

УДК 536.22:536.223

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ

У.Б. МАГОМЕДОВ, А.Б. АЛХАСОВ

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Махачкала

Представлены новые обобщенные формулы для получения расчетных значений теплопроводности водных растворов бинарных и многокомпонентных неорганических веществ при высоких параметрах состояния. Получены новые расчетные значения теплопроводности водных растворов солей в интервалах температур 293–473 К, концентраций 0–25 масс. % и давления P_s — 100 МПа.

Анализ экспериментальных данных о теплопроводности, плотности воды и водных растворов бинарных и многокомпонентных неорганических веществ позволил получить новые обобщенные формулы (1), (2) для определения расчетных значений теплопроводности водных растворов солей в интервалах температур 274–473 К, концентраций 0–25 масс. %, и давления P_s — 100 МПа при наличии достоверных данных о теплопроводности водных растворов солей вблизи линии насыщения:

$$\lambda(P, T, c) = \lambda(P_s, T, c) \left[\left(1,80 \frac{\rho(P, T)}{\rho(P_s, T)} - 0,800 \right) - 3,00 \times 10^{-8} PTc \right], \quad (1)$$

$$\lambda(P, T, c) = \lambda(P_s, T, c) \left[1,80 \frac{\rho(P, T, c)}{\rho(P_s, T, c)} - 0,800 \right]. \quad (2)$$

Надо отметить, что для чистой воды имеются надежные данные о теплопроводности [1] и плотности [2]. Формулы (1) и (2) для чистой воды (концентрация $c = 0$) запишутся так:

$$\lambda(P, T) = \lambda(P_s, T) \left[1,80 \frac{\rho(P, T)}{\rho(P_s, T)} - 0,800 \right], \quad (3)$$

где $\rho(P, T)$ и $\lambda(P, T)$ — плотность и теплопроводность воды соответственно при давлении P , МПа и температуре T , К; $\rho(P_s, T)$ и $\lambda(P_s, T)$ — также плотность и теплопроводность воды вблизи линии насыщения при давлении P_s (давлении насыщения) и температуре T ; $\rho(P, T, c)$, $\lambda(P, T, c)$ — плотность и теплопроводность водного раствора солей соответственно при давлении P , температуре T и концентрации

$$c = \sum_{i=0}^n c_i = 0-25 \text{ масс. \%}; c_i \text{ — концентрация } i\text{-й системы.}$$

С помощью формул (1), (2) были получены расчетные значения теплопроводности водных растворов различных солей. Отклонение расчетных по формулам (1)–(3) значений теплопроводности воды и водных растворов солей от экспериментальных и расчетных (по другой формуле) данных [1, 3–6, 8, 10–21, 24] составило менее 1,6 % для интервалов температур 293–473 К, давлений 0,1–100 МПа и концентраций 0–25 масс. %. Отклонение расчетных значений теплопроводности водных растворов солей по формуле (1) от расчетных по формуле (2) при одинаковых параметрах составило 1 %.

Установлено равенство однородных отношений теплофизических величин вблизи линии насыщения воды и водных растворов солей при одинаковых температурах и концентрациях в условиях $P_s \leq P \leq 10$ МПа, $294 \leq T \leq 473$ К и $0 \leq c \leq 25$ масс. % (формула (4), табл. 1, рис.):

$$\frac{\lambda(P \leq 10, T)}{\lambda(P_s, T)} = \frac{\eta(P \leq 10, T)}{\eta(P_s, T)} = \frac{\lambda(P \leq 10, T, c \leq 25)}{\lambda(P_s, T, c \leq 25)} = \frac{\eta(P \leq 10, T, c \leq 25)}{\eta(P_s, T, c \leq 25)}. \quad (4)$$

Здесь $\eta(P \leq 10, T)$ — вязкость воды при $P \leq 10$ МПа и температуре T , $\eta(P \leq 10, T, c \leq 25$ масс. %) — вязкость водного раствора солей при $P \leq 10$ МПа, температуре T и концентрации $c \leq 25$ масс. %. Численные значения однородных отношений теплофизических величин вблизи линии насыщения при одинаковых температурах и концентрациях можно принять как равные (разброс составляет менее 0,4 %) для интервалов температур 273–473 К — по теплопроводности и 333–473 К — по вязкости, но с ростом давления, температуры и концентрации это равенство численных значений отношений однородных теплофизических величин нарушается.

