

2006-275

На правах рукописи

ЗАРИПОВА Мохира Абдусаломовна

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРАЗИНА И
ФЕНИЛГИДРАЗИНА**

02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



ДУШАНБЕ – 2006

Работа выполнена в Таджикском техническом университете им. академика М.С. Осими на кафедре «Теплотехника и теплотехническое оборудование»

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Бадалов Абдулхайр Бадалович
кандидат технических наук, доцент
Кобулиев Зайналобудин Валиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Юсупов Зухуриддин Нуриддинович
кандидат технических наук, доцент
Амиров Орифджон Хамидович

Ведущая организация: Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева,
кафедра общей химии и экологии

Защита диссертации состоится "13" сентября 2006 г. 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе-63, ул. Айни, 299/2.
E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан

Автореферат разослан "26" июля 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 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.

Для совершенствования и оптимизации технологических процессов необходимы научно обоснованные инженерные расчеты, которые нуждаются в информации о теплофизических и термодинамических свойствах рабочего вещества в широкой области изменения параметров состояния. Использование ориентировочных или даже приближенных данных по свойствам веществ в инженерных расчетах приводит к существенному завышению металлоемкости установок и снижению их технико-экономических показателей.

В связи с этим, дальнейшее уточнение теплофизических данных рабочих веществ представляет собой значительный резерв совершенствования технологического процесса.

Появился целый ряд новых технологических процессов, протекающих при высоких температурах и давлении, что послужило основанием для совершенствования и интенсификации ранее существующих процессов, применяемых в химической, нефтехимической, топливной, нефтеперерабатывающей промышленности с крупнотоннажным производством.

В полуфабрикатах и готовой продукции нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности важное место принадлежит водным растворам гидразина и фенилгидразина. Исследования теплофизических и термодинамических свойств водных растворов гидразина и фенилгидразина имеют большое научное и практическое значение и относятся к числу основных физико-химических величин, характеризующих свойства жидкостей и входящих, в качестве основных параметров, в уравнения гидродинамики и теплообмена при расчетах и проектировании процессов и аппаратов. Изучение теплофизических и термодинамических свойств растворов в значительной степени способствует развитию и совершенствованию современной теории жидкого состояния, выяснению механизма межмолекулярного взаимодействия в жидкостях. Поэтому результаты исследования теплопроводности и плотности легли в основу современной молекулярно-кинетической теории газов и жидкостей. Имея уравнение состояния, составленное на основе данных о плотности,

можно рассчитать ряд калорических свойств веществ: теплоемкость, энтропию, энтальпию, теплоту парообразования и другие.

Цель диссертационной работы: исследование теплопроводности, плотности и термодинамических свойств водных растворов гидразина и фенилгидразина (от 10 до 90)%мол. в интервале температуры 293-556 К и давления (0,101-98,1) МПа.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

- выбор и разработка модели структуры и метода расчета теплопроводности водных растворов гидразина и фенилгидразина;
- выявление механизма переноса тепла в водных растворах гидразина и фенилгидразина;
- разработка и создание автоматизированного теплофизического комплекса;
- получение экспериментальных значений теплопроводности, плотности водных растворов гидразина и фенилгидразина в интервале температур 293-556 К и давления (0,101-98,1) МПа;
- установление зависимости теплофизических свойств (ТФС) водных растворов гидразина и фенилгидразина от температуры, давления и мольной концентрации воды;
- получение аппроксимационной зависимости, устанавливающей взаимосвязь теплопроводности и плотности с температурой, давлением и особенностями структуры исследуемых объектов;
- установление взаимосвязи теплофизических свойств исследуемых объектов в широком интервале параметров состояния;
- составление уравнения состояния (УС) для исследуемых объектов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- разработаны методы расчета термодинамических свойств и коэффициентов уравнения состояния типа Тейта, Леонард-Джонса и Девоншайра для водных растворов гидразина и фенилгидразина;
- разработаны экспериментальные установки для исследования P - ρ - T -зависимости (по методу гидростатического взвешивания), теплопроводности (по методу цилиндрического бикалориметра);
- получены экспериментальные данные по теплофизическим и термодинамическим свойствам водных растворов гидразина и фенилгидразина (от 10 до 90)% мол. в широком интервале температуры (293 -556 К) и давления (0,101-98,1) МПа;
- получены аппроксимационные зависимости, описывающие ρ - P - T , P - λ - T , $\lambda=f(\rho)$. С помощью P - ρ - T зависимостей рассчитаны коэффициент теплового расширения α_f , изотермическая сжимаемость

β_T , термический коэффициент давления γ , внутреннее давление P_i , , разность теплоемкостей C_p-C_v , изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука и энтальпия исследуемых объектов при различной температуре и давлении;

- установлена зависимость теплопроводности от плотности исследуемых объектов в широком интервале параметров состояния ($T=293$ -556 К, $P=0,101$ -98,1 МПа).

На защиту выносятся:

- методы расчета теплофизических свойств растворов и анализ процесса теплопереноса в исследуемых объектах;
- аппроксимационные зависимости и уравнение состояния для расчета теплопроводности, плотности водных растворов гидразина и фенилгидразина в широком интервале температуры и давления;
- новые варианты измерительных устройств и обоснование возможности их применения для исследования теплопроводности, плотности химически активных веществ при высоких параметрах состояния;
- автоматизированный теплофизический комплекс, с помощью которого измеряется теплопроводность жидкостей, газов и растворов в широком интервале параметров состояния;
- экспериментальные данные по теплопроводности ($T=293$ -573 К, $P=0,1$ -49,1 МПа), плотности водных растворов гидразина и фенилгидразина в диапазоне температуры 293-556 К и давления (0,101-98,1) МПа;
- расчетные данные по термодинамическим свойствам (разность энтальпии, разность энтропии, коэффициент теплового расширения, коэффициент изотермической сжимаемости, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца и др.) в зависимости от температуры и давления.

