РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ГЕОТЕРМИИ ДАГЕСТАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН (ИПГ ДНЦ РАН)

УДК 536.763:536.764:544.344.2

№ 1201360105

Инв №

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИПГ ДНЦ РАН

_____Д.К. Джавадов

«____» _____ 2018г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Исследование теплофизических свойств водных растворов органических и неорганических веществ и горных пород при высоких параметрах состояния

(промежуточный отчет 2017г.)

Зам. директора
по научной работе О.М. Рамазанов

Руководитель темы И.М. Абдулагатов

Махачкала 2018

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы доктор технических наук, заведующий лабораторией	Абдулагатов И. М.

Исполнители темы:

Ведущий научный сотрудник доктор технических наук	Дворянчиков В. И. (раздел 1)
Научный сотрудник	Магомедов М. М-Ш. (раздел 1)
Главный научный сотрудник доктор технических наук	Базаев А. Р. (раздел 2)
Ведущий научный сотрудник кандидат технических наук	Базаев Э. А. (раздел 2)
Старший научный сотрудник кандидат технических наук	Джаппаров Т. А. (раздел 2)
Научный сотрудник	Османова Б. К. (раздел 2)
Главный научный сотрудник доктор технических наук	Эмиров С. Н. (раздел 3)
Ведущий научный сотрудник кандидат технических наук	Рамазанова А. Э. (раздел 3)
Старший научный сотрудник кандидат физико-математических наук	Петрик Г. Г. (раздел 4)

Содержание

Реферат …… 4

Список сокращений…… 5

Раздел 1. Исследования термодинамических свойств бинарных водно-солевых систем как основных компонентов геотермальных флюидов…… 6

Раздел 2. Экспериментальное исследование фазовых превращений и критических свойств растворов (рабочих веществ), состоящих из низкокипящих и высококипящих жидкостей, с целью получения оптимальных данных по термодинамическим свойствам для расчета циклов энергоустановок…… 13

Раздел 3. Экспериментальные и теоретические исследования транспортных и термодинамических свойств флюидонасыщенных горных пород при высоких температурах и давлениях…….. 19

Раздел 4. Моделирование теплофизических свойств рабочих агентов Энерговырабатывающих систем…….. 25

Заключение……. 44

Публикации ……. 45

Реферат

Отчет состоит из 48 страниц, 12 рисунков, 6 таблиц, 4 монографий и 51 публикаций.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СУХИХ И ФЛЮИДОНАСЫЩЕННЫХ ПОРОД ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИРОДНЫХ И ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ФДЮИДОВ, ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ, ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СОЛЕЙ И ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ, КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ, КРИТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ, УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РАБОЧИХ АГЕНТОВ ЭНЕРГОВЫРАБАТЫВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ, МОДЕЛИРОАВНИЕ ГЕТЕРМАЛЬНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ.

Объектом исследования являются геотермальные системы –сухие и флюидонасыщенные горные породы, многокомпонентные геотермальные флюиды и водные растворы солей, углеводородные смеси, и другие рабочие агенты энерговырабатывающихся систем.

Цель работы – обеспечение растущих потребностей новых технологий производства геотермальной энергии достоверными данными о теплофизических свойствах рабочих агентов энерговырабатывающихся систем и моделирования геотермальных резервуаров; экспериментальное исследование фазового поведения (*PVTx* свойств) сложных многокомпонентных углеводородных систем при высоких температурах и давлениях, включая критическую и сверхкритическую области; экспериментальное исследование теплопроводности сухих и флюидонасыщенных горных пород при высоких температурах и давлениях; экспериментальное исследование плотности, теплоемкости и вязкости природных геотермальных флюидов и водных растворов солей (основных компонентов геотермальных флюидов); разработка надежных малопараметрических и физически обоснованных уравнений состояния и расчет термодинамических свойств рабочих агентов энерговырабатывающихся систем.

Получены новые высокоточные экспериментальные данные о *PVTx* зависимости тройной системы н-гексан–н-пропанол–вода состава 0.3333 мольных долей компонентов для 18 изохор в интервале от 25.16 до 616.92 кг/м^3, включая линию насыщения (p_s,T_s-зависимость) в однофазной (паровой, жидкой) и сверхкритической областях. Исследовано поведение фазовой диаграммы трехкомпонентной системы вблизт критической точки жидкость-газ. Экспериментально исследована изохорная теплоёмкость и $T - \rho$ зависимости водных растворов солей на линии сосуществования фаз. Экспериментально исследована также эффективная теплопроводность газо-, водо- и маслонасыщенного пористого песчаника при влиянии гидростатического давления до 400 МПа в области температур 273-523 К, черного угля в интервале температур от 275 К до 600 К. Для экспериментального исследования теплопроводности горных пород был применен один из вариантов абсолютного компенсационного метода плоских пластин в стационарном тепловом режиме.

Разработано физически обоснованное малопараметрическое уравнение состояние рабочих агентов энерговырабатывающих систем на основе молекулярной модели взаимодействующих точечных центров. Полученное уравнение состояние может быть рекомендовано для расчетов термодинамического поведения рабочих веществ используемых в энерговырабатывающих системах (бинарных геотермальных циклах, теплообменных оборудованиях, при расчетах и моделирования геотермальных систем (резервуаров).

Результаты исследований могут быть использованы при оптимизации геотермальных расчетов, моделировании подземных геотермальных резервуаров и позволяют повысить

эффективность технологий использования геотермальной энергетики.

Обозначения и сокращения:

f – текучесть, $Па^{-1} \cdot с^{-1}$;
η – динамическая вязкость, мкПа · с;
ФП – фазовое превращение;
T – температура, К;
p – давление, МПа;
ρ – плотность, кг/м^3;
ρ_m – молярная плотность, кмоль/м^3;
T_s – температура ФП, К;
p_s – давление на ФП, МПа;
ρ_s, – плотность ФП, кг/м^3;
$T_к$ – критическая температура, К;
$p_к$, – критическое давление, МПа;
$\rho_к$, – критическая плотность, кг/м^3;
x – концентрация, мольные доли (м.д.) н-гексана;
R – универсальная (молярная) газовая постоянная, Дж/кмольК;
$Z=p/\rho_m RT$ – фактор сжимаемости;
$\tau=T/T_к$ - приведенная температура;
$\omega=\rho/\rho_к$ - приведенная плотность.
λ – теплопроводность, Вт/м·К
C_V – изохорная теплоемкость, кДж/кг·К

Раздел 1. Исследования термодинамических свойств бинарных водно-солевых систем как основных компонентов геотермальных флюидов.

Реферат

Рост энергопотребления, ограниченность и удорожание ресурсов невозобновляемого топлива, обострение экологических проблем заставляют мировую экономику широко использовать альтернативные источники энергии. Эффективное использование энергии является важным показателем научно-технического уровня страны [1].

Достигнутые показатели развития нетрадиционной энергетики в мире и место в ней геотермальной энергетики указывает на то, что доля геотермальных источников достигает 60% выработки энергии на основе нетрадиционных источников энергии [2-5].

Отличительной особенностью геотермальной энергетики является её масштабность, возможность комплексного использования и доступность для добычи современными техническими средствами.

С учетом этого, также принимая во внимание значительные разведанные запасы термальных вод, геотермальную энергетику можно считать приоритетным направлением развития Российской энергетики среди возобновляемых источников энергии.

Важной проблемой геотермальной отрасли является повышение её конкурентоспособности по сравнению традиционными энергетическими отраслями. Для улучшения технико-экономических показателей геотермального производства необходимо как применение новейших технологий извлечения (например, использование горизонтальных скважин), использование и применение систем комбинированных с традиционными источниками энергии, так и разработка и исследование соответствующих моделей геотермальных систем с целью оптимизации их параметров. В связи с этим проблема оптимизации процессов извлечения, использования геотермальных ресурсов становится актуальной практической задачей на пути активного их вовлечения в энергетический баланс.

Задачи оптимизации имеют большое практическое значение, так как позволяют определить такие значения параметров систем, оптимизирующие тот или иной критерий эффективности. Однако при оценке сложной системы нельзя оценивать её эффективность только лишь на основе одного, даже очень важного критерия. При этом приходится учитывать требования технического, экономического, экологического и другого характера.

При решении оптимизационных задач необходимо учитывать факт температурной зависимости теплоёмкости и плотности, о чём свидетельствуют расчёты на основе данных экспериментального исследования, полученные для геотермальных флюидов различной минерализации на линии фазового равновесия [6].

В связи с этим нами исследована изохорная теплоёмкость водного раствора хлорида кальция, который является одним из составляющих геотермальной воды.

Аннотация. Экспериментально исследована изохорная теплоёмкость водных растворов хлорида кальция и хлорида магния вдоль линии фазового равновесия. Полученные результаты сравниваются с данными других авторов. В геотермальной энергетике, при решении оптимизационных задач эффективности, необходимо учитывать факт температурной зависимости теплоёмкости и плотности. Учёт температурной зависимости таких параметров как плотность и теплоёмкость при расчётах существенно влияет на значения критерия эффективности, которые необходимо учитывать, ибо в противном случае погрешность вычислений может составить десятки процентов. Результаты исследования изохорной теплоёмкости раствора, в зависимости от температуры, описаны аналитическими зависимостями.

Цель работы. Принимая во внимание значительные разведанные термальных вод, геотермальную энергетику можно считать приоритетным направлением развития Российской энергетики среди возобновляемых источников энергии. При решении оптимизационных задач необходимо учитывать факт температурной зависимости теплоёмкости и плотности, полученные для геотермальных флюидов различной минерализации на линии фазового равновесия. Ввиду активного использования геотермальных вод на Северном Кавказе, Камчатке для получения энергии, необходимо изучить и составить паспорт на все разведанные источники термальных вод.

С этой целью необходимо экспериментально исследовать теплоёмкость и P-V-T данные геотермальных вод и обобщить эти данные в виде уравнения состояния на линии фазового равновесия.

Метод исследования. Для определения изохорной теплоёмкости на линии фазового равновесия нами использована установка адиабатного калориметра Х.И. Амирханова. Ранее этим методом были исследованы некоторые водно-солевые системы и геотермальные флюиды [7-12]. Описание методики измерения даны в предыдущих работах. Объём калориметра был равен 100±0,3 см^3. Материал калориметра – нержавеющая сталь марки 1Х18Н10Т.

Изохорная теплоемкость служит надежным критерием качества уравнения состояния, что предопределило проведение экспериментов направленных на ее исследование водных растворов электролитов и геотермальных систем в широком интервале параметров состояния.

Реализованный в настоящей работе метод адиабатического калориметра (рис. 1) значительно усовершенствованный и существенно отличный от известных конструктивно, способом, который заключается в установлении контроля адиабатических условий с помощью слоя полупроводника (закиси меди). Термоэлемент выполняет роль адиабатической защиты, теплоизоляционного слоя и слоя передающего давление на более прочную внешнюю оболочку.

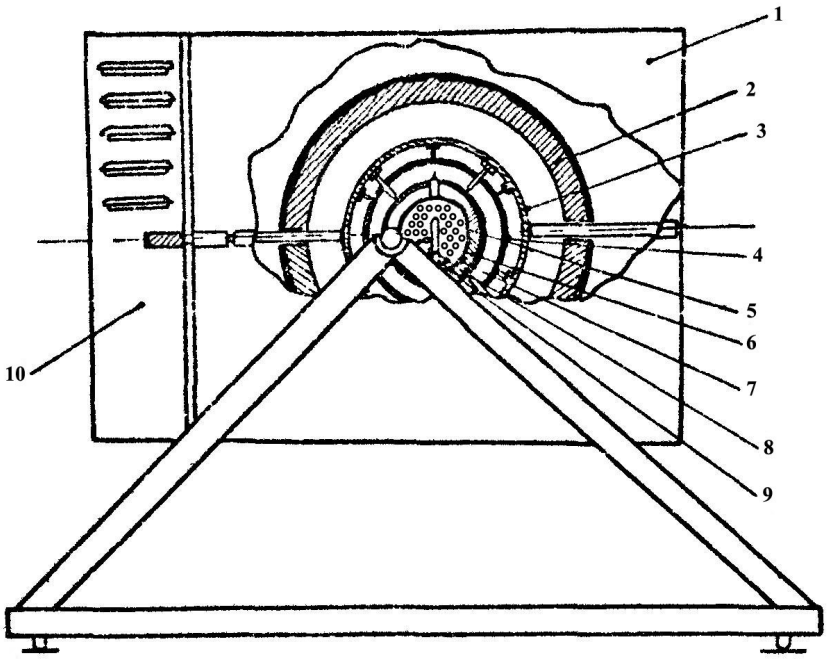

Рис. 1.1. Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения изохорной теплоёмкости жидкостей и газов. 1 - защитный кожух; 2 - шаровой термостат; 3 - кольцо возвратно-вращательного механизма; 4 - тепловой экран; 5 - карман для термометра

сопротивления и измерительных термопар; 6 - наружная оболочка калориметра; 7 - внутренний сосуд калориметра; 8 - карман для внутреннего нагревателя, 9 - мешалка; 10 - кривошипно-шатунный механизм.

В таком калориметре внутренний сосуд и прилегающий к нему слой закиси меди входят в тепловую постоянную калориметра C_0 . Давление, оказываемое исследуемым веществом на внутренние стенки калориметра, передается через плотный слой закиси меди на внешнюю более мощную оболочку, толщиной 8 мм, изготовленную из такого же материала (1Х18Н10Т).

Температурный ход, задаваемый внутренним нагревателем, менялся в пределах от $5 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ К/с в зависимости от области исследования. Вблизи кривой фазового равновесия эксперимент проводился с наименьшими скоростями.

Измерения теплоемкости проводились, как правило, с температурным шагом 0,17 – 0,24 К, вблизи точек перехода он уменьшался. Температура измерялась медь – константановой термопарой (рисунок2) (1). Время фиксировалось с помощью частотомера Ф-5041 с точностью 0,01с. Мощность внутреннего нагревателя измерялась потенциометрически с точностью 0,02%.

Масса заливаемого в калориметр раствора определялась на весах ВЛТ-1 с точность 0,01г.

Оценка точности экспериментальных результатов, полученных в ходе измерений, которая включает в себя определение и учет систематических и случайных ошибок, присущих методике и вводимых в качестве поправок, выявление неучтенных систематических погрешностей и указание истинного значения измеряемой величины, анализ случайных погрешностей, вызывающих разброс экспериментальных точек. Величина поправки на нестрогую изохоричность, с учетом термического и барического изменения объема калориметра определяется с точностью 5-10 % и составляет 0,5- 2 % к общему значению теплоемкости, для различных областей состояния вещества. Оценена систематическая ошибка связанная с теплообменом между калориметром и адиабатической оболочкой, разделенной слоем закиси меди, вследствии разности температур обменивающихся теплом поверхностей, регулирования адиабатичности.

Расчет показывает, что возможные потери за счет притока или отвода тепла через слой закиси меди из-за нестрогой адиабатичности системы составляет 0,2 Дж на одно измерение, что составляет порядка 0,02 % подводимого тепла. Фактически отклонения от адиабатичности происходит в обоих направлениях в равной степени.