Поскольку экспериментальные исследования проводятся при более высоких давлениях, чем давление насыщения, то с помощью формулы (4) можно рассчитать теплопроводность вблизи линии насыщения водных растворов солей при наличии экспериментальных данных в условиях: $P_s \leq P \leq 10$ МПа, $274 \leq T \leq 473$ К,

Таблица 1

Отношения однородных теплофизических величин вблизи линии насыщения

$T, \text{ К}$	$\frac{\lambda(P = 10, T)}{\lambda(P_s, T)}$	$\frac{\eta(P = 10, T)}{\eta(P_s, T)}$	$\frac{\lambda(P = 10, T, c = 25)}{\lambda(P_s, T, c = 25)}$	$\frac{\eta(P = 10, T, c = 25)}{\eta(P_s, T, c = 25)}$
273,15	1,009			
293,15	1,008		1,012	
313,15	1,008			
333,15	1,008	1,005	1,009	1,007
353,15	1,008	1,007		1,008
373,15	1,009	1,009	1,009	1,008
393,15	1,009	1,011		1,009
413,15	1,010	1,012		1,010
433,15	1,012	1,014		1,013
453,15	1,012	1,015		1,014
473,15	1,014	1,016	1,013	1,016

Примечание. При расчетах использовались данные: о теплопроводности воды из работы [1], о плотности воды — из [2], о теплопроводности системы $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ — из [10], о вязкости воды — из [22], о вязкости системы $\text{KF} + \text{H}_2\text{O}$ — из [23].

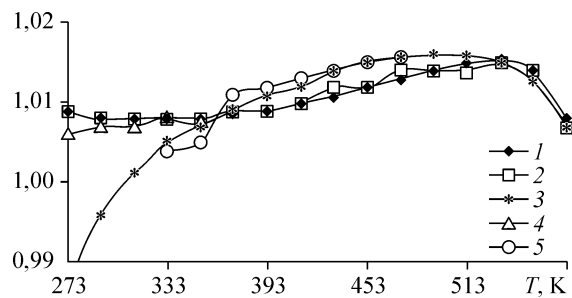


Рис. Отношения однородных теплофизических величин вблизи линии насыщения $\lambda(P, t)/\lambda(P_s, T)$: 1 — части формулы (3), $[(1,80 \times \text{на плотность воды при } P = 10 \text{ МПа и } T/\text{на плотность воды при } P_s \text{ и } T) - 0,800]$, 2 — теплопроводности воды, 3 — динамической вязкости воды, 4 — теплопроводности раствора $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ при $c = 20 \text{ масс.}\%$, 5 — вязкости раствора $\text{KF} + \text{H}_2\text{O}$.

$0 \leq c \leq 25 \text{ масс. } \%$. По формуле (1) можно получить значения теплопроводности при высоких параметрах состояния, необходимые для этого данные о плотности воды имеются в [2]. Ранее в работе [24] для водных растворов солей рассматривалось отношение только для $\lambda(P, T, c)/\lambda(P_s, T, c)$.

В табл. 1 представлены отношения однородных теплофизических величин вблизи линии насыщения, а на рисунке — графический вид этих отношений до 573 К. В табл. 2–6 приведены расчетные значения теплопроводности водных растворов солей по формулам (1) и (2). При сопоставлении расчетных значений табл. 2–6 с экспериментальными данными [3–6] установлено, что отклонения не превышают 1 % (сопоставлялись: табл. 2 с работой [3], табл. 3 с [4], табл. 4 с [5], табл. 5 с [6]).