Практическая ценность работы:

- создана модель структуры водных растворов гидразина и фенилгидразина, проведен анализ процесса теплопереноса и на этой основе рассчитана теплопроводность исследуемых растворов;
- разработана методика обобщения уравнения состояния Тейта для группы подобных веществ и показана возможность применения этого метода к другим видам уравнений состояния;
- теоретически обосновано прогнозирование ТФС исследуемых растворов на основе их молекулярных структур;

- разработанные экспериментальные установки могут быть использованы для скоростного определения ТФС материалов в лабораториях;

- дополнен банк термодинамических величин химических соединений новыми данными.

Результаты исследования внедрены:

- результаты проведенных исследований по теплофизическим свойствам водных растворов (гидразина и фенилгидразина) внедрены в научно-производственном объединении Государственного института прикладной химии (НПО ГИПХ), г. Санкт-Петербург, и Институте химии АН Республики Таджикистан при расчетах модельных реакторов и технологических процессов, а экспериментальные данные используются как справочные;

- полученные аппроксимационные зависимости по теплопроводности и уравнение состояния используются для инженерных расчетов в НПО ГИПХ, г. Санкт-Петербург, и Институте химии АН Республики Таджикистан;

- составлены подробные таблицы ТФС технически важных веществ (водных растворов гидразина и фенилгидразина) в широком интервале температуры (293 - 556 К) и давления (0,101-98,1) МПа, которые могут быть использованы проектными организациями в различных технологических процессах;

- созданная аппаратура для измерения ТФС растворов используется в научных и учебных лабораториях кафедры экспериментальной физики Технологического университета Таджикистана и кафедры Теплотехники и теплотехнические оборудования Таджикского технического университета им. академика М.С. Осими преподавателями при выполнении диссертационных работ и студентами при выполнении дипломных, курсовых и лабораторных работ.

Апробация работы: Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Республиканской научно-технической конференции "Теплофизические свойства веществ" (Баку, 1992г.); 24 Международной конференции "Теплофизические свойства веществ" (США, Аризона, 1993г.); Республиканской научно-практической конференции "Теплофизические свойства жидкостей и газов" (Душанбе, 1993г.); конференциях профессорско-преподавательского состава Душанбинского педагогического университета им. К. Джураева (Душанбе, 1991-1993г.) и Технологического университета Таджикистана (Душанбе, 1994г.), 2,4 Международных теплофизических шко-

лах (Тамбов, 1995, 2001г.), 14-Европейской конференции "Теплофизические свойства веществ" (Франция, Лион, 1996г.), 23-Международной конференции "Теплопроводности материалов" (США, Оак Ридж, 1995г.), 25 Международной конференции "Теплопроводности материалов" и 13-Международной конференции "Коэффициент теплоотдачи" (США, Питсбург, 1997г.), 26-Международной конференции "Теплопроводности материалов" и 14-Международной конференции "Коэффициент теплоотдачи" (Кембридж, Массачусетс, 2001г.), 10-ой Российской конференции "Теплофизические свойства веществ" (Казань, 2002г.), Международной конференции "Физико-химический анализ жидкофазных систем" (Саратов, 2003г.), Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», (Махачкала, 2004, 2005 г.); Международной конференции «7-АМК по ТСВ» (Китай, Хейфей, 2004г.).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 11 статей, 11 тезисов докладов и две методические разработки.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы из 185 наименований и приложения.

Диссертация изложена на 158 страницах компьютерного набора, включая 53 рисунка и 40 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приводятся описание и схемы экспериментальных установок для исследования теплопроводности растворов при высоких параметрах состояния, а также оценка погрешности экспериментальных данных и методики проведения эксперимента.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных установок для измерения плотности водных растворов гидразина и фенилгидразина в широком интервале температур и давления.

В третьей главе приводятся результаты экспериментального определения, обобщения теплопроводности и плотности водных растворов гидразина и фенилгидразина в зависимости от температуры и давления.

В заключении сформулированы основные выводы диссертации.

В приложении приведена оценка погрешности измерений плотности и основные таблицы РСД по теплопроводности и плотности водных растворов гидразина и фенилгидразина в широком интервале температур и давления; таблицы сравнения вычисленных значений теплопроводности и плотности водных растворов гидразина и фенилгидразина с экспериментальными данными при различной температуре и давлении, таблицы вычисленных значений теплофизических свойств (теплопроводность и плотность) неисследованных водных растворов гидразина и фенилгидразина в интервале температур 293-556К и давления (0,101-98,1) МПа; документы, подтверждающие внедрение результатов работы.

1. Автоматизированный теплофизический комплекс

Для измерения теплопроводности растворов при высоких температурах и давлении использовали автоматизированный теплофизический комплекс (рис.1.), который состоит из цилиндрического бикалориметра, термостабилизирующей системы, электроизмерительных приборов, системы заполнения, грузопоршневого манометра МП-2500 класса точности 0,05, устройства сопряжения с объектом, теристорного регулятора напряжения (ТРН) и компьютера (ПК).

Цилиндрический бикалориметр состоит из двух коаксиально расположенных медных цилиндров, наружный и внутренний диаметр внешнего цилиндра соответственно 110 и 17,68 мм; наружный диаметр внутреннего цилиндра 17,0 мм; длина измерительного цилиндра 170 мм, компенсационного 50 мм. Зазор между цилиндрами заполняется исследуемым раствором. Толщина исследуемого слоя составляет 0,68 мм.

Внутренний цилиндр (ядро бикалориметра) состоит из измерительного и компенсационного цилиндров, позволяющих ликвидировать передачу тепла через верхний конец измерительного цилиндра.