Термоэдс от закиси меди подается на вход потенциометра Р363-2 (рисунок 2)(2), а затем на регулятор ВРТ-3. Схема поддержания адиабатических условий в калориметре, как уже упоминалось работает в режиме (ПИД) регулирования, точность поддержания разности температур составляет $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ К. Потери тепла через неконтролируемые участки калориметра (штуцер, карманы, и т. д.) составляют порядка 0,03 Дж на одно измерение. Потери от выводящих проводов внутреннего нагревателя, термометра, капилляра составляют 0,07-0,09 Дж. Компенсация потерь тепла и регулирование обеспечивалось системой экранов (рисунок2) (3,4).

Калориметр помещался в термостат с намотанным на него нагревателем, продетым сквозь керамические бусенки. Так как большая часть проводов после выхода из калориметра находится внутри термостата, имеющего температуру близкую к температуре калориметра, то возможные потери тепла через соединительные провода незначительны.

Для экспериментального определения общих неконтролируемых потерь проверялась степень адиабатичности калориметра в рабочих условиях. С этой целью при различных рабочих температурах достигалось равновесное состояние калориметрической системы, отмеченное показанием стрелки на шкале потенциометра, подключенного к измерительной термопаре. Наблюдения показали, что при рабочих условиях температура системы за время одного измерения практически не менялась.

Точность поддержания температуры адиабатической оболочки осуществляется автоматически при помощи указанной блок схемы с точностью порядка $5 \cdot 10^{-4}$ К.

Тепловой экран позволяет уменьшить конвективные потоки и улучшить однородность температурного поля внутри термостата.

Для расчета теплоемкости C_v пользовались формулой:

$$C_V^{экс} = \frac{1}{m}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} - C_0\right) \qquad (1)$$

где m – масса, исследуемой жидкости,

$\Delta Q = UI\tau$ - количество тепла выделяемое внутренним нагревателем,

U- падение напряжения, I- сила тока в цепи внутреннего нагревателя,

τ- время однократного нагрева системы,

ΔT – температурный шаг,

C_v - определяемое значение теплоемкости, C_0 - теплоемкость пустого калориметра.

Тепловой эквивалент калориметра был определён по воде [13], т.е с использованием стандартного вещества с хорошо изученной теплоёмкостью, в интервале температур T=30-200°C. При этом учитывалась теплоемкость материала калориметра. Для нашего случая постоянная калориметра описывалась уравнением:

$$C_0 = 77{,}48 + 0{,}12\ T$$

где T - температура К, теплоемкость Дж · K^{-1}.

Измерения теплоемкости проводились по квазиизохорам методом непрерывного нагрева. Такой метод позволяет с высокой точностью найти температуру фазового перехода T_S системы, т.е. определить T_S - ρ_S данные на кривой сосуществования фаз, измерить величину скачка ΔCv и получить надежные данные Cv в различных фазовых состояниях.

Метод позволяет определить изохорную теплоёмкость в двухфазной, однофазной областях и на кривой фазового равновесия. Оценка точности эксперимента по температуре ±10мК, удельного объёма ±0,1%, теплоёмкости 0,8-1% со стороны жидкости и 1,5-3,5% со стороны паровых изохор.

Обсуждение результатов.

Водные растворы хлорида магния готовили на основе оксида магния (MgO) марки чда, действием соляной кислоты (HCl), по уравнению реакции:

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$$

Концентрацию раствора контролировали рефрактометром марки ИРФ-22 по показателю преломления.

Исследован 1% водный раствор хлористого магния по изохорам: $V' = 1.044$ см^3/г; $V' = 1.1114$ см^3/г; в интервале температур соответственно: T = 93,12 - 106,93°C; T = 92,20 – 161,98°C. Получено более 600 точек, результаты представлены в виде рисунков.

C_V, кДж/кг.град

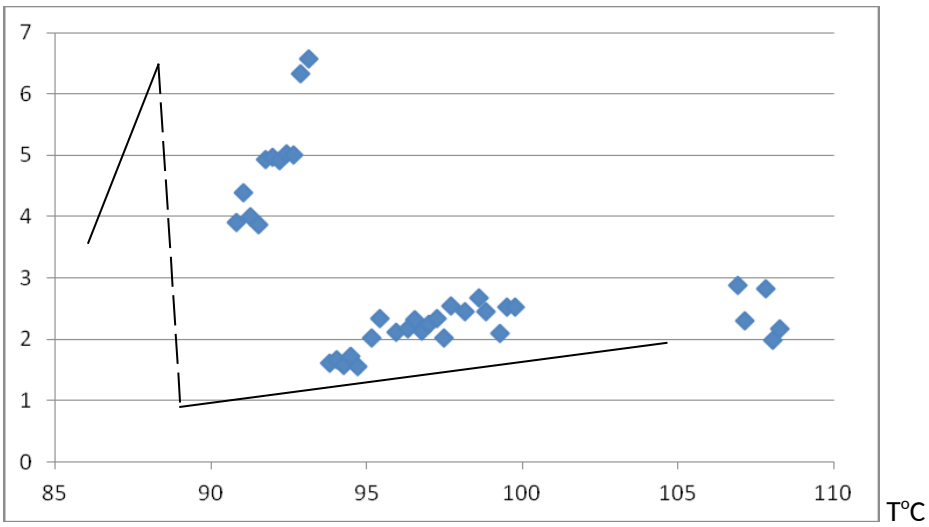

Рис. 1.2. Температурная зависимость C_V: ♦ - 1% водный раствор $MgCl_2$ ($V^{'}$ = 1,0441 см^3/г).

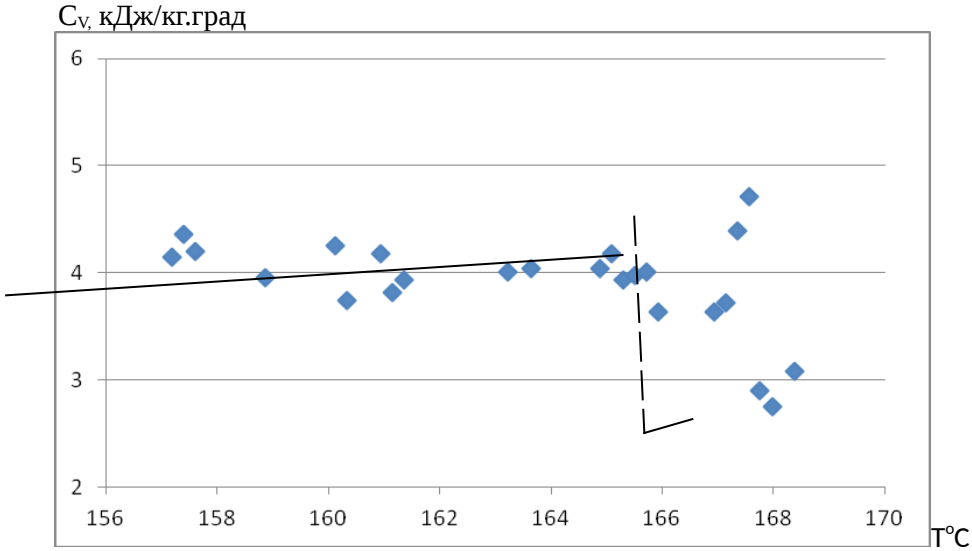

Рис. 1.3. Температурная зависимость C_V: ♦ - 1% водный раствор $MgCl_2$ ($V^{'}$ = 1,1114 см^3/г).

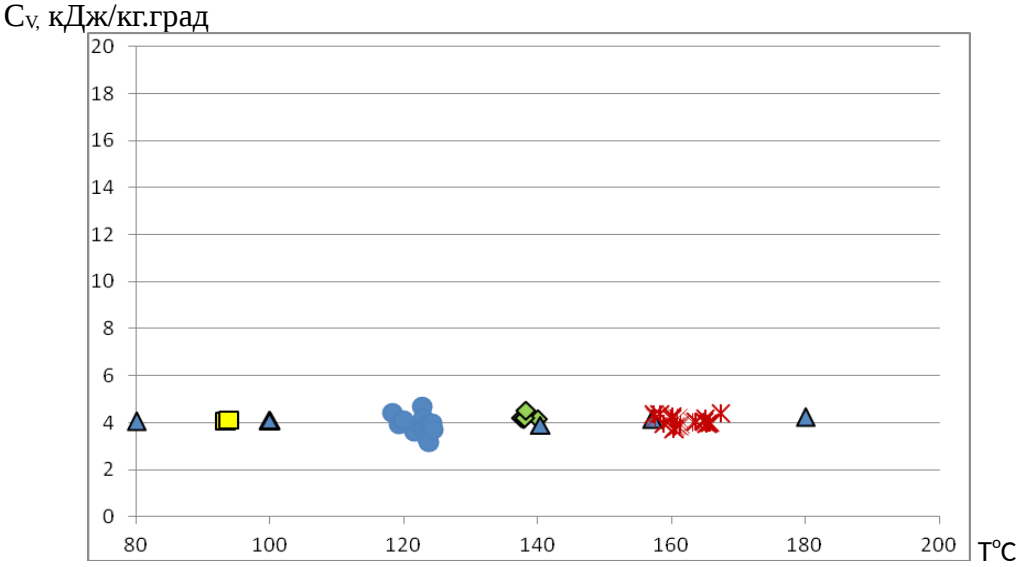

Рис.1.4. Температурная зависимость C_V, C_p водного раствора $MgCl_2$: ● - 1 % водный раствор $MgCl_2$ ($V^{'}$ = 1,0441 см^3/г); ■ – на основе методики [14] ($V^{'}$ = 1,0441 см^3/г); ▲ - C_p [15]; ♦, ж - 1 % водный раствор $MgCl_2$ ($V^{'}$ = 1,1114 см^3/г).

Исследована изохорная теплоёмкость 2 % водного раствора хлористого кальция по изохорам: $V^{'}$ = 1,0019см^3/г; 1,0547 см^3/г; 1,1163 см^3/г; 1,1859 см^3/г, в интервале температур соответственно: T = 49,55-67,80 ºC; 78,87-110,26 ºC; 101,77-143,13 ºC; 111,13-176,98 ºC. Получено более 400 точек, некоторые результаты представлены на рисунках (3,4,5).
Результаты исследования изохорной теплоёмкости в зависимости от температуры описаны аналитическими зависимостями:

1. $V^{'}$ = 1,0019 см^3/г; C_v = 0,022 T + 2,861
2. $V^{'}$ = 1,0547 см^3/г; C_v = 0,0106 T + 3,172
1. $V^{'}$ = 1,1163 см^3/г; C_v = 0,0013 T + 4,1373
2. $V^{'}$ = 1,1859 см^3/г, C_v = 0,002 T + 3,871

Практическое значение этих исследований определяется развитием химической промышленности, энергетики, созданием различных тепловых установок и аппаратов, а также развитием теории жидкого состояния и фазового равновесия водно-солевых систем.
Полученные данные изохорной теплоёмкости водных растворов хлористого кальция сравнивались с данными по воде и водным растворам NaCl и NaOH, полученными ранее [14], которые могут быть представлены как модель геотермальной и морской воды.

C_V, кДж/кг.град

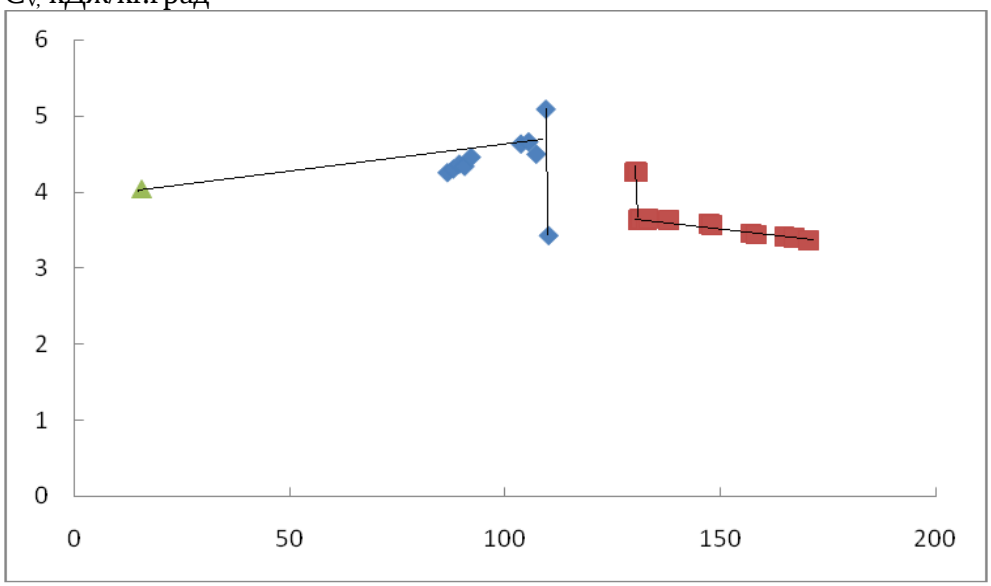

Рис.1.5. Температурная зависимость C_V, C_p: ♦ - 2 % водный раствор $CaCl_2$ ($V^{'}$ = 1,0547 см^3/г), ■ – вода ($V^{'}$ = 1,0707 см^3/г) [11], ▲ - C_p [12].

На рисунках 3 и 4 приводятся результаты измерений изохорной теплоемкости C_V 2 % водного раствора $CaCl_2$, для сравнения даны результаты измерения изохорной теплоёмкости воды [11] и C_p 2 % водного раствора $CaCl_2$.

C_V, кДж/кг.град

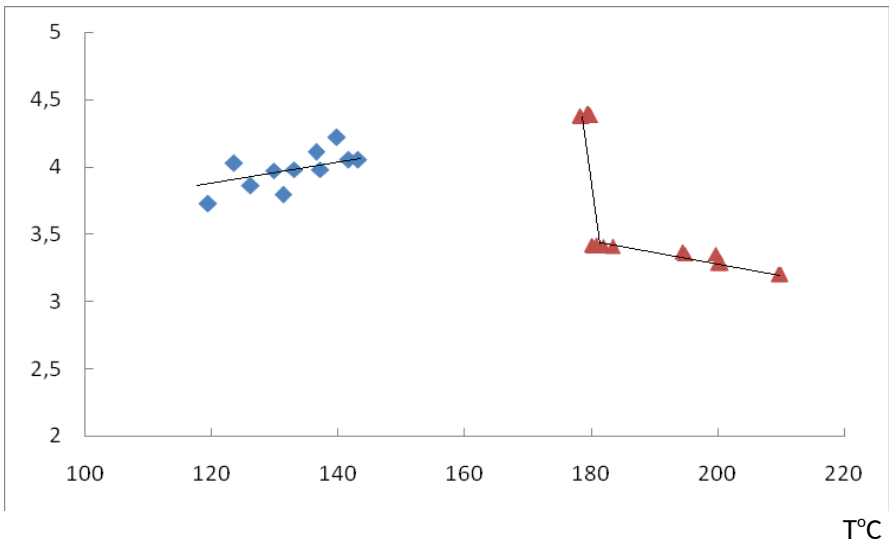

Рис.1.6. Температурная зависимость C_V : ♦ - 2 % водный раствор $CaCl_2$ ($V^{'}$ = 1,1163 см^3/г), ▲ – вода ($V^{'}$ = 1,275 см^3/г) [11].