Таблица 2

Значения теплопроводности $\lambda \cdot 10^3, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ по формуле (1) системы $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ при давлении $P, \text{ МПа}$, температуре $T, \text{ К}$ и концентрациях $c, \text{ масс. } \%$

$T, \text{ К}$	$P, \text{ МПа}$	$\lambda \cdot 10^3, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$\lambda \cdot 10^3, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$
		$c = 5,519 \text{ мас. } \%$	$c = 10,471 \text{ мас. } \%$
274	0,1	556	551
274	40	573	568
294	0,1	592	584
294	40	609	600
314	0,1	625	616
314	40	643	632
334	0,1	647	636
334	40	665	652
354	0,1	663	654
354	40	683	672
		$c = 14,918 \text{ мас. } \%$	$c = 18,952 \text{ мас. } \%$
314	0,1	610	603
314	40	625	617
354	0,1	645	640
354	40	662	655

Таблица 3

Значения теплопроводности $\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К) по формуле (1) системы $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ при давлениях P , МПа, температуре T , К и концентрациях c , масс. %

T , К	P , МПа			
	P_s	40	P_s	40
	$\text{H}_2\text{O} + 2\% \text{ NaCl} + 2\% \text{ MgCl}_2 + 1\% \text{ CaCl}_2$		$\text{H}_2\text{O} + 4\% \text{ NaCl} + 4\% \text{ MgCl}_2 + 2\% \text{ CaCl}_2$	
293,15	592	610	586	602
313,15	624	642	617	634
333,15	647	664	641	657
353,15	663	682	655	673
373,15	671	692	668	687
393,15	676	699	669	690
423,15	673	699	667	691
473,15	654	688	650	683
T , К	P , МПа			
	P_s	40	P_s	40
	$\text{H}_2\text{O} + 5\% \text{ NaCl} + 5\% \text{ MgCl}_2 + 5\% \text{ CaCl}_2$		$\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{ NaCl} + 5\% \text{ MgCl}_2 + 5\% \text{ CaCl}_2$	
293,15	579	595	575	589
313,15	610	625	603	617
333,15	633	648	625	638
353,15	648	666	640	655
373,15	657	674	649	665
393,15	661	680	654	672
423,15	660	682	654	674
473,15	642	672	635	613

Таблица 4

Значения теплопроводности $\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К) по формуле (1) системы $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ при давлениях P , МПа, температуре T , К и концентрациях c , масс. %

T , К	P , МПа					
	P_s	40	50	P_s	40	50
	$\text{H}_2\text{O} + 3,33\% \text{ NaCl} + 1,67\% \text{ CaCl}_2$			$\text{H}_2\text{O} + 6,67\% \text{ NaCl} + 3,33\% \text{ CaCl}_2$		
293,15	596	614	618	592	609	613
313,15	625	643	648	621	638	641
333,15	648	666	671	643	659	664
353,15	664	684	688	659	677	682
373,15	673	694	699	668	687	693
393,15	677	700	705	673	694	699
423,15	675	701	707	671	695	701
473,15	655	689	697	651	684	690
T , К	P , МПа					
	P_s	40	50	P_s	40	50
	$\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{ NaCl} + 5\% \text{ CaCl}_2$			$\text{H}_2\text{O} + 13,33\% \text{ NaCl} + 6,67\% \text{ CaCl}_2$		
293,15	586	602	605	584	599	602
313,15	617	632	636	613	627	631
333,15	640	655	659	636	649	653
353,15	655	673	676	651	667	673
373,15	664	681	687	660	676	680
393,15	669	688	692	664	682	687
423,15	667	689	694	663	685	690
473,15	647	677	684	643	673	679

Таблица 5

Значения теплопроводности $\lambda \cdot 10^3$, Вт/(м·К) по формуле (2) системы $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ при давлении P , МПа, температуре T , К и концентрации $c = 18,947$ масс. %

T , К	P , МПа			
	P_s	50	80	100
295	569		595	601
354	638		667	672
370	646		675	683
393	653	672	682	690
423	659	682	694	702
449	655	677	691	700
476	646	674	689	691

Примечание. При расчетах по формуле (2) использовались данные теплопроводности раствора вблизи линии насыщения из работы [6], а данные плотности — из [7].