Для измерения разности температур на границах исследуемого слоя вещества, а также температуры опыта применяется дифференциальная хромель-алюмелевая термопара диаметром 0,15 мм.

Прижимной сосуд высокого давления был изготовлен из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т. Коммуникации основных узлов установки производились стальными трубками высокого давления с внешним и внутренним диаметром 6 и 3 мм. В прижимном сосуде в качестве разделителя использован полиэтиленовый мешочек. В опытах давление создавалось и измерялось грузопоршневым манометром типа МП-2500.

Для проверки правильности постановки экспериментов контрольные измерения были проведены с атмосферным воздухом и толуолом. Теплопроводность воздуха при атмосферном давлении измерялась в интервале температуры от 293 до 573 К. Измерение проводилось в разное время и при различной толщине в интервале температуры 290-544 К и давления 0,101-49,1 МПа. Полученные данные по теплопроводности воздуха и жидкого толуола в пределах погрешности соответствуют надежным литературным данным.

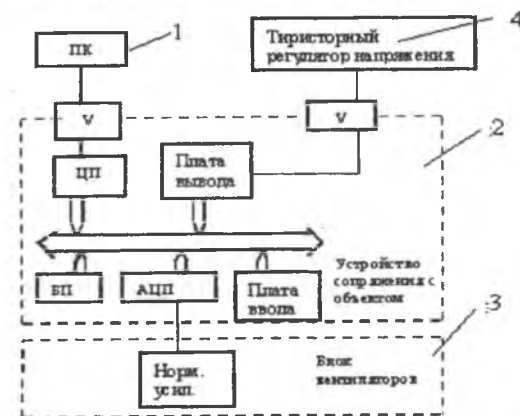


Рис.1. Блок схемы автоматизированного теплофизического комплекса.

2. Экспериментальная установка для измерения плотности растворов

Для измерения плотности исследуемых объектов в зависимости от температуры и давления использована экспериментальная установка по методу гидростатического взвешивания. Выбор метода исследования обусловлен тем, что он дает возможность определить плотность веществ в жидком и газообразном состояниях.

Температура исследуемых растворов в опытах измерялась с помощью двух термометров сопротивления типа ПТС-10, изготовленных и калиброванных во ВНИИФТРИ, с применением потенциометрической установки У309.

Во всех использованных ранее экспериментальных установках, выполненных по методу гидростатического взвешивания, датчик подвесной системы находился внутри измерительного прибора и имел непосредственно соприкосновение с исследуемыми раствора-

ми. Это, с одной стороны, приводило к загрязнению исследуемого раствора из-за покрытия проволоки датчика различными лаками и, с другой стороны, ограничивало диапазон давления, при которых можно было проводить измерения, т.к. электровыводы, в основном, уплотнялись фторопластом, выдерживающим давление до 60 МПа. Все эти трудности были преодолены вынесением датчика подвесной системы из измерительного прибора наружу.

После установления стационарного теплового режима и создания требуемого давления проводилось измерение плотности. Общая относительная погрешность измерения плотности при доверительной вероятности $\alpha=0,95$ составляет 0,1%.

3. Определение, обобщение теплопроводности и плотности исследуемых растворов в зависимости от температуры и давления.

Теплопроводность и плотность водных растворов (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90) % мол. гидразина и фенилгидразина исследованы в интервале температуры (293-553) К и давления (0,101-98,1) МПа.

Для исследования использованы гидразин и фенилгидразин марки "ЧДА". Степень чистоты контролировали измерением показателя преломления при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Контроль чистоты исследуемых объектов также проводился методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на приборе "Цвет-104". Измерение теплопроводности проводилось по изотермам. При измерениях теплопроводности шаг температуры составляет 20-40 К, а шаг давления 4,91-9,81 МПа. Теплопроводность водных растворов гидразина и фенилгидразина с повышением температуры соответственно до температуры 413 К и 473 К увеличивается, а затем уменьшается.

Таким образом, с ростом температуры наблюдается аномальное изменение теплопроводности водных растворов гидразина и фенилгидразина, которое можно объяснить на основе теории теплопроводности чистой воды. Предполагается, что особый механизм переноса тепла, присущий воде, возникает в том случае, когда молекулы способны образовывать водородные связи. Наличие водородных связей сказывается на теплопроводности по двум причинам: они способствуют образованию цепочек в направлении температурного градиента и создают дополнительный перенос тепла вдоль цепочки за счет обрыва связи на одном конце и восстановления его на дру-

гом. Известно, что водородные связи в жидкости зависят от температуры и с повышением температуры они уменьшаются, а число оборванных связей увеличивается. При наличии температурного градиента связи должны рваться при более высокой температуре, забирая тепло, и восстанавливаться при более низкой, отдавая его. Поскольку при этом все время образуются изменяющиеся цепи молекул, ориентированные в направлении теплового потока, то вдоль цепи передается энергия водородной связи. Пальмер высказывает предположение, что этим связеобразованием может быть объяснена не только высокая теплопроводность гидроксидных соединений, но и положительный температурный коэффициент теплопроводности воды.

Установлено, что теплопроводность водных растворов гидразина и фенилгидразина с ростом концентрации растворенного вещества уменьшается. Убывание теплопроводности раствора в зависимости от концентрации растворителя можно объяснить на основании представлений Пальмера и Эйкена об особой роли водородных связей в теплопроводности воды.

С повышением давления теплопроводность исследуемых объектов увеличивается. Под влиянием внешнего давления молекулы жидкостей приближаются друг к другу, что облегчает переход тепла от одного изотермического слоя к другому, поэтому с повышением давления теплопроводность водных растворов гидразина и фенилгидразина увеличивается. С увеличением температуры расстояние между молекулами жидкости растёт и переход тепла от одного изотермического слоя к другому ухудшается.