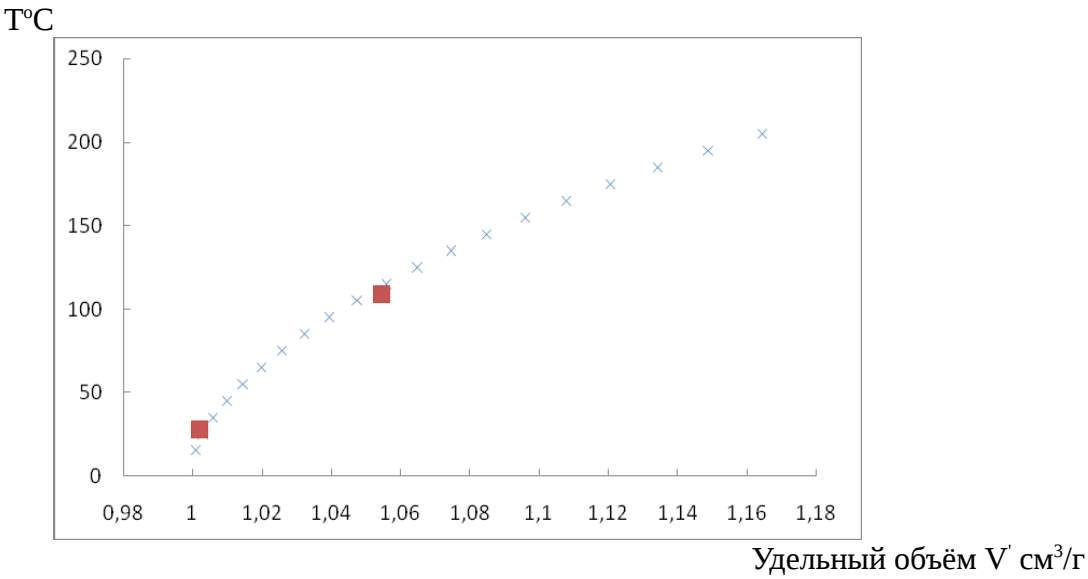

Рис.1.7. Зависимость температуры перехода от удельного объёма $V^{'}$: ■ – 2 % водный раствор $CaCl_2$, × - вода [13].

Заключение

1. Анализ данных, полученных в результате расчёта, показывает, что учёт температурной зависимости таких параметров как плотность и теплоёмкость при расчётах существенно влияет на значения критерия эффективности при решении оптимизационных задач, которые необходимо учитывать, ибо в противном случае погрешность вычислений может составить десятки процентов, что недопустимо при проведении количественных расчётов [5].
2. Установлено, что существуют оптимальные режимы эксплуатации и оптимальные параметры различных геотермальных систем, которые однозначно зависят от параметров и геотермических условий конкретного месторождения.

Использованная литература

1. *Свалова В.Б.* Геотермальная энергетика в России./ Материалы Международной научно-практической конференции. «GEONERGY». Грозный.2015. С.290-302.
2. *Макаров А.А., Фортов В.Е*. Тенденции развития мировой энергетики и энергетическая стратегия России // Вестник Российской академии наук. 2004. Т.24. №3. С. 195-208.
3. *Безруких П.П.* Зачем России возобновляемые источники энергии // Энергия: экономика, техника, экология. 2002. №10. С.2-8.
4. Типы и мощности геотермических установок. Warme und Strom aus der Tiefe. Shuiz Anja. Sonne Wind und Wind und Warme. 2001. №4. P.71-73 (Нем.).
5. *Поваров О.А., Томаров Г.В.* Всемирный геотермальный конгресс // Теплоэнергетика. 2001. №2. С.74-77.
6. *Джаватов Д.К., Дворянчиков В.И*. Температурная зависимость термодинамических параметров геотермальных флюидов в задачах оптимизации геотермальных систем. // Известия вузов. Северокавказский регион. Технические науки. (Приложение). 2006. №3. С.69.73.
7. *Дворянчиков В.И., Абрамова Е.Г., Абдурашидова А.А.* Изохорная теплоёмкость водных растворов Na_2CO_3 вблизи линии фазового равновесия // Теплофизика и аэромеханика. Новосибирск. СО РАН. 2000. Т.7. №4. С. 573-579.
8. *Абдулагатов И.М., Дворянчиков В.И*. Изохорная теплоёмкость бинарных систем $NaOH+H_2O$ и $KOH+H_2O$ вблизи критической точки чистой воды. // Геохимия. Наука. 1994. №1. С.101-110.
9. *Абдулагатов И.М., Дворянчиков В.И*. Термодинамические свойства геотермальных флюидов. // Геохимия. Наука. 1995. №5. С.612-620.
10. *Abdulagatov I.M., Dvoryanchikov V.I., Kamalov A.N.* Measurements of the heat capacity at constant volume of H_2O and (H_2O+ KNO_3) // J. Chem. Thermodynamics. 1997. V.29. P.1387-1407.
11. *Дворянчиков В.И*. Термодинамические свойства и фазовые равновесия водных растворов электролитов. Махачкала. 2016. 292с.
12. *Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Шихахмедова Д.П.* Изохорная теплоёмкость водных растворов хлористого кальция. // Известия вузов. Северокавказский регион. Технические науки. 2015. №3. С. 93-97.
13. *Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г.* Изохорная теплоёмкость воды и водяного пара. Махачкала. 1969. 216с.
14. *Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Алиев М.М.* Установка ДТА с аналогово-цифровым преобразователем. / XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013). Санкт-Петербург. Россия. 23-28 сентября 2013. С. 397-404.
15. *Senay Likke and LeRoy A. Bromley.* Heat Capacities of Aqueous NaCl, KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ and Na_2SO_4, Solutions Between 80° and 200°C. // Journal of Chemica and Engineering Data. 1973. Vol. 18. №2. P. 189-195.
16. *Дворянчиков В.И*. Термодинамические свойства геотермальных флюидов используемых в теплоэнергетике. / Материалы научного симпозиума «Механизмы участия воды в биоэлектромагнитных эффектах». Москва.2013. С.133-138.

Раздел 2. Экспериментальное исследование фазовых превращений и критических свойств растворов (рабочих веществ), состоящих из низкокипящих и высококипящих

жидкостей, с целью получения оптимальных данных по термодинамическим свойствам для расчета циклов энергоустановок

Основные результаты, полученные в ходе выполнения проекта

1. Экспериментальные данные о p,T и p,ρ,T зависимостях тройной системы н-гексан+1-пропанол+вода состава 0.3333 мольных долей компонентов в трехфазной (жидкость-жидкость-пар), двухфазной (жидкость-жидкость и жидкость-пар), околокритической и сверхкритической областях параметров состояния (табл.1, рис.1).
2. Экспериментальные данные о p,T и p,ρ,T зависимостях тройной системы н-гексан+1-пропанол+вода состава 0.3333 весовых долей компонентов (или в мол.долях: н-гексана 0.1386, 1-пропанола 0,1987, воды 0,6628) в трехфазной (жидкость-жидкость-пар), двухфазной (жидкость-жидкость и жидкость-пар), околокритической и сверхкритической областях параметров состояния (табл.2, рис.2).
3. Характер термодинамического поведения тройной системы н-гексан+1-пропанол+вода состава 0.3333 мольных долей (одинаковые количества молекул компонентов) аналогичен термодинамическому поведению индивидуального вещества, это есть результат полной взаимной растворимости компонентов при температурах выше 373.15 К.
4. В тройной системе н-гексан+1-пропанол+вода состава 0,3333 весовых долей (одинаковые массы компонентов, но различные количества молекул), наблюдаются переходы (определяемые по изломам изохор): из трехфазного состояния Ж-Ж-П в двухфазное Ж-Ж (при $\rho \geq \rho_к$) и Ж-П (при $\rho \leq \rho_к$); из двухфазного состояния Ж-Ж или Ж-П в сверхкритическое состояние (СКФ – сверхкритический флюид) (рис.2, табл.3).
5. Экспериментальные данные о p,ρ,T зависимостях тройной системы н-гексан+1-пропанол+вода в сверхкритической области могут быть описаны с достаточной для технических расчетов точностью полиномиальным уравнением состояния - разложением фактора сжимаемости $Z = p/RT\rho_m$ в ряды по степеням приведенных плотности $\omega = \rho_m/\rho_{mк}$ и температуры $\tau = T/T_к$ вида

$$Z = p/RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\omega^i/\tau^j \text{ или } p = RT\rho_m\left[1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\omega^i/\tau^j\right].$$

Таблица 2.1. p,ρ,T - зависимость системы н-гексан+1-пропанол+вода состава 0.3333 мольных долей компонентов сверхкритический области. Параметры критической точки выделены жирным шрифтом

T, К	p, МПа	ρ, кг/м^3	T, К	p, МПа	ρ, кг/м^3	T, К	p, МПа	ρ, кг/м^3
583,15	5,59	86,66	533,15	7,75	224,01	507,15	5,82	321,85
593,15	5,76	86,62	543,15	8,55	223,9	509,15	6,04	321,82
603,15	5,94	86,58	553,15	9,29	223,79	513,15	6,48	321,76
613,15	6,13	86,54	553,15	9,29	223,79	523,15	7,59	321,59
623,15	6,31	86,49	563,15	10,04	223,68	533,15	8,73	321,43
633,15	6,49	86,45	573,15	10,78	223,57	543,15	9,88	321,26
643,15	6,67	86,41	598,15	12,53	223,29	553,15	11,02	321,1
653,15	6,85	86,37	623,15	14,29	223,02	563,15	12,16	320,93
663,15	7,02	86,33	648,15	15,99	222,74	573,15	13,32	320,77
673,15	7,19	86,29	673,15	17,71	222,47	583,15	14,49	320,61
533,15	5,77	124,96	513,15	6,18	249,91	593,15	15,64	320,44
543,15	6,07	124,9	523,15	7,01	249,79	603,15	16,78	320,28
553,15	6,37	124,84	533,15	7,84	249,66	613,15	17,92	320,11
563,15	6,66	124,78	543,15	8,71	249,54	623,15	19,05	319,95
573,15	6,94	124,72	553,15	9,47	249,41	633,15	20,21	319,79
583,15	7,24	124,66	563,15	10,29	249,29	643,15	21,39	319,63
593,15	7,52	124,6	573,15	11,12	249,16	653,15	22,52	319,46

603,15	7,81	124,54	583,15	11,88	249,04	663,15	23,67	319,3
613,15	8,09	124,48	593,15	12,59	248,92	673,15	24,83	319,14
623,15	8,37	124,42	603,15	13,37	248,79	508,15	6,16	350,3
633,15	8,65	124,36	613,15	14,1	248,67	553,15	12,13	349,49
643,15	8,93	124,3	623,15	14,88	248,54	563,15	13,54	349,3
653,15	9,22	124,25	633,15	15,68	248,42	573,15	14,89	349,12
663,15	9,49	124,19	643,15	16,41	248,3	583,15	16,19	348,94
673,15	9,77	124,13	653,15	17,27	248,17	593,15	17,57	389,82
513,15	5,64	158,26	663,15	18,06	248,05	603,15	18,99	348,58
523,15	6,14	158,19	673,15	18,87	247,93	613,15	20,33	348,4
533,15	6,61	158,11	**507,15**	**5,69**	**275,51**	623,15	21,68	348,22
543,15	7,03	158,03	510,15	5,94	275,48	633,15	23,02	348,04
553,15	7,48	157,96	513,15	6,2	275,44	643,15	24,39	347,86
563,15	7,89	157,88	523,15	7,08	275,3	653,15	25,72	347,68
573,15	8,31	157,8	533,15	7,98	275,16	663,15	27,09	347,5
583,15	8,73	157,73	543,15	8,88	275,02	673,15	28,46	347,32
593,15	9,12	157,65	553,15	9,77	274,88	513,15	7,65	391,47
603,15	9,51	157,57	563,15	10,66	274,75	523,15	9,35	391,26
613,15	9,89	157,5	573,15	11,55	274,61	548,15	13,77	390,74
623,15	10,31	157,42	583,15	12,42	274,47	573,15	18,1	390,22
633,15	10,7	157,35	593,15	13,29	274,33	598,15	22,46	389,7
643,15	11,1	157,27	603,15	14,18	274,2	623,15	26,83	389,19
653,15	11,48	157,19	613,15	15,05	274,06	648,15	31,22	388,67
663,15	11,86	157,12	623,15	15,95	273,92	673,15	35,78	388,15
673,15	12,25	157,04	633,15	16,83	273,78	493,15	7,07	459,51
508,15	5,64	190,4	643,15	17,72	273,65	503,15	9,55	459,25
513,15	5,96	190,35	653,15	18,61	273,51	513,15	11,98	459
523,15	6,56	190,25	663,15	19,49	273,37	523,15	14,57	458,74
533,15	7,13	190,16	673,15	20,4	273,24	533,15	17,11	458,48
543,15	7,69	190,07	513,15	6,31	304,75	543,15	19,65	458,22
553,15	8,26	189,97	523,15	7,36	304,59	553,15	22,16	457,97
563,15	8,79	189,88	533,15	8,42	304,44	563,15	24,7	457,71
573,15	9,32	189,79	543,15	9,51	304,28	573,15	27,31	457,45
583,15	9,84	189,7	553,15	10,61	304,13	583,15	29,78	457,2
593,15	10,35	189,6	563,15	11,65	303,97	593,15	32,29	456,94
603,15	10,88	189,51	573,15	12,7	303,82	603,15	34,88	456,69
613,15	11,41	189,42	583,15	13,77	303,66	613,15	37,39	456,43
623,15	11,92	189,33	593,15	14,83	303,51	623,15	39,85	456,18
633,15	12,45	189,23	603,15	15,88	303,36	513,15	21,19	509,65
643,15	12,97	189,14	613,15	16,92	303,2	523,15	24,49	509,35
653,15	13,48	189,05	623,15	17,96	303,05	533,15	27,8	509,06
663,15	14,02	188,96	633,15	19,03	302,89	543,15	31,09	508,76
673,15	14,56	188,86	643,15	20,1	302,74	553,15	34,39	508,46
507,15	5,66	224,31	653,15	21,15	302,59	563,15	37,68	508,16
513,15	6,16	224,24	663,15	22,14	302,44	573,15	41,09	507,86
523,15	6,92	224,13	673,15	23,19	302,28	513,15	40,23	565,17

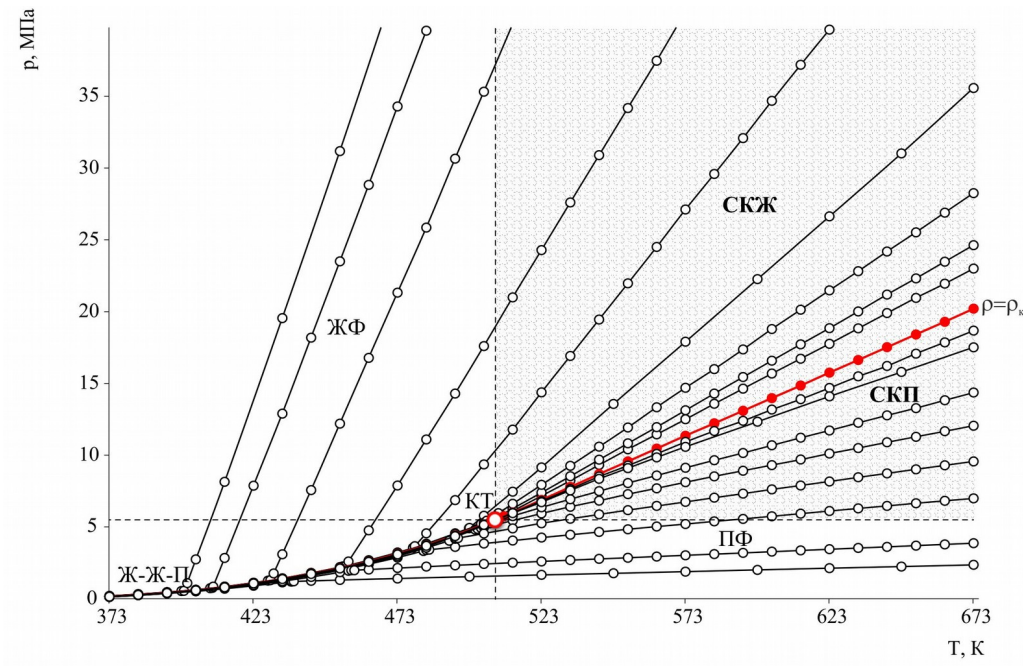

Рис.2.1 Фазовая диаграмма в *p*,*T*-плоскости системы н-гексан+1-пропанол+вода состава 0.3333… мольных долей компонентов. ЖЖ-П – жидкость-жидкость-пар; ЖФ – жидкая фаза; ПФ – паровая фаза; СКЖ – сверхкритическая жидкость; СКП – сверхкритический пар; КТ – критическая точка; ✈=✈$_к$ – критическая изохора (плотность).