Таблица 6

Значения теплопроводности системы $\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ по формуле (2)

T , К	P , МПа					
	P_s	30	80	P_s	30	80
298,15	$c = 0,74$ масс. %			$c = 1,83$ масс. %		
323,15	604	618	640	601	615	635
373,15	639	653	676	636	651	673
423,15	679	695	722	677	693	718
473,15	684	705	736	681	702	731
	658	684	722	656	682	718
	$c = 3,59$ масс. %			$c = 6,94$ масс. %		
298,15	597	617	630	591	603	623
323,15	633	648	669	626	639	660
373,15	674	690	715	666	681	705
423,15	678	697	726	671	690	720
473,15	652	676	709	646	668	699

Примечание. При расчетах по формуле (2) использовались данные теплопроводности раствора вблизи линии насыщения из работы [8], а данные плотности — из [9].

ВЫВОДЫ

Представлены новые обобщенные формулы для расчета коэффициента теплопроводности водных растворов бинарных и многокомпонентных неорганических веществ в интервалах температур 274–473 К, концентраций 0–25 масс. % и давления P_s — 100 МПа при наличии достоверных данных о теплопроводности водных растворов солей вблизи линии насыщения. Значения теплопроводности, рассчитанные с помощью представленных формул, согласуются с экспериментальными и расчетными данными работ [1, 3–6, 8, 10–21, 24] в пределах 1,6 %. Установлено равенство однородных отношений теплофизических величин вблизи линии насыщения воды и водных растворов солей при одинаковых температурах и концентрациях в условиях $P_s \leq P \leq 10$ МПа, $274 \leq T \leq 473$ К и $0 \leq c \leq 25$ масс. %.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $\rho(P, T)$, $\lambda(P, T)$ и $\eta(P, T)$ — плотность, теплопроводность и вязкость воды соответственно при давлении P , МПа и температуре T , К;
- $\rho(P_s, T)$, $\lambda(P_s, T)$ и $\eta(P_s, T)$ — также плотность, теплопроводность и вязкость воды вблизи линии насыщения при давлении P_s (давлении насыщения) и температуре T ;
- $\rho(P, T, c)$, $\lambda(P, T, c)$ и $\eta(P, T, c)$ — плотность, теплопроводность и вязкость водного раствора солей соответственно при давлении P , температуре T и концентрации $c = \text{масс. \%}$;
- c_i — концентрация i -ой системы;
- $\rho(P_s, T, c)$, $\lambda(P_s, T, c)$ и $\eta(P_s, T, c)$ — плотность, теплопроводность и вязкость водного раствора солей соответственно вблизи линии насыщения при давлении P_s , температуре T и концентрации c .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Международные** таблицы и уравнения для теплопроводности воды и водяного пара. Справочный материал // Теплоэнергетика. — 1980. — № 4. — С. 70–74.
2. **Скелетная** таблица удельного объема и энтальпии воды и водяного пара // Справочный материал // Теплоэнергетика. — 1987. — № 3. — С. 71–77.
3. **Nagasaka Y, Okada H, Suzuki J, and Nagashima A.** Absolute Measurements of the Thermal Conductivity of Aqueous NaCl Solutions at Pressures up to 40 MPa // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1983. — Vol. 87. — P. 859–866.
4. **Абдуллаев К.М., Эльдаров В.С., Вахабов И.И., Зульфугаров Д.Ш.** Теплопроводность водных растворов электролитов // Изв. вузов. Нефть и Газ. — 1992. — № 3-4. — С. 61–63.
5. **Абдуллаев К.М., Эльдаров В.С., Вахабов И.И., Гафуров Д.С.** Теплопроводность трёхкомпонентных водных растворов NaCl и CaCl₂ в широкой области параметров состояния // Теплоэнергетика. — 1997. — № 5. — С. 61–64.
6. **Ganyiev Y.A., Musoyan M.O., Rastorguyev Y.L., Grigoryev V.A.** The thermal conductivity of water and aqueous solutions of nacl in the range of temperatures 20-400 °C and Pressures up to 100 MPa // Proc. 11-th Intern. Conf. — September 4-8, 1989. — Prague, Czechoslovakia. — P. 76–78.
7. **Валяшко В.М., Кравчук К.Г., Урсова М.А. и др.** Теплофизические свойства системы NaCl + H₂O в широком интервале параметров состояния // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. — ТФЦ. М.: ИВТ АН СССР, 1986. — № 4 (60). — С. 3–112.
8. **Магомедов У.Б.** Теплопроводность водных растворов солей при высоких параметрах // Геотермия. Геологические и теплофизические задачи. — Махачкала: Изд-во ДНЦ РАН, 1992. — С. 168–187.
9. **Гиляров В.Н., Цай С.В., Пучков Л.Б., Зарембо В.И.** PVTX-данные системы KCl-H₂O в интервале температур 298.15-573.15 К и давлений от равновесного до 1000 бар // ЖПХ. — 1987. — № 1. — С. 44–47.
10. **Абдуллаев К.М., Эльдаров В.С.** Исследование теплопроводности водных растворов нитратов натрия, калия и серебра // Изв. вузов. Энергетика. — 1988. — № 6. — С. 78–89.
11. **Сафронов Г.А., Косолап Ю.Г., Расторгуев Ю.Л.** Экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности бинарных растворов электролитов. — М.: Деп. ВИНТИ. № 4262-В 90 26.07.90. — 1990. — 28 с.
12. **Пепинов Р.И., Гусейнов Г.М.** Экспериментальное исследование теплопроводности водных растворов хлористого калия при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. — 1991. — Т. 29, № 3. — С. 605–607.
13. **Эльдаров В.С., Вахабов И.И., Бабаева С.Ш. и др.** Анализ работ по теплопроводности многокомпонентных водных растворов солей // Изв. вузов. Нефть и газ. — 1992. — № 9-10. — С. 59–62.
14. **Магомедов У.Б.** Теплопроводность водных растворов солей при высоких параметрах состояния // Теплофизика высоких температур. — 1993. — Т. 31, № 5. — С. 744–747.
15. **Магомедов У.Б.** Теплопроводность водных растворов нитратов бария, меди и иодида натрия // Теплофизика высоких температур. — 1994. — Т. 32, № 5. — С. 671–674.
16. **Abdulagatov I.M., Magomedov U.B.** Measurements of thermal conductivity of aqueous LiCl and LiBr solutions from 293 to 473 K at pressures up to 100 MPa // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1997. — Vol. 101, No. 4. — P. 708–711.
17. **Магомедов У.Б.** Теплопроводность бинарных и многокомпонентных водных растворов неорганических веществ // Теплофизика высоких температур. — 1998. — Т. 36, № 1. — С. 48–54.
18. **Магомедов У.Б.** Теплопроводность воды и ее зависимость от плотности при высоких параметрах состояния // Изв. РАН. Энергетика. — 2002. — № 3. — С. 163–165.