Надо отметить, что с ростом температуры влияние давления на теплопроводность растворов увеличивается. Например, при температуре 293 К увеличение давления до 49,1 МПа приводит к увеличению теплопроводности гидразингидрата на 32,7%, то при температуре 520 К это изменение составляет 36,9%.

С ростом давления влияние температуры на теплопроводность растворов уменьшается. Например, если с увеличением температуры от 293 до 520 К уменьшается теплопроводность гидразингидрата при давлении 0,101 МПа на 8,4%, то это изменение при давлении 49,1 МПа составляет 5,8%.

Измерение плотности проводилось по изотермам с шагом температуры 25 К и давлении 2,45-4,9 МПа. Установлено, что с повышением температуры плотность водных растворов гидразина и фенилгидразина уменьшается по линейному закону, а с ростом давления увеличивается.

В справочнике "Химия гидразина" приводятся результаты экспериментального исследования плотности чистого гидразина при атмосферном давлении (Л.Одрит и Б.Огга).

Результаты нашего исследования по плотности гидразина с точностью 0,12% совпадают со справочными данными.

Плотность водных растворов гидразина с увеличением процентного содержания воды увеличивается. Изотермы плотности водных растворов гидразина имеют точки максимума. Интересно отметить, что эти точки при всех температурах соответствуют одной и той же концентрации воды (50%) мол.

Максимальная плотность соответствует смесям, у которых мольное соотношение гидразина и воды близко к единице (т.е. гидразингидрату). Анализ свойств системы гидразин-вода показывает, что эта система существенно отличается от идеальной по зависимости плотности от состава смеси. Это обусловлено несколькими причинами, а именно: образованием водородных связей, электростатическим взаимодействием между полярными молекулами воды и гидразина и ассоциированием этих молекул. При смешении гидразина и воды при всех концентрациях происходит сжатие раствора. Максимальное сжатие имеет место при концентрации $X \approx 0,5$.

Надо отметить, что с ростом температуры влияние давления на плотность водных растворов гидразина и фенилгидразина увеличивается.

Например, если при температуре 293 К и давлении 98,1 МПа плотность гидразингидрата увеличивается на 9,6%, то при температуре 553 К увеличивается на 20,5%.

С ростом давления влияние температуры на плотность растворов уменьшается. Например, если при давлении 4,91 МПа и повышении температуры от 293 до 553 К уменьшается плотность гидразингидрата на 21,7%, то при давлении 98,1 МПа это изменение доходит до 18,1%.

При обобщении и обработке экспериментальных данных водных растворов гидразина и фенилгидразина получены уравнения:

для водных растворов гидразина:

$$\lambda = [2,13 \left(\frac{T}{T_1}\right)^2 - 4,34 \left(\frac{T}{T_1}\right) + 3,22](-3,91 \cdot 10^{-5} n_{H_2O}^2 + 5,41 \cdot 10^{-3} n_{H_2O} + 0,404), \text{ Вт/(м К)} \quad (1)$$

для водных растворов фенилгидразина:

$$\lambda = [2,13 \left(\frac{T}{T_1}\right)^2 - 4,34 \left(\frac{T}{T_1}\right) + 3,22] \left[43,165 \left(\frac{1}{n_{H_2O}}\right)^2 - \right.$$

$$\left. - 7,378 \left(\frac{1}{n_{H_2O}}\right) + 0,558 \right], \text{ Вт/(м К)} \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) устанавливают взаимосвязь теплопроводности водных растворов гидразина и фенилгидразина с температурой и мольной концентрацией воды. С помощью уравнений (1) и (2) можно вычислить теплопроводность неисследованных водных растворов гидразина и фенилгидразина в зависимости от температуры при атмосферном давлении, для этого необходимо знать значения мольной концентрации воды.

Проверка уравнений (1) и (2) для водных растворов гидразина и фенилгидразина показала, что они, в основном, с погрешностью до 2,5% описывают экспериментальные данные, а для отдельных точек с погрешностью до 5%.

С целью получения обобщенного расчетного уравнения по теплопроводности водных растворов гидразина и фенилгидразина в зависимости от температуры и давления использовали теорию термодинамического подобия в следующем виде:

$$\frac{\lambda_{PT}}{\lambda_{P_1T_1}} = f\left(\frac{P/T}{P_1/T_1}\right), \quad (3)$$

где $\lambda_{P,T}$ – теплопроводность при давлении P и температуре T; λ_{P_1,T_1} – теплопроводность при давлении P_1 и температуре T_1 ; $P_1 = 0,101$ МПа, $T_1 = 293$ К.

Обработка экспериментальных данных показала, что при использовании зависимости (3) все экспериментальные точки ложатся вокруг отдельных изобар.

Далее экспериментальные данные обрабатывались в виде следующей функциональной зависимости:

$$\frac{(\lambda_{PT}/\lambda_{P_1T_1})}{(\lambda_{PT}/\lambda_{P_1T_1})_1} = f\left\{\frac{[(P/T)/(P_1/T_1)]}{[(P/T)/(P_1/T_1)]_1}\right\}, \quad (4)$$

где $[(P/T)/(P_1/T_1)]_1$ - значения $[(P/T)/(P_1/T_1)]$ при $(\lambda_{PT}/\lambda_{P_1T_1})_1 = 1$.

Выполнимость функциональной зависимости (4) для исследуемых объектов показана на рис.2. Как видно, все экспериментальные точки хорошо ложатся вдоль общей кривой.