Таблица 2.2. *p*, ✈,*T* - зависимость системы н-гексан+1-пропанол+вода состава 0.3333… весовых долей (мол.долей: н-гексана 0.1386, 1-пропанола 0,1987, воды 0,6628) компонентов в сверхкритический области. Параметры критической точки выделены жирным шрифтом.

T, К	*p*, МПа	*ρ*, кг/м^3	*T*, К	*p*, МПа	*ρ*, кг/м^3	*T*, К	*p*, МПа	*ρ*, кг/м^3
633,15	14,29	133,54	598,15	16,27	232,06	653,15	27,10	297,15
643,15	14,85	133,48	603,15	16,82	232,01	663,15	28,68	297,03
653,15	15,39	133,43	613,15	17,98	231,92	673,15	30,33	296,91
663,15	15,91	133,38	623,15	19,17	231,83	603,15	20,10	315,89
673,15	16,41	133,33	633,15	20,29	231,74	613,15	21,63	315,77
603,15	14,48	182,77	648,15	22,02	231,60	623,15	23,25	315,64
613,15	15,29	182,70	653,15	22,55	231,56	633,15	24,84	315,52
623,15	16,10	182,63	663,15	23,68	231,47	648,15	27,25	315,33
633,15	16,90	182,55	673,15	24,78	231,38	653,15	28,11	315,27
643,15	17,70	182,48	593,15	16,06	247,75	663,15	29,72	315,15
653,15	18,48	182,41	603,15	17,37	247,66	673,15	31,25	315,02
663,15	19,27	182,34	613,15	18,59	247,56	603,15	20,66	333,12

673,15	20,04	182,27	623,15	19,83	247,46	613,15	22,52	332,99
593,15	14,19	203,84	633,15	21,08	247,36	623,15	24,38	332,86
603,15	15,04	203,76	643,15	22,29	247,27	633,15	26,31	332,73
613,15	15,88	203,68	653,15	23,49	247,17	643,15	28,15	332,60
623,15	16,68	203,60	663,15	24,74	247,07	653,15	29,98	332,46
633,15	17,53	203,52	673,15	25,92	246,98	663,15	31,84	332,33
643,15	18,39	203,44	593,15	16,58	262,19	673,15	33,70	332,20
653,15	19,25	203,36	603,15	17,97	262,09	603,15	23,06	370,18
663,15	20,09	203,28	613,15	19,39	261,99	613,15	25,29	370,04
673,15	20,98	203,20	623,15	20,72	261,88	623,15	27,49	369,89
593,15	14,80	209,78	633,15	22,10	261,78	633,15	29,78	369,74
598,15	15,22	209,73	643,15	23,39	261,68	643,15	32,00	369,59
603,15	15,69	209,69	653,15	24,64	261,57	653,15	34,29	369,45
613,15	16,69	209,61	663,15	25,90	261,47	663,15	36,49	369,30
623,15	17,56	209,53	673,15	27,15	261,37	673,15	38,74	369,16
633,15	18,49	209,45	**573,15**	**14,03**	**281,16**	603,15	24,11	389,26
643,15	19,47	209,36	583,15	15,54	281,05	613,15	26,49	389,11
648,15	19,88	209,32	593,15	17,05	280,94	623,15	28,90	388,95
653,15	20,37	209,28	603,15	18,55	280,83	633,15	31,43	388,80
663,15	21,35	209,20	613,15	20,04	280,72	643,15	33,98	388,64
673,15	22,20	209,12	623,15	21,54	280,61	653,15	36,48	388,49
593,15	15,20	214,70	633,15	23,02	280,50	663,15	39,01	388,34
603,15	16,26	214,62	643,15	24,48	280,39	673,15	41,48	388,18
613,15	17,26	214,53	653,15	25,94	280,28	629,45	36,21	430,96
623,15	18,26	214,45	663,15	27,41	280,16	631,15	36,64	430,93
633,15	19,30	214,37	673,15	28,86	280,05	633,15	37,24	430,89
643,15	20,30	214,28	598,15	18,50	297,80	643,15	40,02	430,72
653,15	21,23	214,20	603,15	19,29	297,74	653,15	42,78	430,55
663,15	22,17	214,11	613,15	20,84	297,62	663,15	45,58	430,38
673,15	23,06	214,03	623,15	22,41	297,50	673,15	48,35	430,21

593,15	15,69	232,11	633,15	23,90	297,38	663,15	55,89	469,19

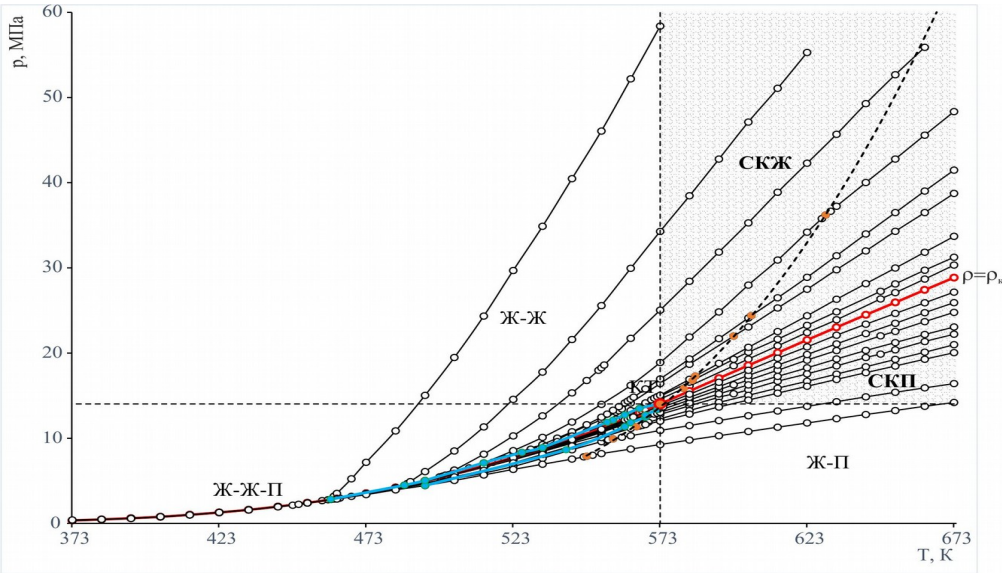

Рис.2.2 Фазовая диаграмма в *p,T*-плоскости системы н-гексан+1-пропанол+вода состава 0.3333… весовых долей компонентов. ЖЖ-П – жидкость-жидкость-пар; Ж-Ж – жидкость - жидксоть; Ж-П – жидкость-пар; СКЖ – сверхкритическая жидкость; СКП – сверхкритический пар; КТ – критическая точка; ✈=✈$_к$ – критическая изохора (плотность).
- - - - - – кривая точек фазовых превращений Ж-Ж и Ж-П в СКФ.

Таблица 2.3. Параметры точек фазовых превращений системы н-гексан+1-пропанол+вода состава 0.3333 весовых долей компонентов. Параметры критического состояния системы выделены жирным шрифтом.

T_s, К	p_s, МПа	ρ_s, кг/м^3	T_s, К	p_s, МПа	ρ_s, кг/м^3
Ж-Ж-П → Ж-П			Ж-П → СКФ		
493,15	4,44	64,76			
541,15	8,65	133,96			
561,15	11,35	183,04			
563,15	11,78	204,04			
563,15	11,83	210,05			
568,15	12,46	214,87			
568,15	12,71	232,33	548,15	7,88	64,52
572,15	13,39	247,96	557,15	9,92	133,94
573,15	13,84	263,67	565,15	11,35	183,00
573,15	**14,03**	**281,16**	**573,15**	**14,03**	**281,16**

Ж-Ж-П → Ж-Ж			Ж-Ж → СКФ		
566,15	13,50	298,17	581,15	15,85	298,00
561,15	12,75	316,39	584,15	16,78	316,13
557,15	12,12	328,24	585,15	17,29	333,36
555,15	11,88	333,78	598,15	21,98	370,26
533,15	8,91	371,25	604,15	24,39	389,25
526,15	8,33	390,41	629,45	36,21	430,96
513,15	7,11	432,96			
493,15	5,04	472,27			
486,15	4,49	522,93			
461,07	2,83	592,83			

Раздел 3. Экспериментальные и теоретические исследования транспортных и термодинамических свойств флюидонасыщенных горных пород при высоких температурах и давлениях.

Реферат. Отчет состоит из 9 страниц, 4 рисунков, 3 таблиц, 11 использованных источников, 11 научных публикаций.
Ключевые слова: ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ТЕМПЕРАТУРА, ДАВЛЕНИЕ, ФЛЮИДОНАСЫЩЕНИЕ, ПОРИСТОСТЬ, ТЕПЛОВОЙ ПОТОК

В отчете представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию гидростатического давления (P) до 400 МПа в области температур (T) 275-523 K на теплопроводность (λ) газо- и водонасыщенного образцов песчаника и угля, которые позволили получить не только общие закономерности изменения λ=f(T,P), но и данные об изменении теплофизических свойств конкретной горной породы. Проанализирован механизм влияния температуры и давления на эффективную теплопроводность ($\lambda_{эф}$) на основе закона $\lambda=CT^n$. Для количественного анализа барической и температурной зависимостей эффективной теплопроводности горных пород предложена формула в виде степенного закона от относительного давления и температуры.

Введение

Оценка плотности теплового потока и распределения температур на различных глубинах непосредственно связана с величиной теплопроводности горных пород в условиях пластовых давлений и температур. Экспериментальные исследования при высоких температурах и давлениях позволяют выяснять процессы теплопереноса в многокомпонентных средах, каковыми являются горные породы, и выявлять связи распределения температур и плотности теплового потока с геотектоническим строением земной коры конкретного региона. Изучение теплофизических свойств горных пород является предметом геофизических исследований и имеет важное значение для понимания

природы термодинамических и физико-химических процессов, проведения геотермальных работ, прямых поисков геотермальной разведки, а также вопросов, связанных с изучением и использованием энергетического потенциала геотермального тепла. В связи с этим, особое внимание уделяется экспериментальным исследованиям теплофизических свойств горных пород в условиях, моделирующих совместное влияние давлений и температур. Процессы теплопереноса в горных породах в модельных условиях отвечают особенностям механизма теплопередачи в таких же породах в естественной ситуации.

Работ, посвященных экспериментальным исследованиям теплопроводности горных пород при одновременном влиянии высоких температурах и давлений, в научной литературе недостаточно. В настоящее время сделать достоверный прогноз теплопереноса на больших глубинах не представляется возможным из-за большого количества факторов, влияющих на теплопроводность сложнейшей системы – горная порода. Механизм теплопереноса в твердых телах, и особенно в горных породах, зависит не только от давления и температуры, но и от минералогического состава, плотности, структуры, пористости, геометрии пор, степени кристаллизации породообразующих минералов (аморфного или кристаллического состояния), газо-, нефти-, водонасыщенности. Все эти зависимости необходимо учесть при моделировании тепловых свойств в условиях их естественного залегания.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование поведения эффективной теплопроводности образцов горных пород в условиях высоких гидростатических давлений до 400 МПа и температур 273-523 К и изучение процессов теплопереноса.

Экспериментальные результаты

Стационарные методы наиболее разработаны благодаря их относительной простоте. Поэтому для экспериментального исследования теплопроводности горных пород в условиях гидростатического давления до 400 МПа был применен один из вариантов плоского стационарного метода Х.И.Амирханова. Схема установки описана в работах [1,2]. Измерения проводились абсолютным стационарным методом плоских пластин в камере высокого давления, где средой передающей давление служил газ аргон, касторовое масло.

Расчетная формула для вычисления теплопроводности исследуемого вещества:

$$\lambda = \frac{Q - Q_{пот}}{\left(\frac{S_1}{h_1} \cdot \Delta T_1 + \frac{S_2}{h_2} \cdot \Delta T_2 \right)},$$

где Q – тепловой поток через образец; $Q_{пот}$ – потери тепла; S_1,S_2- площади поверхностей образцов; h_1, h_2 –высота образцов; ΔT_1,ΔT_2 – перепад температур на образцах

1. Экспериментально исследована в области температур 275-600 К и давлений до 400 МПа эффективная теплопроводность газо- и водонасыщенного образцов песчаника. Для экспериментального исследования теплопроводности горных пород был применен один из вариантов абсолютного компенсационного метода плоских пластин в стационарном тепловом режиме.
2. Экспериментально исследована в области температур 299-500 К эффективная теплопроводность угля (до и после отжига).
3. Для количественного анализа барической и температурной зависимостей эффективной теплопроводности горных пород предложены формулы в виде степенного закона от относительного давления и температуры.

