50MPa and concentrations 5-25 mas.%.

4. The measurements were made on device using methods coaxial cylinders (steady-state) method in relative version. The error of the experimental data is (1.3÷1.6)%.

5. The obtained results described by new equity for description of thermal conductivity depending on temperature, concentration and pressure.

6. The results of work were shown in bank materials with illustrations.

**AZƏRBAYCAN TEXNİKİ UNIVERSİTETİ**

*Əlyazma hüququnda*

**RƏŞİDƏ KƏRİM QIZI KƏRİMOVA**

**BERİLLİUM QRUPUNDAN OLAN DUZLARIN SULU VƏ  
FORMAMİD MƏHLULLARININ İSTİLİK KEÇİRMƏSİNİN  
YÜKSƏK TEMPERATUR VƏ TƏZYİQLƏRDƏ TƏDQIQI**

İxtisas: 3343.01 – “İstilik texnikasının nəzəri əsasları”

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın

**A V T O R E F E R A T I**

BAKI – 2014