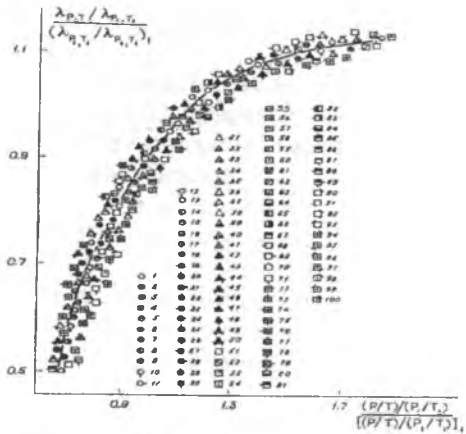


Рис.2. Зависимость $\frac{\lambda_{p,T}/\lambda_{n,T}}{(\lambda_{p,T}/\lambda_{n,T})_1}$ от $\frac{(P/T)/(P_1/T_1)}{[(P/T)/(P_1/T_1)]_1}$ для водных растворов гидразина и фенилгидразина:

(1-5)-N₂H₄; (6-10)-(90% N₂H₄ + 10% H₂O); (11-15)-(80%N₂H₄ + 20%H₂O); (16-20)-(70% N₂H₄ + 30%H₂O); (21-25)-(60% N₂H₄ + 40%H₂O); (26-30)-(50% N₂H₄+50%H₂O); (31-35)-(40% N₂H₄ ++60%H₂O); (36-40)-(30% N₂H₄+70%H₂O); (41-46)-(20% N₂H₄ + 80%H₂O); (47-50)-(10% N₂H₄ + 90% H₂O); (51-55) - C₆H₈N₂; (56-60)-(90%С₆Н₈Н₂+ +10%Н₂О); (61-65)- (80%С₆Н₈Н₂+20%Н₂О); (66-70)-(70% С₆Н₈Н₂ + 30%Н₂О); (71-75)-(60% С₆Н₈Н₂ + 40%Н₂О); (76-80)-(50% С₆Н₈Н₂ +30% Н₂О); (81-85)-(40% С₆Н₈Н₂ + 60%Н₂О); (86-90) -(30% С₆Н₈Н₂ + 70%Н₂О); (91-95)-(20% С₆Н₈Н₂ + 80% Н₂О); (96-100)-(10% С₆Н₈Н₂ + 90%Н₂О) мол.

Уравнение для этой кривой имеет вид:

$$\left(\frac{\lambda_{p,T}}{\lambda_{n,T}}\right) \left(\frac{\lambda_{p,T}}{\lambda_{n,T}}\right)_1 = \left\{ -3,65 \cdot 10^{-9} \left[\frac{P}{T(6,02 \cdot 10^{-16} P^2 + 1,24 \cdot 10^{-7} P + 0,128)} \right]^2 + 1,31 \cdot 10^{-4} \left[\frac{P}{T(6,02 \cdot 10^{-16} P^2 + 1,24 \cdot 10^{-7} P + 0,128)} \right] - 0,127 \right\} \quad (5)$$

С помощью уравнения (5) можно вычислить теплопроводность водных растворов гидразина и фенилгидразина в зависимости от температуры и давления, если известны значения $\lambda_{n,T}$ и $[(P/T)/(P_1/T_1)]_1$.

Анализ показал, что значение $\lambda_{p,T}$ является функцией мольной концентрации $n_{N_2H_4}$ и $n_{C_6H_8N_2}$ и описывается уравнениями:

для водных растворов гидразина:

$$\lambda_{p,T} = -4,06 \cdot 10^{-5} n_{N_2H_4}^2 + 2,7 \cdot 10^{-3} n_{N_2H_4} + 0,554 \quad (6)$$

для водных растворов фенилгидразина:

$$\lambda_{p,T} = -8,98 \cdot 10^{-7} n_{C_6H_8N_2}^2 - 2,52 \cdot 10^{-3} n_{C_6H_8N_2} + 0,509 \quad (7)$$

Анализ показал, что значения $[(P/T)/(P_1/T_1)]_1$ является функцией давлений.

$$[(P/T)/(P_1/T_1)]_1 = 6,02 \cdot 10^{-16} P^2 + 1,24 \cdot 10^{-7} P + 0,128 \quad (8)$$

Из уравнений (5) и (8) для расчета теплопроводности водных растворов гидразина и фенилгидразина в зависимости от температуры и давления получены:

для водных растворов гидразина:

$$\lambda_{p,T} = \left\{ -3,65 \cdot 10^{-9} \left[\frac{P}{T(6,02 \cdot 10^{-16} P^2 + 1,24 \cdot 10^{-7} P + 0,128)} \right]^2 + 1,31 \cdot 10^{-4} \left[\frac{P}{T(6,02 \cdot 10^{-16} P^2 + 1,24 \cdot 10^{-7} P + 0,128)} \right] - 0,127 \right\} T(6,02 \cdot 10^{-16} P^2 + 1,24 \cdot 10^{-7} P + 0,128) \times (6,52 \cdot 10^{-9} P + 0,823)(6,67 \cdot 10^{-5} n_{H_2O}^2 - 6,35 \cdot 10^{-3} n_{H_2O} + 1,375) - 4,06 \cdot 10^{-5} n_{N_2H_4}^2 + 2,7 \cdot 10^{-3} n_{N_2H_4} + 0,554, \text{ Вт/ (м К)} \quad (9)$$

для водных растворов фенилгидразина:

$$\lambda_{p,T} = \left\{ -2,17 \cdot 10^{-9} \left[\frac{P}{T(6,66 \cdot 10^{-16} P^2 + 9,68 \cdot 10^{-9} P + 0,166)} \right]^2 - 7,92 \cdot 10^5 \left[\frac{P}{T(6,66 \cdot 10^{-16} P^2 + 9,68 \cdot 10^{-9} P + 0,166)} \right] + 0,269 \right\} (6,66 \cdot 10^{-16} P^2 + 9,68 \cdot 10^{-9} P + 0,166)(2,55 \cdot 10^{-9} P + 0,895)(-8,59 \cdot 10^{-5} n_{H_2O}^2 - 6,76 \cdot 10^{-3} n_{H_2O} + 1,317)(8,98 \cdot 10^{-7} n_{C_6H_8N_2}^2 - 2,52 \cdot 10^{-3} n_{C_6H_8N_2} + 0,509), \text{ Вт/ (м К)} \quad (10)$$