3.1. Экспериментально исследована от гидростатического давления до 400 МПа в области температур 275-523 К в газо-, водо- и маслонасыщенном состояниях теплопроводность

образцов: мелкозернистого песчаника (м.р. Сухокумск, РД, скважина "Юбилейная-4В", глубина залегания 4500-4900м), открытой пористостью–7%, плотностью–$2.8 \cdot 10^3$кг/м^3 ;

Теплопроводность твердых тел является чувствительным параметром к наличию дефектов кристаллической решетки и описывается равенством: $\lambda(T) = CT^n$, в котором знак и величина показателя степени n играют существенную роль в определении степени кристаллизации вещества:

Температурная зависимость теплопроводности газонасыщенного мелкозернистого песчаника (k=7%) при атмосферном давлении описывается равенством $\lambda = CT^{-0.28}$. Значение показателя n указывает на наличие в данном образце кварцевых соединений с разной степенью кристаллизации, что приводит к разным механизмам теплопереноса (волновому и активационному).

Полученные экспериментальные результаты представлены на рисунках 1,2 и в таблице 1.

Таблица 3.1. Теплопроводность (Вт/мК) песчаника (k=7%) от температуры и давления

T, C	Давление, МПа									λ_p / λ_0
	0.1	50	100	150	200	250	300	350	400	
газонасыщенный										
273	2.06	2.18	2.2	2.24	2.25	2.26	2.27	2.28	2.29	1.16
323	1.91	2.10	2.13	2.16	2.17	2.19	2.20	2.21	2.22	1.18
373	1.83	2.03	2.07	2.10	2.11	2.13	2.14	2.15	2.16	1.19
423	1.76	1.97	2.07	2.04	2.06	2.08	2.09	2.10	2.10	1.20
473	1.71	1.92	1.97	2.00	2.01	2.04	2.05	2.06	2.05	1.21
523	1.66	1.88	1.94	1.96	1.97	2.00	2.01	2.02	2.02	1.23
n	-0.28	-0.23	-0.20	-0.20	-0.20	-0.19	-0.19	-0.19	-0.19	
C	9.87	7.82	6.80	7.09	7.08	6.49	6.48	6.48	6.48	
маслонасыщенный										
273	2.16	2.24	2.29	2.34	2.37	2.40	2.42	2.44	2.46	1.14
323	2.07	2.14	2.21	2.25	2.28	2.31	2.33	2.36	2.34	1.13
373	1.99	2.06	2.13	2.19	2.21	2.24	2.26	2.29	2.31	1.16
423	1.93	2.00	2.09	2.13	2.15	2.19	2.20	2.23	2.25	1.17
473	1.87	1.94	2.05	2.08	2.10	2.13	2.15	2.18	2.20	1.18
523	1.83	1.90	2.01	2.04	2.06	2.09	2.1 1	2.14	2.16	1.18
n	-0.25	-0.25	-0.20	-0.21	-0.21	-0.21	-0.21	-0.20	-0.20	
C	9.33	9.29	8.9	8.6	8.3	7.91	7.89	7.56	7.55	
водонасыщенный										
273	2.38	2.40	2.43	2.45	2.47	2.49	2.51	2.53	2.55	1.08
323	2.27	2.30	2.34	2.36	2.38	2.40	2.42	2.44	2.46	1.08
373	2.19	2.22	2.26	2.28	2.30	2.32	2.34	2.36	2.38	1.08
423	2.12	2.15	2.19	2.21	2.23	2.25	2.27	2.29	2.31	1.09
473	2.06	2.10	2.14	2.16	2.18	2.20	2.22	2.24	2.26	1.10
523	2.01	2.06	2.09	2.11	2.13	2.15	2.17	2.19	2.21	1.10
n	-0.26	-0.24	-0.23	-0.23	-0.23	-0.22	-0.22	-0.22	-0.22	
C	10.23	9.35	8.92	8.89	8.86	8.84	8.81	8.79	6.48	

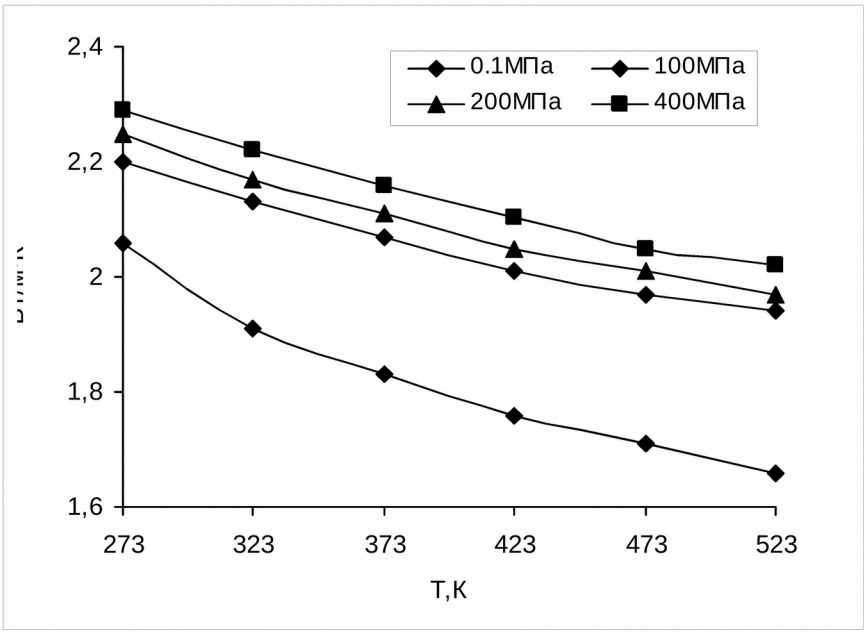

Рис.3.1. Зависимость теплопроводности мелкозернистого песчаника от температуры при различных давлениях (газонасыщенный, k=7%)

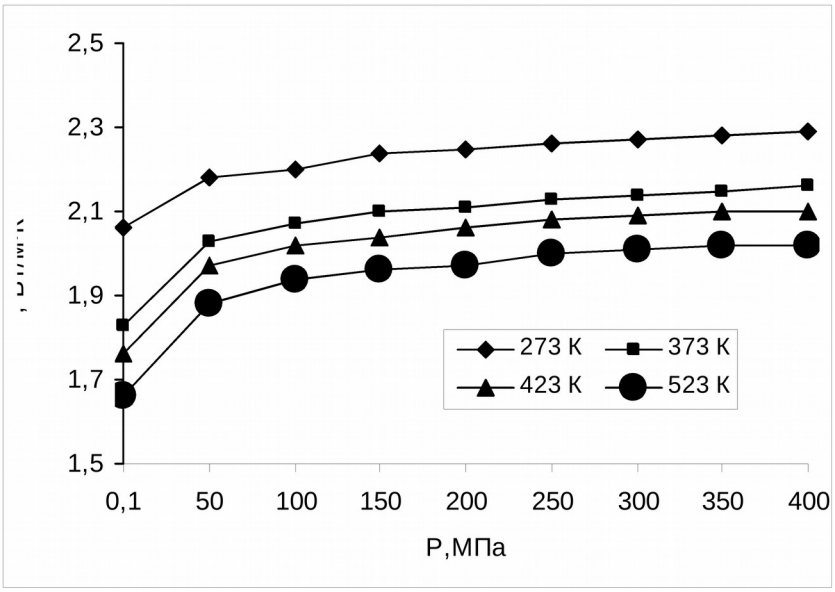

Рис.3.2. Зависимость теплопроводности мелкозернистого песчаника от давления при различных температурах (газонасыщенный, k=7%)

Результаты эксперимента показывают, что давление ослабляет характер температурной зависимости теплопроводности исследованных песчаников. Так, если при атмосферном давлении показатель степени n =0.28 , то при P = 400 МПа его значение уменьшается до n= 0.19.

При действии давления наблюдается нелинейный рост эффективной теплопроводности: более сильный до 100 МРа и далее плавный переход на насыщение. Давление также влияет и на температурную зависимость теплопроводности.

С одной стороны такое поведение можно объяснить возникновением под давлением дополнительного рассеяния тепловых волн.

Но некоторые авторы объясняют наблюдаемый интенсивный рост теплопроводности горных пород при давлениях до 100 МПа процессами захлопывания микропор, трещин и уплотнением блоков. Если исходить из данного объяснения, то при снижении давления должен наблюдаться гистерезис. Однако, наши экспериментальные значения теплопроводности, полученные при подъеме и спуске давления, воспроизводились в пределах ошибки измерения и гистерезиса не наблюдалось. Поэтому мы объясняем данный эффект тем, что в пористых горных породах происходит упругопластическая деформация межзеренного пространства.

Насыщение флюидами образцов песчаника приводит к увеличению начального значения теплопроводности. Для песчаника с пористостью 7% насыщение маслом увеличивает $\lambda_{эф}$ на 5–7%, водой – на 11–15%, при этом характер температурной зависимости почти не меняется.

3.2. Экспериментально исследована в области температур 299-500 К эффективная теплопроводность угля

Без отжига $\rho_{ср}$ = 1.304 г/см^3

Таблица 2

1-е измерение

T,K	299	322	352	371	372	390.4	422.5	462
λ,Вт/мК	0.384	0.5125	0.6567	0.705	0.697	0.717	0.683	0.671

2-е измерение

T,K	300	330.4	355.7	374	404	436.4	466	466	299.7
λ,Вт/мК	0.216	0.233	0.242	0.246	0.234	0.276	0.29	0.288	0.216

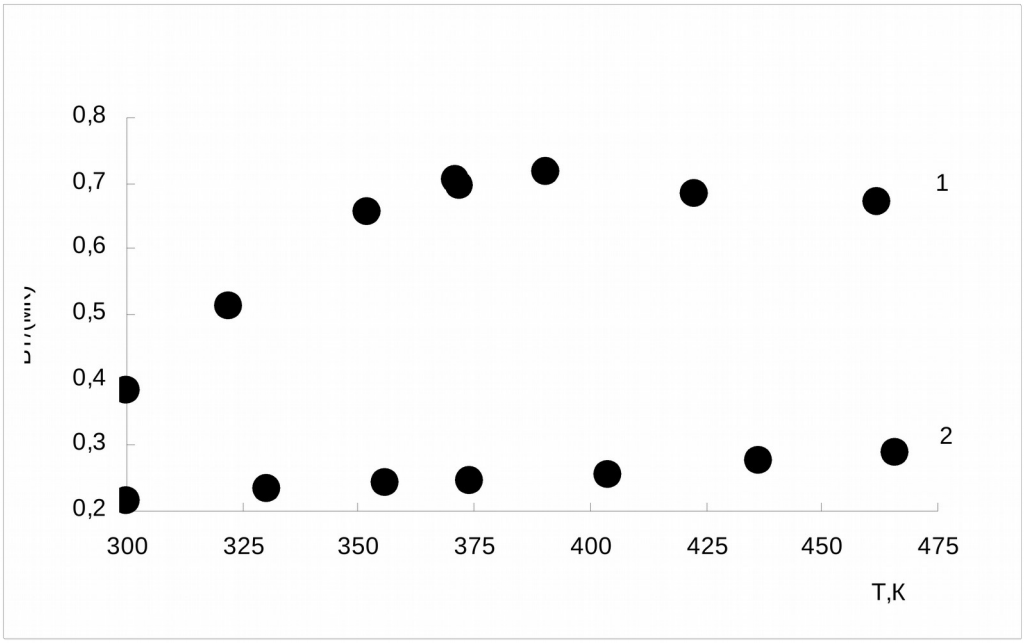

Рис.3.3. Зависимость теплопроводности угля (без отжига) от температуры при атмосферном давлении (1-первое измерение, 2-повторное)

С отжигом (105 ^{o}C - 20 часов) до отжига $\rho_{ср}$ = 1.286 г/см^3 после $\rho_{ср}$ = 1.255 г/см^3

Таблица 3.3

1-е измерение

T,K	299.4	325.8	342,6	349	368	374.8	383.3	399.4	437.4	463	300
λ,Вт/мК	0.326	0.506	0,367	0.38	0.404	0.415	0.431	0.438	0.448	0,448	0,304

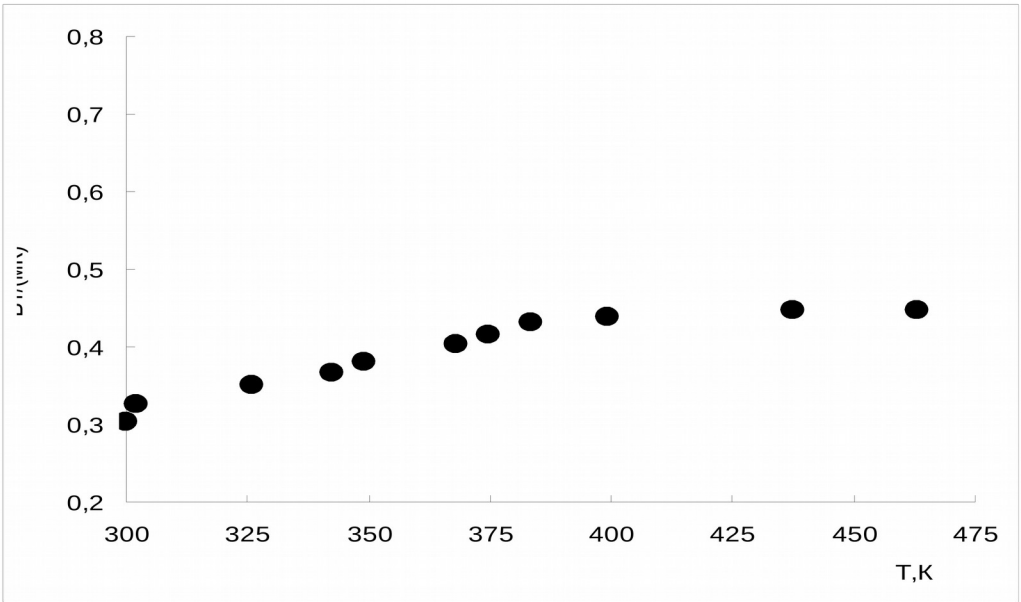

Рис.3.4. Зависимость теплопроводности угля (после отжига) от температуры при атмосферном давлении

3.3. Для количественного анализа барической и температурной зависимостей эффективной теплопроводности песчаника преобразуем уравнение $\lambda(T) = const \cdot T^n$, применив его как для переменной температуры T, так и для фиксированной T_0, в результате чего получили:

$$\lambda(T,P) = \lambda(T_0,P) \cdot \left[\frac{T}{T_0}\right]^{n(P)} .$$

Особо следует обратить, внимание на то, что в формуле коэффициент n является объективным параметром, характеризующим степень упорядоченности исследуемого материала, зависящим от давления и не зависящим от выбора температуры T_0.

Барические зависимости теплопроводности при постоянной температуре имеют нелинейный и сложный (хотя и достаточно сходный для широкого класса естественных и искусственных композитных материалов) характер. При попытке оценить их в виде степенного закона от относительного давления нами было получено следующее соотношение:

$$\lambda(T,P) = \lambda_0 \cdot \left[\frac{P}{P_0}\right]^{\frac{0.132\Delta\lambda_P}{\lambda_0}} \left[\frac{T}{T_0}\right]^{-\frac{1.54\cdot\Delta\lambda_T}{\lambda_0}} \left[\frac{P}{P_0}\right]^{0.65\cdot\ln(\lambda_0/(\lambda_0+\Delta\lambda_P))} ,$$

где $\Delta\lambda_P$ – среднее суммарное приращение теплопроводности при постоянном давлении, $\Delta\lambda_T$ – среднее суммарное приращение теплопроводности при постоянной температуре, $\lambda_o = \lambda(T_o,P_o)$.

Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований по влиянию гидростатического давления до 400 МПа, температуры в интервале 273-523К и флюидонасыщения на эффективную теплопроводность песчаников получены следующие результаты:

1. Впервые показано, что температурная зависимость эффективной теплопроводности существенно зависит от кристаллического состояния породообразующих минералов, а начальная величина $\lambda_{эф}$ и знак показателя n в законе $\lambda_{эф} = CT^n$ могут быть использованы для определения степени кристаллизации породообразующих минералов.

2. Хотя теоретически давление должно приводить к линейному росту теплопроводности горных пород, однако, полученные нами экспериментальные данные, а также результаты других авторов показывают, что в блочных структурах теплопроводность от давления увеличивается в основном до P≈100 МПа, а далее ее рост значительно ослабляется и переходит на насыщение.
3. Поскольку в барической зависимости теплопроводности отсутствует гистерезис, то поведение теплопроводности в области P до 100 МПа указывает на то, что под давлением в блочных структурах возникают процессы дополнительного рассеяния тепловых волн.
4. Проанализировано влияние насыщающего флюида на теплопроводность горных пород, рост которой тем больше, чем больше теплопроводность флюида.
5. Для количественного анализа барической и температурной зависимостей эффективной теплопроводности горных пород предложены формулы в виде степенного закона от относительного давления и температуры.

Список использованной литературы

1. Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н. Влияние всестороннего давления на теплопроводность теллура // ФТТ. 1973.Т.5. В.5. С.1512-1515.
2. Эмиров С.Н. Экспериментальные исследования полупроводников и горных пород при высоких давлениях и температурах. Дисс.д.т.н. М. МЭИ. 1997. 306с.
3. Euchen A., Debye P. Vortage unber die Kinetische Theorie der Materie und Electricitat.- Berlin, 1914.
4. *Klemens P.G.* // Solid State Physics. Adv.Res.Appl.,V.7. Chpt.1.Eds.F.Seitz. // *Turnbull D.* N.Y: Acad. Press. 1958. P.1-98.
5. Debye P. Vortrage uber die Kinetische Theorie der Materie und Electricitat. Berlin, 1914.
6. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел.М.: И.Л., 1956. -324 с.
7. Петров А.В., Стильбанс Л.С. Проявление аморфных свойств в теплопроводности некоторых полупроводниковых кристаллов. Тр.VI Межд. конф. По аморфным и жидким полупроводникам. Л.1975. С.122-126.
8. Воларович М.П., Баюк Е.И., Левыкин А.И., Томашевская И.С. Физико-механические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. М.:Наука. 1974. 223с.
9. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Изд-во Лен. Наука.1972. 157 с.
10. Стрельцов В.А. Напряженное состояние бикристалла, вызванное всесторонним гидростатическим сжатием // Физ. и техн. выс. давлений. 1983.- 14. С. 24-29.
11. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. // Бюлл. Открытия изобретения. 1988. №7. Диплом №339.

Раздел 4. Моделирование теплофизических свойств рабочих агентов энерговырабатывающих систем.

РЕФЕРАТ

Отчет 20 с., 37 источников.

МОДЕЛИРОВАНИЕ, МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ТОЧЕЧНЫХ ЦЕНТРОВ, УС ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОГО ТИПА, УПРАВЛЯЮЩИЕ ПАРАМЕТРЫ, ФИЗИЧЕСКИ ОБОСНОВАННАЯ МОДЕЛЬ

Представлены результаты, развивающие и обобщающие идеи, лежащие в основе системного подхода к моделированию теплофизических свойств технически важных веществ с помощью термических уравнений состояния.

Объектами исследования являются простые молекулярно–термодинамические модели, включающие малопараметрические уравнения состояния (УС) двух типов – 1) новые, полученные на основе модели взаимодействующих точечных центров и 2) УС ван-дер-ваальсового (вдв-) типа.

Простые малопараметрические уравнения состояния по-прежнему представляют интерес вследствие их прикладного инженерно-технологического значения. Фундаментальный аспект несут малопараметрические физически обоснованные УС. Проблема получения простого физически обоснованного уравнения состояния (УС), и связанная с ней проблема выбора оптимальных УС сохраняют актуальность вследствие нерешенности.

Цель работы - разработка физически обоснованных уравнений состояния рабочих агентов энерговырабатывающих систем.

В процессе работы - общее четырехпараметрическое УС на основе простейшей молекулярной модели взаимодействующих точечных центров и исследование его аналитических возможностей. при решении проблем малопараметрических УС.

Впервые разрабатываемая модель апробируется не расчетным путем, но в рамках метода математической абдукции. Ситуация с проблемами УС вдв-типа, которые не могут быть решены в рамках стандартного подхода, полностью этому отвечает.

В результате исследования впервые решены две связанные проблемы УС вдв-типа - третьего параметра подобных УС и их связи с микроуровнем.

Демонстрируются аналитические возможности новых малопараметрических УС, полученных на основе простейшей модели молекулярного уровня.

Большая часть полученных результатов представлена в виде журнальных статей и докладов на конференциях.

Введение

Очевидно, что в идеале в оптимальной молекулярно-термодинамической модели (термин Путилова [1]) должен быть достигнут компромисс между математической точностью описания свойств с помощью уравнения состояния (УС) и физической ясностью молекулярной модели. Очевидно, что достижение такого компромисса – сложная задача. Также очевидно, что приступать к ее решению наиболее логично, обратившись к самым простым моделям двух названных уровней: термодинамического ((УС) и молекулярного (модель молекулы и межмолекулярного взаимодействия). Что касается УС при таком подходе, то они должны быть физически обоснованными. Все параметры подобного УС должны иметь физический смысл. При этом они должны быть связаны с физическими характеристиками объектов, образующих модельную систему, проявляющимися в параметрах и форме соответствующих потенциалов. Естественно допустить, что в принципе подобная задача может быть вначале решена для истинно малопараметрических УС. Именно поэтому в качестве объектов продолжающегося исследования выбраны УС с числом параметров от 2 до 5. Рассматриваются две большие группы малопараметрических уравнений состояния: новые уравнения, полученные нами на основе модели взаимодействующих точечных центров [2-7] и известные УС ван-дер-ваальсового типа [8-10]. Большая часть уравнений двух групп - кубические относительно объема *V*. Для УС вдв-типа также предложены общие формы кубических УС и показано, что при определенном задании коэффициентов из них могут быть получены все известные частные формы уравнений. На этом основании делается вывод, что возможности кубических УС исчерпаны. В то же время надо отметить, что это не главный недостаток УС вдв-типа. Самое важное, это слабая связь (а точнее, ее отсутствие) этих УС с молекулярным (или микро-) уровнем [11]. И действительно, вся связь с микроуровнем состоит в том, что авторы новых уравнений-модификаций «перекладывают» на Ван-дер-Ваальса ответственность за физику модели, когда утверждают, что используют ту же «реалистичную самую простую молекулярную модель» (взаимодействующих сфер), что и Ван-дер-Ваальс. Однако эти УС не удовлетворяют данному выше определению физически обоснованных УС. Как правило, их авторы считают, что

только два параметра имеют в них физический смысл (тот же, что и в модели Ван-дер-Ваальса). Что касается остальных параметров УС, начиная с третьего, то смысл их неопределен. В результате слабая непроявленная связь УС вдв-типа с микроуровнем порождает множество вопросов, ответов на которые в обширной литературе нет. На сегодня предложены сотни независимых эмпирических модификаций УС ВдВ. По УС накоплен огромный материал, который требует проведения интеллектуального анализа, что должно привести к новым знаниям. Однако в литературе преобладают работы расчетного характера, цель которых продемонстрировать преимущество предлагаемого УС по сравнению с некоторыми известными и тем самым обосновать его существование в информационном поле. Попытку названного выше анализа представляют наши работы [2-7, 12-17]. В них проявлено и сформулировано множество вопросов, имеющихся к этим уравнения. Ответы на них за многие годы не получены и при стандартном подходе к УС как независимым эмпирическим модификациям УС Ван-дер-Ваальса вообще получены быть не могут. В то же время только при получении ответов можно надеяться на прогресс в решении проблемы простых адекватных УС.

Такое положение подталкивает к поискам более реалистичной, по сравнению с предложенной Ван-дер-Ваальсом, модели. Задача в том, чтобы построить простое УС на основе такой модели, где более адекватно отражены отталкивание и притяжение. Это требует нового взгляда на старые проблемы и нового к ним подхода. Особенно на когнитивную проблему «третьего параметра». Однако сотни работ, выполненных в стандартном ключе, говорят о том, что научный авторитет нобелевского лауреата, т.е. Ван-дер-Ваальса, явно сдерживает новый подход. Сложившаяся ситуация точно укладывается в рамки, определяемые методом математической абдукции [18]. Имеется множество вопросов, ответы на которые невозможно получить, пользуясь существующей теорией. Строим новую модель (гипотезу). Новая модель, в рамки которой удается включить и самые известные УС, позволяет дать обоснованные ответы, в первую очередь, связанные с проблемой третьего параметра и связи их с молекулярным уровнем. Согласно методу абдукции, это доказывает адекватность новой гипотезы (модели).

Поводом вновь обратиться к анализу результатов, относящихся к УС. т.е. к области исследований, связанной с проблемами хранения и передачи информации о теплофизических свойствах веществ, стали две даты. В 2015 г исполнилось 105 лет Нобелевской премии, которую Я.Д.Ван-дер-Ваальс получил с формулировкой за «успехи в теории уравнений состояния». В следующем, 2018г исполнится 145 лет ставшему знаменитым уравнению состояния.

В процессе проводимых исследований мы опирались на основную идею системного подхода: любое изменение формы УС – модели термодинамического уровня- должно быть объяснено изменениями на молекулярном уровне, изменениями молекулярной модели. Именно он стал **методом нашего исследования**.

Проведенный анализ показал, что в иерархии термических УС отсутствует уравнение на основе модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ) – самой простой, но реалистичной модели молекулярного уровня. Наши работы последних лет направлены на то, чтобы ликвидировать этот пробел, получить новое УС и исследовать его свойства. При этом благодаря тому, что многие известные УС ВДВ типа могут быть включены в рамки модели ВТЦ, удается перевести их в разряд физически обоснованных, тем самым снять основной упрек в их адрес об отсутствии связи с микроуровнем и ответить на многие из «неразрешимых» вопросов.

Проблемы малопараметрических УС и возможность их решения в рамках молекулярной модели ВТЦ

1.О классификации малопараметрических уравнений состояния

Во Введении мы сосредоточили внимание на двух больших группах УС. УС ВТЦ, все параметры которых имеют смысл, были определены как физически обоснованные УС.

Вторую группу составили УС вдв-типа. Очевидно, к ним требуется добавить третью группу УС, которые могут рассматриваться как математические модели.

Множество известных малопараметрических УС может быть разбито на три группы. Первую из них образуют так называемые УС вандерваальсова (вдв)-типа. Авторы уравнений рассматривают их как эмпирические модификации УС Ван-дер-Ваальса (ВдВ) и считают, что в основе новых УС лежит та же молекулярная модель, что у Ван-дер-Ваальса, утверждая, что два параметра из общего числа сохраняют прежний смысл. На этом фоне вполне естественно, что основной упрек в адрес подобных УС – это их слабая (а, вернее, непроявленная) связь с микроуровнем [11]. Отдельно засчитаем само УС ВДВ как эталон сравнения.

К уравнениям второй группы отнесем такие малопараметрические УС, авторы которых не придают смысла входящим в них параметрам, но считают их неизвестными величинами. Следовательно, это чисто математическая модель.

Третью группу малопараметрических УС образуют уравнения, полученные автором и исследуемые в течение ряда лет [2-7, 12-17]. Молекулярная модель, положенная в их основу, отлична от модели Ван-дер-Ваальса. Все три параметра имеют смысл, определяемый проявлением сил взаимодействия.

Обратимся к наиболее известным уравнениям состояния трех указанных выше групп. Покажем, что уже здесь формируется ряд когнитивных проблем, вопросов, ответы на которые невозможно получить, оставаясь в границах стандартного подхода. Выделим два УС невзаимодействующих объектов - центров и сфер:

Группа - 0

$$PV = RT \qquad P = \frac{RT}{V} \tag{4.1}$$

1837г., Клапейрон, Менделеев. УС идеального газа (состояние, которое характеризуют высокая температура и очень низкая плотность; иначе – **УС невзаимодействующих центров** (точек), между которыми нет притяжения и отталкивания).

$$P(V - b) = RT \qquad P = \frac{RT}{V - b} \tag{4.2}$$

1869г., Дюпре - Абель - Нобль. УС с коволюмом (**впервые** коволюм *b* учитывает наличие собственного объема объектов системы) – **эмпирическое** термическое **УС** системы **невзаимодействующих жестких сфер.**

Группа-1

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \qquad P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \tag{4.3}$$

1873г., Ван-дер-Ваальс. (наличие собственного объема у молекул учитывает параметр *b*, а их притяжение – **впервые** – когезионная константа *a*; сам Ван-дер-Ваальс: 1) считал, что притяжение настолько слабое, что оно не меняет расстояния между центрами; 2) не настаивал на форме притягивательного вклада; 3) не упоминал о силах отталкивания - первый вклад учитывал наличие собственного объема у сфер; один из вопросов к УС, появившихся в ходе компьютерных экспериментов последнего времени – почему оно плохо описывает свойства разреженного газа и гораздо лучше - свойства твердого тела вблизи точки плавления?).

$$(P + \frac{a}{(V + c)^2})(V - b) = RT \qquad P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{(V + c)^2} \tag{4.4}$$

1880г., Клаузиус, серьезнейший оппонент Ван-дер-Ваальса (УС было предложено специально для описания результатов знаменитых опытов Эндрюса по CO_2, **впервые** введен третий параметр (смысл его не обсуждался); 100 лет спустя Мартин сделал вывод, что это УС среди множества УС вдв-типа – наиболее оптимальное, При этом параметр *a* (по Мартину) зависит от температуры, чего не было в УС-оригинале).

$$(P+\frac{a}{TV^2})(V-b)=RT \qquad P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{TV^2} \qquad (4.5)$$

1899г, Бертло (**впервые** была введена температурная зависимость в притягивательный параметр *a* (или в притягивательный вклад?)).

$$(P+\frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)})(V-b)=RT \qquad P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)} \qquad (4.6)$$

1949г., Редлих и Квонг [19] (авторы сохранили тот же смысл за параметрами *b* и *a*, что у ван-дер-Ваальса; уравнение, ненамного отличающееся математически от УС ВдВ, оказалось гораздо успешнее в описании свойств флюидов; важный вопрос был сформулирован Праузнитцем [20] – каков смысл параметра *b* в этом УС и почему его значение оказывается почти точно в два раза меньше, чем по УС (по формуле) ВдВ? Анализировалась критическая изотерма аргона. Вопрос остался без ответа до сих пор).