19. **Магомедов У.Б.** Теплопроводность высокоминерализованных растворов воды при высоких давлениях и температурах // Докл. Межд. конф. "Тепловое поле Земли и методы его изучения". — М.: Россия, 2000. — С. 254–258.
20. **Магомедов У.Б.** Теплопроводность бинарных и многокомпонентных водных растворов неорганических веществ при высоких параметрах состояния // Теплофизика высоких температур. — 2001. — Т. 39, № 2. — С. 241–245.
21. **Магомедов У.Б.** Теплопроводность водных растворов неорганических веществ при высоких температурах, давлениях и концентрациях // Докл. на Межд. конф. "Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы". Т. 2. — Махачкала, 2005. — С. 115–123.
22. **ВНИЦ МВ.** Свойства материалов и веществ. Вода и водяной пар // Таблицы стандартных справочных данных. — М.: Изд-во стандартов, 1990. — Вып. 1. — 140 с.
23. **Гусейнов А.Г., Искендеров А.И., Таиров А.Д., Ахундов Р.Т., Ахундов Т.С.** Вязкость водных растворов фтористых натрия и калия // Изв. вузов. Нефть и газ. — 1990. — № 11. — С. 63–65.
24. **Эльдаров В.С.** Теплопроводность водных растворов натриевых солей // Журн. физ. химии. — 1986. — Т. 60, № 3. — С. 603–605.

Статья поступила в редакцию 14 июня 2006 г.