С помощью уравнений (9) и (10) можно вычислить теплопроводность экспериментально неисследованных водных растворов гидразина и фенилгидразина в зависимости от температуры и давления с погрешностью до 8%, для этого необходимо знать только мольную концентрацию воды n_{H_2O} , гидразина $n_{N_2H_4}$ и фенилгидразина $n_{C_6H_8N_2}$.

Для расчета плотности исследуемых объектов в зависимости от температуры и давления получили следующие уравнения:

для водных растворов гидразина:

$$\rho_{p,T} = \left\{ -1,34 \cdot 10^{-10} \left[\frac{P}{T(2,99 \cdot 10^{-8} P + 0,16)(1,45 \cdot 10^{-5} n_{H_2O}^2 - 3,11 \cdot 10^{-3} n_{H_2O} + 2,028)} \right]^2 + 1,847 \cdot 10^5 \left[\frac{P}{T(2,99 \cdot 10^{-8} P + 0,16)(1,45 \cdot 10^{-5} n_{H_2O}^2 - 3,11 \cdot 10^{-3} n_{H_2O} + 2,028)} \right] + 0,488 \right\} \times$$

$$\times \sqrt{-31,39n_{N_2H_4}^2 + 3338,5n_{N_2H_4} + 1,02 \cdot 10^6}, \text{ кг/м}^3 \quad (11)$$

для водных растворов фенилгидразина:

$$\rho_{PT} = \{-1,34 \cdot 10^{-10} \left[\frac{P}{T(2,99 \cdot 10^{-8} P + 0,16)(1,45 \cdot 10^{-5} n_{H_2O}^2 - 3,11 \cdot 10^{-3} n_{H_2O} + 2,028)} \right]^2 + 1,847 \cdot 10^{-5} \left[\frac{P}{T(2,99 \cdot 10^{-8} P + 0,16)(1,45 \cdot 10^{-5} n_{H_2O}^2 - 3,11 \cdot 10^{-3} n_{H_2O} + 2,028)} \right] + 0,488\} \times (3,03 \cdot 10^{-3} n_{C_6H_5N_2}^2 + 0,647 n_{C_6H_5N_2} + 1035), \text{ кг/м}^3 \quad (12)$$

Проверка уравнений (11) и (12) показала, что с точностью до 3% можно вычислить значение плотности исследуемых объектов в широком интервале температуры и давления ($T = 293\text{--}552 \text{ К}$, $P = 4,91\text{--}98,1 \text{ МПа}$).

Для установления взаимосвязи теплопроводности и плотности водных растворов гидразина и фенилгидразина при различной температуре и давлении нами получен ряд эмпирических уравнений, которые подробно представлены в диссертации.

Для расчета плотности водных растворов гидразина и фенилгидразина в зависимости от температуры при атмосферном давлении получили следующие аппроксимационные зависимости:

для водных растворов гидразина:

$$\rho = \left[1,354 - 0,36 \left(\frac{T}{T_1} \right) \right] \sqrt{(-22,099 n_{H_2O}^2 + 1933,3 n_{H_2O} + 9,918 \cdot 10^3)} \quad (13)$$

для водных растворов фенилгидразина:

$$\rho = \left[1,354 - 0,36 \left(\frac{T}{T_1} \right) \right] \sqrt{(-2,18 \cdot 10^{-3} n_{H_2O}^2 - 0,66 n_{H_2O} + 1070,9)} \quad (14)$$

По уравнениям (13) и (14), зная молярную концентрацию воды n_{H_2O} , можно вычислить плотность экспериментально неисследованных водных растворов гидразина и фенилгидразина с точностью до 3% в зависимости от температуры при атмосферном давлении.

При обобщении экспериментальных данных по плотности получены уравнения состояния исследуемых объектов в виде:

$$P = \sum_{i=0}^2 a_i T^i \rho^2 + \sum_{i=0}^2 b_i T^i \rho^3 \quad (15)$$

Значения коэффициентов a_i и b_i для исследуемых объектов в широком интервале температуры и давления приводятся в диссертации.

Для расчета теплопроводности водных растворов гидразина и фенилгидразина использована модель структуры с взаимопроникающими компонентами, разработанная проф. Г.Н.Дульневым и его учениками. Формула для расчета теплопроводности структур с взаимопроникающими компонентами получена на основе анализа процесса переноса тепла в элементарной ячейке и имеет следующий вид:

$$\lambda = \lambda_1 [C^2 + \nu(1-C)^2 + 2\nu C(1-C)(\nu C + 1 - C)^{-1}], \quad (16)$$

где λ_1, λ_2 – теплопроводность компонентов; C – геометрический параметр модели, связанный с объемной концентрацией второго компонента зависимостью:

$$m_2 = 2C^3 - 3C^2 + 1 \quad (17)$$

По предложенному методу с достаточной точностью можно вычислить теплопроводность растворов, не проводя длительные трудоемкие экспериментальные измерения. По вышеизложенному методу нами был выполнен расчет теплопроводности гидразина и фенилгидразина в зависимости от молярной концентрации воды, который используется в НПО ГИПХ (г.Санкт Петербург) в качестве справочных данных. Термодинамические свойства водных растворов гидразина и фенилгидразина рассчитаны следующими функциональными зависимостями:

- разность энтальпия:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{T_0}^T C_p dT \quad (18)$$

- разность энтропия:

$$\Delta S = \Delta S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (19)$$

- удельная энергия Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (20)$$

- удельная энергия Гельмгольца:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (21)$$

- внутренняя энергия:

$$\Delta U = \Delta H - \frac{P}{\rho} \quad (22)$$

Результаты расчета по функциональным зависимостям приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Вычисленные значения термодинамических свойств системы (60% N_2H_4 + 40% H_2O) в зависимости от температуры и давления

| T, К | ΔH , Дж/кг | ΔS , Дж/кгК | ΔG , Дж/кг | ΔF , Дж/кг | ΔU , Дж/кг |
|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| P=0,101 МПа | | | | | |
| 313 | 7620 | 233,05 | -65324,7 | -65420,2 | 7524,4 |
| 333 | 141240 | 451,97 | -9266,1 | -9364,1 | 141141,9 |
| 373 | 282480 | 854,50 | -36248,5 | -36348,5 | 282380 |
| 473 | 635580 | 1691,35 | -164428,6 | - | - |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------|--------|---------|-----------|-----------|----------|
| P=4,91 МПа | | | | | |
| 313 | 70220 | 231,73 | -2311,5 | -7019,1 | 65512,4 |
| 333 | 140440 | 449,41 | -9380,0 | -13989,8 | 135663,7 |
| 373 | 280880 | 849,66 | -36043,0 | -36043,2 | 275970,0 |
| 473 | 631980 | 1681,8 | -163497,2 | -163511,4 | 626689,1 |
| P=9,81 МПа | | | | | |
| 313 | 70000 | 231 | -2303,0 | -11744,8 | 60558,2 |
| 333 | 140000 | 448 | -9184,0 | -18754,7 | 130429,3 |
| 373 | 280000 | 847 | -35931,0 | -467333,1 | 270190 |
| 473 | 630000 | 1676,5 | -16298,5 | -173567 | 619417,1 |
| P=29,43 МПа | | | | | |
| 313 | 69300 | 228,69 | -2279,9 | -29911,8 | 41588,1 |
| 333 | 138600 | 443,52 | -8759,2 | -9092,2 | 138600,0 |
| 473 | 623700 | 1659,74 | -161357,0 | -192336,0 | 592721,0 |
| P=49,1 МПа | | | | | |
| 313 | 68600 | 226,38 | -2256,9 | -47719,8 | 23137,1 |
| 333 | 137200 | 439,04 | -9001,7 | -54845,3 | 91355 |
| 373 | 274400 | 830,06 | -68390,0 | -8242,9 | 227188,5 |
| 473 | 617400 | 1642,9 | -159691,7 | -210414,8 | 566676,9 |

ВЫВОДЫ

1. Изучен комплекс теплофизических и термодинамических свойств азеотропных, термотропных, неоднородных, химически агрессивных сред и водных растворов гидразина и фенилгидразина приводящих к прогнозированию теплофизических свойств системы на основе их молекулярных структур.
2. Собраны экспериментальные установки для измерения плотности и теплопроводности водных растворов гидразина, фенилгидразина при высоких параметрах состояния.
3. Предложен автоматический метод измерения теплопроводности растворов в зависимости от температуры и давления.
4. Впервые получены экспериментальные данные по теплопроводности, плотности водных растворов гидразина и фенилгидразина

при температуре ($T = 293-553$ К), и давлении ($P = 0,101 - 98,1$ МПа).

5. Показано, что теплопроводность и плотность исследуемых веществ в жидком состоянии при заданной температуре увеличивается с ростом давления и уменьшается с ростом температуры при постоянном давлении; с ростом температуры влияние давления на плотность и теплопроводность исследуемых объектов увеличивается, а с повышением давления влияние температуры на ρ и λ уменьшается.
6. Установлено anomальное изменение теплопроводности водных растворов гидразина и фенилгидразина с ростом температуры, и anomальное изменение плотности водных растворов гидразина с ростом мольной концентрации воды.
7. При обработке и обобщении экспериментальных данных получены аппроксимационные выражения, устанавливающие зависимость теплопроводности водных растворов гидразина, фенилгидразина от температуры, давления и мольной концентрации воды.
8. Получены уравнения состояния для исследуемых растворов. Рассчитаны термические и калорические свойства растворов в широком интервале температуры и давления.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Сафаров М.М., Зарипова М.А., Доброхотов С.Б. Автоматизированный теплофизический комплекс для измерения теплопроводности жидкостей при высоких параметрах состояния // Метрология. - 1994. - №8. - С.13-19.
2. Сафаров М.М., Зарипова М.А., Юсупов Ш.Т., Раджабов Ф.С., Волков Д.П., Давлатова В.С. Методические разработки к практическим занятиям и индивидуальным работам по курсу «Теплотехника» и «Основы теплофизики» // Технологический университет Таджикистана. - Душанбе, 1996. -65 с.
3. Сафаров М.М., Юсупов Ш.Т., Зарипова М.А., Тагоев С.А. Теплофизические свойства растительных масел: Справочник. - Душанбе, 2002. -80 с.