Пока мы в своей работе делаем упор на рассмотрение именно функциональной формы УС P(V). В этой связи то направление работ, в которых ищется зависимость когезионной константы *a* от температуры, мы опустим. Упомянем только самую популярную ее модификацию. В 1972г Соаве модифицировал УС Редлиха-Квонга, эмпирически связав этот параметр с ацентрическим фактором Питцера.

$$(P+\frac{a}{f(T)V(V+c)})(V-b)=RT \qquad P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{f(T)V(V+c)} \qquad (4.7)$$

1976, Фуллер [21]; 1976, Юздин, МакАулиф [22]; 1983, Адаши, Луги, Су [23]; 2009, Эберхарт [24] (независимо предложено трехпараметрическое кубическое УС единой функциональной формы.). Смысл параметров *b*, *a* УС – по Ван-дер-Ваальсу. Смысл вводимого третьего параметра *c* не обсуждался. УС, очевидно, может рассматриваться как обобщение УС Редлиха – Квонга.

N.B. *УС (4.7) может рассматриваться как обобщающее уравнения (4.3) - (4.6).*

В эту же группу включим еще одно известное УС:

$$(P+\frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)})(V-b)=RT \qquad P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \qquad (4.8)$$

1976, Пенг и Робинсон [25] (одна из модификаций УС ВдВ (или уже Редлиха-Квонга?), считающаяся двухпараметрической. В 70-х годах прошлого века это УС оказалось наиболее оптимальным при моделировании фазовых равновесий природных месторождений углеводородов). Преобразовав знаменатель второго вклада, получим формально совпадающее с обобщающим уравнением (4.7) УС, в котором *c* теперь не есть константа, но параметр, зависящий от плотности:

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a(T)}{V(V+c)} \qquad c=b(2-\frac{b}{V})$$

Группа - 2

$$(P+\frac{a}{TV(V-b)}-\frac{c}{T^{4/3}V^3})(V-b)=RT \qquad P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{TV(V-b)}+\frac{c}{T^{4/3}V^3} \qquad (4.9)$$

1914, Воль. Три вклада, три параметра, смысл их не обсуждался. Уравнение 4-й степени.

$$(P+\frac{a}{f(T)V(V-b)})(V-c)=RT \qquad P=\frac{RT}{V-c}-\frac{a}{f(T)V(V-b)} \tag{4.10}$$

1951, Химпан [26], трехпараметрическое кубическое уравнение. (Цикл из трех работ, три разных способа описания зависимости от Т второго вклада. УС представляет модификацию УС Воля, где смысл параметров не обсуждается вообще. Порядок введения параметров – *a,b,c* – поочередно в первом уравнении, будучи сохранен во втором, выглядит, как демонстрация автором тезиса, что **введение в УС третьего параметра лишает два первых общепринятого смысла**. (Важно заметить, что **это явный антитезис по отношению к авторам УС вдв-типа, в которых введение третьего параметра не сказывается на смысле первых двух. Кто прав –должен показать анализ, основанный на системном подходе**). Это подчеркивается нестандартными обозначениями. И в результате – это просто неизвестные параметры.

Предложенное почти одновременно с УС Редлиха - Квонга, оно осталось практически незамеченным. Возможно, этому способствовало именно нестандартное обозначение «коволюма (через *c*)», а также время выхода (после войны) и язык, на котором написана работа (немецкий), который уступил английскому статус языка международного общения

Отметим интересную возможность. Поскольку смысла в параметры *b*, *c* автор не вкладывает, поменяем их местами. Тогда получим УС, которое отличается от (4.7) только знаком, но если учесть допущение автора, что этот параметр *c* может быть, как больше, так и меньше нуля, то такое УС является более общим и включает обобщающее УС (4.7) первой группы в качестве частного случая

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{f(T)V(V-c)}$$

Даже приведенного минимума информации о самых известных УС достаточно для признания того, что проблема третьего параметра существует. При этом непонятно, почему авторы не задаются вопросом о смысле нового параметра, который входит в притягивательный вклад. Вернее, этому есть только одно объяснение - научный авторитет нобелевского лауреата – Я. Ван-дер-Ваальса, в модели которого за притяжение отвечает параметр *a*. С учетом другого факта – сегодня общепризнанного (автор неизвестен, но это не Ван-дер-Ваальс), согласно которому в УС первый вклад, куда входит параметр *b*, связан с отталкиванием сфер – на долю параметра *c* смысла «не остается». Однако первый вклад не описывает отталкивания сфер. Это известное уравнение с коволюмом (см. выше), которое учитывает наличие у объектов собственного объема и представляет УС ***невзаимодействующих*** потенциально жестких сфер. (Напомним, что сам Ван-дер-Ваальс ставил задачу получить УС, которое бы учло собственный объем сфер). К чему это ведет?

Группа -3

$$P=\frac{RT}{V}+\frac{RTb}{V(V-b)}-\frac{a}{V(V+c)}, \quad (P-\frac{RTb}{V(V-b)}+\frac{a}{V(V+c)})V=RT \tag{4.11}$$

2009, Петрик [4]. УС на основе модели взаимодействующих ТЦ. Все три параметра имеют смысл, определяемый проявлением сил межчастичного взаимодействия. УС кубическое., трехчленное. Два вклада – конфигурационные. Имеющие подобный смысл два параметра *c* и *b* дают возможность ввести параметр χ, в значении которого сравниваются проявления сил притяжения и отталкивания. Исследование УС ВТЦ приводит к заключению, что χ является управляющим параметром термодинамического уровня, определяя все

параметры УС и КФС. Возможности модели, в том числе частично в отношении связей с молекулярным уровнем исследованы и описаны в цикле наших работ за 2009-2016гг.
Объединим первые два вклада в (11)

$$\frac{RT}{V}+\frac{RTb}{V(V-b)}=\frac{RT}{V-b} \qquad (4.12)$$

Тогда УС (4.11) принимает вид, совпадающий с УС (4.7)

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V(V+c)}$$

Форма УС изменилась. Можем ли мы отследить, какие изменения отвечают этой операции на молекулярном уровне? Остался ли смысл параметров тем же, что в (4.11) для ВТЦ или мы опять вернулись к тому же УС (4.7) для жестких сфер с неопределенным параметром *c*? Если имеет место второе, то сравнение с УС вдв-типа можно проводить лишь формально. Однако благодаря переходу, обратному (12), возможному для УС (4.7), оно переходит в УС (4.11), в котором все три параметра имеют смысл. Только в ходе работы стало понятно, что такая взаимозамена в УС и переходы между ними означают имеющий смысл переход между определенными молекулярными моделями (от ТЦ в (4.11) к сферам в (4.7) и наоборот). Именно возможности такого рода переходов и решат, как будет показано, проблему третьего параметра.

2.УС ван-дер-ваальсового типа. Проблема третьего параметра

2.1.Классификация УС вдв-типа по сходству их структуры с УС ВДВ

УС Ван-дер-Ваальса (1), которое до сих пор многими считается физически наиболее обоснованным, в количественном отношении оставляет желать много лучшего. Можно допустить, что недостаточно адекватное описание свойств на основе этого УС является следствием трех различных ситуаций и все множество подобных уравнений-модификаций можно разбить на три группы, по признаку формального сходства их структуры со структурой УС Ван-дер-Ваальса:

1) «термический» член адекватен описанию свойств реальной системы, поэтому $\frac{RT}{V-b}=idem$; необходимо улучшить член $\frac{a}{V^2}$, отвечающий силам притяжения;

2) член $\frac{a}{V^2}=idem$, так как достаточно правильно отображает поведение реальной системы; неадекватность в описание вносит «неправильный» член $\frac{RT}{V-b}$, следовательно, надо улучшить вклад, связанный с отталкиванием,

3) оба вклада не адекватны; оба должны быть улучшены.

Если «рассортировать» множество УС по указанному признаку, то выясняется, что у каждого из трех подходов имеются свои явные или неявные сторонники. Перечислим некоторых из них, наиболее известные:

- ✓ 1-ая группа УС, авторы: Клаузиус (1880), Бертло (1900), Редлих и Квонг (1949), Пенг и Робинсон (1975), Мартин (1979), Харменс, Кнапп (1980), Тейа (1986), Баталин, Брусиловский (1992);
- ✓ 2-ая группа УС, авторы: Лоренц (1881), Егер (1891), Больцман и Мах (1899), Вукалович, Новиков (1939), Карнахан, Старлинг (1972), Каплун, Мешалкин (2001);
- ✓ 3-я группа УС, авторы: Шиллер (1890), Кэм (1919), Мартин (1967), Ишикава, Чанг, Лу (1980), Явери, Юнгрен (1988).

Вид этих и многих других уравнений можно найти в обзорной литературе [4-6, 11] по проблеме УС. Напомним, что все УС вдв-типа рассматриваются как независимые. Обратимся к другому варианту классификации тех же УС.

2.2. Классификация УС вдв-типа по числу параметров

Обычный способ классификации УС – «сортировка» по числу параметров. Такой подход к УС, очевидно, подчеркивает математический аспект модели. Далее приведены результаты анализа, включая самые известные УС.

2а. «Двухпараметрические» уравнения состояния. Приведем вид нескольких двухпараметрических УС, начиная с самого знаменитого:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$ – УС Ван-дер-Ваальса (1873) (4.3)

Напомним суть оригинальной модели ВДВ: цель УС - учесть наличие собственного объема у молекулы – жесткой сферы (с ним связан параметр b, за это отвечает первый вклад в (4.3)) и существование очень слабого притяжения между ними (оно настолько слабое, что не влияет на трансляцию), a – когезионный параметр; об отталкивании речь не шла.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)}$$ – УС Редлиха и Квонга (1949); (4.6)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)}$$ – УС Пенга и Робинсона (1976);

Современное представление – первый вклад в этих УС отвечает отталкиванию жестких сфер. Как правило, авторы считают, что два параметра b, a новых УС имеют тот же смысл, что и в УС Ван-дер-Ваальса. Некоторые авторы объясняют достаточно хорошее качество этих известных УС тем, что, хотя оба вклада соответствующих уравнений некорректны, но ошибки взаимно уничтожаются. Вероятно, такой взгляд имеет право на существование именно при эмпирической модификации УС. В то же время мы ставим своей целью получение и поиск «физических» УС, в основе которых лежат модели с имеющими смысл параметрами. И потому переход к более адекватной молекулярной модели автоматически должен обозначать более адекватное описание отдельных вкладов УС. Уже на этом этапе можно привести **ряд вопросов** к этим УС, на которые невозможно получить ответы, если оставаться в рамках обычного подхода. Например, почему УС Редлиха-Квонга, которое как математическая модель совсем ненамного сложнее УС ВДВ, намного успешнее его в расчетах, что отмечали многие авторы? Почему УС ВДВ, будучи предложено для описания свойств газов, хуже описывает свойства разреженного газа, чем свойства твердого тела при температуре, близкой к температуре плавления [27]? Каков «корректный» смысл параметра b в УС Редлиха-Квонга [28]?

2б. Трехпараметрические уравнения состояния – две формы. Первая группа УС (RT/(V-b)=idem). Впервые третий параметр был введен Клаузиусом в 1880г в УС, специально построенное для описания результатов знаменитых опытов Эндрюса по двуокиси углерода. Трехпараметрические УС в общей для УС 1-й группы форме (4.7) были предложены независимо в трех работах [21-23] – почти сто лет спустя. Смысл нового параметра c авторами работ не обсуждался

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V(V + c)} \qquad (4.7)$$

Многие из известных УС (в том числе и приведенные выше двухпараметрические), относящиеся к первой выделенной группе УС вдв-типа, после простого преобразования

могут быть записаны в общем виде (4.7) трехпараметрического (b,c,a) уравнения. Приходится признать существование **проблемы третьего параметра *c*** УС. **Первый вопрос** – о смысле нового параметра, который входит в притягивательный вклад. Непонятно, почему этот вопрос не обсуждается. Вернее, этому есть объяснение - научный авторитет нобелиата – Я. Ван-дер-Ваальса, согласно которому за притяжение отвечает параметр *a*. С учетом другого современного положения (автор неизвестен, но это не Ван-дер-Ваальс), согласно которому в УС первый вклад связан с отталкиванием сфер – на долю параметра *c* «смысла не остается». Однако этот вклад не описывает отталкивания сфер. Это уравнение с коволюмом, которое учитывает наличие у объектов собственного объема и представляет УС невзаимодействующих потенциально жестких сфер. (Собственно, так полагал и сам Ван-дер-Ваальс, предлагая свое УС). **Второй**, важный **вопрос** – к чему вообще ведет появление в УС третьего параметра? Этот вопрос был нами поставлен в [29]. Как это может отразиться на двух первых параметрах? (в литературе ни вопроса, ни дискуссии мы не встречали). Очевидно, можно предложить несколько вариантов ответа. Если УС рассматривается формально как математическая конструкция, неважен смысл параметров. Если же оно рассматривается как уравнение, в основе которого лежит конкретная молекулярная модель, ***все*** параметры должны иметь смысл. Подтверждением первого варианта является УС Химпана (4.10) и его подход [26]

$$(P+\frac{a}{f(T)V(V-b)})(V-c)=RT \qquad P=\frac{RT}{V-c}-\frac{a}{f(T)V(V-b)}$$

Порядок введения в первом уравнении параметров – *a,b,c* - поочередно - будучи сохранен во втором, выглядит, как демонстрация автором тезиса, что **введение в УС третьего параметра лишает два первых общепринятого смысла либо изменяет его**, но т.к. автор не знает, как именно, он вообще не затрагивает эту проблему. Подтверждением второго варианта ответа служат результаты, полученные нами для модели взаимодействующих точечных центров, где все три параметра УС имеют смысл и связаны с проявлением межмолекулярных сил. (Об этом – далее). А вот УС вдв-типа из этой схемы выпадают. Авторы УС-модификаций (т.е. новых уравнений) утверждают, что параметры *a*, *b* имеют тот же смысл, что в модели ВДВ, следовательно, **введение третьего параметра не сказывается на смысле первых двух**. Корректно ли такое допущение – должен показать анализ.

Весьма интересно с новых позиций оценить УС Ван-дер-Ваальса, которое, очевидно, также является частным случаем УС (4.7). Логично задать вопрос – чем выделяется среди всех других УС этой формы знаменитое УС, считающееся наиболее физически обоснованным? Возможный ответ – тем, что для него равен нулю некий параметр c, не имеющий в этой модели смысла.

УС второй и третьей групп. Обратимся ко второй выделенной по сходству структуры группе УС вдв-типа. Анализ УС вдв-типа был бы неполон без уравнения возмущенной жесткой сферы, предложенного Карнаханом и Старлингом [30]. Считают, что в этой модели учет действия сил отталкивания является теоретически обоснованным и вклад представлен полиномом:

$$\frac{RT}{V}\left[\frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3}\right], y=b/4V$$

.