4. Сафаров М.М., Зарипова М.А. Теплопроводность и плотность водных растворов гидразина при высоких параметрах состояния // Теплофизические свойства веществ: Тез. докл. Республ. научно-технической конференции. –Баку, 1992. –С.48.
5. Сафаров М.М. Зарипова М.А. Экспериментальное исследование теплопроводности гидразингидрата при высоких параметрах состояния // Измерительная техника. -1993. -№ 2. -С.48-49.
6. Zariyova M.A., Safarov M.M., Madjidov H. Thermo physical qualities of some electrolytes // 22-th International thermal conductivity conference. Abstract. -USA. Arizona's, 1993. -p.128.
7. Сафаров М.М., Зарипова М.А. Взаимосвязь теплопроводности и плотности водных растворов фенилгидразина при различных температурах и давлении // Теплофизика высоких температур: 1996. --Т.34. -№ 2. -С.328-331.
8. Сафаров М.М., Зарипова М.А. Теплофизические свойства водных растворов гидразина // Метрология. -1996. -С. 31-35.
9. Сафаров М.М., Зарипова М.А., Тургунбоев М.Т., Раджабов Ф.С. Теплофизические свойства жидких бинарных растворов системы воды и гидразина // Вторая Международная теплофизическая школа. -Тамбов, 1995. -С.181-185.
10. Safarov M.M., Zariyova M.A., Rajabov F.S., Davlatova V.S. Thermophysical Feature of water Mixtures up with Hydrazine under various Temperatures and Pressures // 14th-European Conference on Thermophysical Properties, Lyon, France. Sept. 16-19, 1996. -p.464.
11. Safarov M.M. , Zariyova M.A., Turgunboev M.T. , Rajabov F.S., Davlatova V.S Heat conductivity of organic liquids containing oxygen and Water Mixtures of Hydrazine in Wide Parameter of state // 23-Thermal conductivity. Oak Ridge, USA, 1995. -p.126.
12. Safarov M.M. ,Zariyova M.A. Experimental plant for measuring the temperature-conductivity of dry substances // Pittsburgh PA, USA. 26 - 29 October 1997. -p.620.
13. Safarov M.M., Zariyova M.A., Rajabov F.S., Davlatova V.S. Thermophysical properties of hydrazine substituted aqueous solutions under various temperatures and pressure // 14 ECTP, Proceedings.-Lyon, Paris, 1997. -pp.1141-1146.
14. Safarov M.M., Zariyova M.A., Rajabov F.S., Davlatova V.S. Thermophysical properties of hydrazine substituted aqueous solutions un-

- der various temperatures and pressure // High Temperature, High Pressure. V.31., 1999. -pp.37-42.
15. Пулатов А.П., Сафаров М.М., Зарипова М.А. Об одном методе расчета термодинамических свойств водных растворов фенилгидразина // ИФЖ. -Минск, 1999. -Т.72. -№2. -С.386-387.
16. Зарипова М.А., Сафаров М.М., Тургунбоев М.Т. Теплопроводность гидразинзамещенных водных растворов в зависимости от температуры и давления // Материалы научно-прак. конф., посвященной 10-летию независимости Республики Таджикистан. -Душанбе, 2001. -С.34-35.
17. Safarov M.M., Zariyova M.A., Turgunboev M.T., Kobuliev Z.V. Thermal conductivity of hydrazine sub method water systems in the temperature on atmospheric pressures // 26th International Thermal Conductivity Conference, 14th International Thermal Expansion Conference. Cambridge, Massachusetts, USA. 6-8 August, 2001. -p.80.
18. Сафаров М.М., Зарипова М.А., Косимов У.У. Уравнение состояния двухкомпонентных водных растворов // Тезисы докладов 10 Российской конференции по теплофизическим свойствам.-Казань, 2002.- С.6-7.
19. Сафаров М.М., Косимов У.У., Зарипова М.А., Давлатов А.Х., Тургунбоев М.Т., Сайдуллоева М.С. Экспериментальное исследование плотности, тепло- и температуропроводности и теплоемкости двухкомпонентных водных растворов в зависимости от температуры и давления // Международная конференция “Физико-химический анализ жидкофазных систем”, Саратов, 30 июня - 4 июля 2003 г. –Саратов, 2003.- С.59.
20. Сафаров М.М., Тагоев С.А., Зарипова М.А., Курбонов Ф.Б., Юсупов Ш.Т., Караматуллоев У., Косимов У.У., Фатхуллаев Т.Ф. О механизме передачи тепла в двухкомпонентных водных и неводных растворах // 11-Международная конференция. Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. -Иваново, 2004. -С.293-294.
21. Сафаров М.М., Гусейнов К.Д., Зарипова М.А., Юсупов Ш.Т., Тагоев С.А., Курбонов Ф.Б., Кобулиев З.В., Косимов У.У. Теплофизические свойства некоторых растворителей в зависимости от температуры и давления, включая критическую область //

- Сб.трудов Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 21-25 сентября 2004 г. – Махачкала, 2004. - С.195-198.
22. Safarov M.M., Zaripova M.A., Usupov Sh.T., Kurbonov F.B., Kosimov U.U., Saidulloeva M.S., Karamatulloev U. P-p-T-x dependence of the binary solutionons // 7-ATPC, Hefei, Anhui, China, 2004. - p.13.
23. Зарипова М.А., Бадалов А.Б., Кобулиев З.В. Термодинамические свойства гидразинзамещенных водных растворов // Материалы XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Санкт-Петербург, 4-7-октября 2005 г. - Спб, 2005. -Т.1.- С.152-153.
24. Зарипова М.А., Тагоев С.А., Бадалов А.Б., Кобулиев З.В., Юсупов Ш.Т., Сафаров М.М., Гусейнов К.Д. Влияние растворителей на поведение плотности азотсодержащих органических жидкостей и растительных масел // Сборник трудов Международной конференции, посвященной 70-летию член-корреспондента РАН. И.К. Камилова. Махачкала, 21-24 ноября 2005 г. – Махачкала, 2005. -С.135-138.

Разрешено в печать 12 июля 2006 г.
Бумага офсетная. Формат 60x84^{1/16}
Объем 1,5 усл. печ. лист. Тираж – 100 экз.
Дата заказа 17.07.06. №59. Цена договорная.
Отпечатано в типографии ООО “ЭР-граф”