Самые известные УС на этой основе образованы добавлением к нему притягивательных вкладов УС Ван-дер-Ваальса и Редлиха – Квонга. (Заметим, что полученные УС в этом случае уже не являются кубическими). Согласно нашей (формальной) классификации УС,

только в первом случае мы получаем УС из группы №2 (где a/V^2=idem). Во втором же случае, как и во всех других, где изменен притягивательный вклад, получаем УС из группы №3.

Это УС применил Праузнитц, исследуя УС Редлиха-Квонга и сравнивая качество описания, и сделал важные выводы [20,28], из которых мы отметим два. Во-первых, Праузнитц пришел к заключению, что смысл константы *b* (если, следуя Ван-дер-Ваальсу, связывать ее с объемом молекул, причем именно обычной формулой $b = 4 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$, где *d* - это диаметр молекулы) здесь не определен, затемнен, а само значение - «некорректное». Он показал, что добиться улучшения совпадения при расчете фактора сжимаемости Z для двух случаев – уравнения Карнахана-Старлинга и второго, термического, общего для многих УС вдв-го типа (где RT/(V-b)=idem), можно, если принять, что во втором случае параметр *b* имеет «эффективное» значение, в два раза меньшее, чем *b* для отталкивательного вклада уравнения Карнахана - Старлинга). Во-вторых, было отмечено, что если для чистых веществ эту величину можно рассматривать как подгоночный параметр, то при расчетах свойств смесей необходимо ясно представлять физический смысл этой величины. **Вопросы остались без ответа**.

Отметим весьма интересную, на наш взгляд, работу Ишикавы, Чанга и Лу [31], в которой авторы предложили УС с более простым первым вкладом, чем полином в уравнении Карнахана-Старлинга. Разработанное ими УС очевидным образом объединяет модифицированный первый вклад и притягивательный «хвост» в виде вклада, взятого от УС Редлиха-Квонга и представляет кубическое уравнение (что желательно для многих):

$$P = \frac{RT}{V}\left(\frac{2V+b}{2V-b}\right) - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}. \qquad (4.13)$$

Числовые коэффициенты Ω_a и Ω_b, появляющиеся в УС (4.13) после перевода его к приведенному виду (относительно критических параметров), были определены авторами для 22 веществ. Как считают сами авторы, предложенное ими УС дает лучшие результаты, чем УС Пенга – Робинсона,

Включим в рассмотрение УС А.Б.Каплуна и А.Б.Мешалкина [32], которое было выделено нами в ходе работы по систематизации и анализу УС:

$$P = \frac{RT}{V}\left(1 + \frac{c}{V-b}\right) - \frac{a}{V^2}. \qquad (4.14)$$

Вид уравнения (4.14) был получен на основании анализа опытных данных для шести хорошо изученных веществ – сюда вошли аргон, метан, двуокись углерода, аммиак, кислород и четырехфтористый углерод. Параметры a, b, c УС (4.14) рассматривались авторами как подгоночные константы, их значения были восстановлены по опытным данным для индивидуальных веществ. Было получено, что отношение $c/b > 1$ и изменяется от $1{,}8$ (для аргона) до $3{,}3$ (для двуокиси углерода). Расчеты показали преимущество нового УС по сравнению с некоторыми известными. Авторы [32], подобно многим, утверждают, что молекулярные представления Ван-дер-Ваальса не изменялись, т.е. смысл параметров b, a – обычный; они связаны соответственно с размером «молекул» и их притяжением. О физическом смысле параметра c УС (4.14) в опубликованных до 2010г работах авторы вообще не упоминают, т.к. он им непонятен.

Очевидно, что теперь мы уже явно выходим на когнитивную «проблему смысла третьих параметров» в УС двух сформированных групп.

К простому УС (4.14), в котором «сохранен дух идей Ван-дер-Ваальса», авторы пришли не сразу. Вначале первый вклад в УС имел вид полинома шестой степени по нечетным степеням плотности (с шестью коэффициентами, не имеющими физического смысла). И уже от него перешли к простой функции.

Явно или неявно авторы двух из последних анализируемых работ [31] и [32] следуют

напутствию, высказанному много лет назад [33] Л.П.Филипповым: «Важно подчеркнуть желательность отхода от традиционных бездумно-полиномных способов описания PVT-соотношений, поисков компактных и физически осмысленных форм представления термического (и калорического) УС». Прежде чем представить результаты своих исследований, полученных в этом направлении, затронем здесь еще ряд вопросов об УС с числом параметров, как равным, так и большим трех. Например, отметим, что отдельно в [29] был проведен подробный

2.3. Критический анализ трехпараметрических УС единой функциональной формы, которые были предложены разными авторами в разное время.

Объясним, почему мы выделили для анализа именно работы, в которых были предложены трехпараметрические УС единой формы. В различных областях науки наблюдаются ситуации, когда независимо разными исследователями в разное (или в одно и то же) время предлагаются новые подходы, единые по сути или новые уравнения одинаковой формы. Такое имеет место и для термических УС с различным числом параметров. Для нас на данном этапе обобщений представляют интерес именно трехпараметрические УС. Подведем предварительный итог рассмотрения из [29] .

Адаши и др [23].: Смысл третьего параметра не установлен. В качестве определяющего выбирают параметр B (β), связанный с размером «молекулы» и входящий в отталкивательный вклад. Получено расчетное выражение, связывающее его с ацентрическим фактором Питцера $\omega_{p..}$ В расчетные формулы входит величина Z_C*, больше экспериментального КФС Z_C.

В двух работах [21, 22] фактически было введено в рассмотрение отношение двух параметров (один не имеет смысла заведомо, смысл второго под сомнением). В то же время оно проявило себя как имеющий смысл управляющий параметр в новой модели:

Фуллер [21]: вводит в рассмотрение третий параметр неявно - в виде произведения двух параметров c=bχ. Из-за непонятного для автора смысла нового коэффициента χ в качестве определяющего выбирается β (b). Интересно, как автор находит область значений.

Юздин, МакАулиф [22]: в качестве определяющего задается КФС Z_C. Его значения больше экспериментальных на 20-30%. Результаты расчетов третьего нового параметра C_C для трех значений КФС удалось обобщить. Методом математической индукции было получено $\theta = (1+C_C/B_C)^{1/3}$ и выражения для всех параметров УС и КФС в виде степенных функций от θ. В связи с неустановленным смыслом третьего параметра авторы отказываются от общих соотношений и возвращаются к КФС. Тем самым, 40 лет назад был получен важный результат, который не удалось понять ни авторам, ни тем, кто шел за ними.

Эберхарт [24]: определяющий фактор - КФС. Пожалуй, это единственная из известных нам работ, где автор, определяя параметры УС, говорит о новом параметре *c*, что он наравне с *a* связан с силами притяжения. Интересно, что ряд выражений для параметров оказывается связан с опосредованным соотношением между проявлением сил притяжения и отталкивания: $\rho = \frac{1+\gamma}{1-\beta}$.

Химпан [26]: определяющий фактор – КФС. То обстоятельство, что параметр *c*, играющий в УС роль «коволюма», никак не определен, дает возможность автору не загонять его в стандартные рамки значений 3-4, что делают авторы других уравнений, когда заменяют экспериментальные значения КФС на большие на 20-30%. Последняя проблема связана с тем смыслом, который вкладывается обычно в параметр *b* УС вдв-типа, имеет важное значение и требует подробного рассмотрения.

2.4.Трехпараметрическое общее УС. Упущенные 40 лет назад возможности

Кроме того, отметим проведенный подробный анализ [34] УС, предложенного в работе [22], 40 летний юбилей которой остался незамеченным. На наш взгляд, работа несомненно заслуживает большего внимания, поскольку в ней получены важные результаты.

Но, т.к. они получены формальным способом (индукцией), то физический смысл их не был понят даже авторами работы. В результате была упущена возможность решить ряд проблем - в том числе фундаментальных, относящихся к связи малопараметрических УС с микроуровнем. В то же время это оказывается возможно при системном подходе к моделированию. Результаты, полученные нами для самой простой модели – молекулярной (взаимодействующие точечные центры) и термодинамической (УС на ее основе) –не только объясняют соотношения работы [22], но представляют обоснованные ответы на вопросы, которые не находят своего разрешения при стандартном подходе к УС вдв-типа.

Юздин и МакАулифф в [22] исходя из УС Редлиха-Квонга-Соаве предложили трехпараметрическую (*a*,*b*,*c*) его модификацию (для одного моля, обозначения стандартные, смысл параметров *b*, *a* – обычный, по Ван-дер-Ваальсу):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha(T)}{V(V + \tilde{n})} \qquad (4.15)$$

Смысл вновь введенного третьего параметра *c* не обсуждался.

Перейдя в УС от давления *P* к фактору сжимаемости *Z=PV/RT* и получив для него кубическое уравнение, для трех коэффициентов: C_C, B_C, A_C приведенного УС (единица приведения – RT_C/P_C,) в критической точке α(T) =1)

$$\tilde{N}_c = \frac{\tilde{n}P_c}{RT_c}, B_c = \frac{bP_c}{RT_c} \quad A_c = \frac{aP_C}{R^2T_C^2}$$

авторы [22] получили выражения:

$$C_C^3 + C_C^2(6Z_C - 1) + C_c(4Z_C - 1)3Z_C + (8Z_C - 3)Z_C^2 = 0$$

$$B_C = C_C + 3Z_C - 1$$

$$A_C = Z_C^3 / B_C$$

Критический фактор сжимаемости Z_C – единственная величина, которая определяет все три приведенных параметра нового УС. По этим выражениям были рассчитаны параметры трех известных УС – идеального газа (Z_C=1), Ван-дер-Ваальса (Z_C=3/8) и Редлиха - Квонга (Z_C=1/3). На основе индукции авторы смогли получить обобщающее выражение

$$(1+C_C/B_C)^{1/3} = \theta \qquad (4.16)$$

Далее для всех параметров УС были получены выражения в виде функций от θ

$$\tilde{N}_C = \frac{\theta^3 - 1}{(1+\theta)^3}, \; B_C = \frac{1}{(1+\theta)^3}, \; A_C = \left(\frac{1+\theta+\theta^2}{(1+\theta)^2}\right)^3, \; Z_C = \frac{1+\theta+\theta^2}{(1+\theta)^3}. \qquad (4.17)$$

Подчеркнув простоту новых формул, авторы возвращаются к первым выражениям и КФС Z_C как управляющему параметру. Надежда, что это должны быть реальные значения КФС, не оправдалась. КФС Z_C заменили величиной Z_C* («критический параметр сжимаемости»), значения которой больше экспериментальных значений и близки к 1/3. Находят ее авторы по данным о плотности жидкостей. Поскольку третий параметр входит в определение нового фактора, и далее во все соотношения, а смысл его не определен, то авторы должны были ответить на целый список вопросов (они приведены в [34]), который и определит проблему третьего параметра

3. **Четырехпараметрические УС.** Известны несколько вариантов наиболее общего вида кубического УС для уравнений 1 группы. В монографии [35] Баталина, Брусиловского, Захарова исследовано кубическое УС вида:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T,V)}{(V + c)(V + d)}. \qquad (4.18)$$

Авторы считают, что параметры *b*, *c*, *d* являются константами, *a* – зависит от температуры. Формулы для расчета параметров УС работают, если заданы два независимых параметра: Z_C,

$\Omega=\alpha^{1/3}$. При этом Z_c - это математический параметр, определяемый формой уравнения, но не экспериментальное значение КФС.

Была проведена большая расчетная работа и показано, что УС в форме (4.18) существенно лучше по сравнению с УС Пенга-Робинсона описывает свойства исследованных веществ (что касается этого УС, то оно было признано наилучшим в середине 70-х годов прошлого века при расчетах углеводородных систем). В то же время, получив такой результат для нового УС, авторы не предпринимают попыток его объяснить. Они демонстрируют стандартный подход в отношении УС – модель тем лучше, чем больше в ней подгоночных параметров. Поэтому УС (4.18) с 4-мя параметрами лучше, чем УС (4.7) – с тремя. **Вопросы** остаются.

4. Пятипараметрическое УС вдв-типа 1-й группы. Обратимся в качестве примера стандартного подхода к исследованию в [36] общей формы кубического УС первой группы с пятью параметрами: a, b, k_1, k_2, k_3

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a(V-k_3b)}{(V-b)(V^2+k_1bV+k_2b^2)}. \qquad (4.19)$$

Параметры k_1, k_2, k_3 могут быть константами. При переходе к приведенному виду УС (4.19) к ним добавляется еще критический фактор сжимаемости (КФС) Z_c и, кроме того, авторы привлекают значение приведенного второго вириального коэффициента B. Согласно [36]: «Три параметра из этого набора могут быть ***произвольно*** (курсив наш) выбраны как независимые переменные и когда этот выбор сделан, значения четырех других могут быть получены из основных уравнений». Логическим представляется подход, когда в таком качестве выбирается тройка имеющих (по мнению автора) физический смысл величин - Z_c, B_c, b. Однако успешные УС получаются, когда берется k_3=1, а k_1 и k_2 затем подбираются, чтобы свойства попали в желаемый интервал.

Проведя расчеты фугитивности для метана (36 наборов), авторы приходят к выводу, что в тройках-наборах возможны не любые, но только некоторые комбинации величин (объяснения почему? - нет). И самое главное, неясно – **почему именно задание не имеющих физического смысла параметров дает успешные УС?** Нам неизвестно, чтобы в литературе были даны ответы на эти **вопросы**.

Выше проведен анализ УС вдв-типа, которые представляют эмпирические модификации уравнений ВДВ и Редлиха-Квонга и сформулирован круг вопросов, ответов на которые не дано в литературе. Сложившаяся ситуация отвечает предпосылкам применения такого метода исследования как абдукция [18]. Требуется предложить новую гипотезу, новую модель. И если в рамках новой модели будут получены ответы на все вопросы, она должна быть принята в качестве адекватной. Об уравнениях состояния, полученных на основе новой молекулярной модели, и ее возможностях – в следующих разделах.

3. УС на основе новой модели ВТЦ. Возможности модели

Составляющим простейшей молекулярно-термодинамической модели оказывается УС. полученное на основе самой простой молекулярной модели точечных центров (с учетом их притяжения и отталкивания).

Как известно, чаще всего потенциальная энергия взаимодействия пары точечных центров описывается центральными потенциалами Ми(n-m) [37]:

$$U(r)=\frac{a}{r^n}-\frac{b}{r^m},$$

n>m>3, a и *b* – неопределенные коэффициенты (либо константы индивидуальности). Последние могут быть выражены через координаты особых точек потенциальной кривой после наложения определенных математических условий, фиксирующих эти точки (нуль, минимум, перегиб функции).

Общее четырехпараметрическое УС для модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ) было получено нами в виде:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTd}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+\tilde{n})}. \qquad (4.20)$$

Напомним, что 1) УС ВТЦ получено на основе «доваальсовой» информации. 2) все параметры имеют смысл, определяемый межмолекулярным взаимодействием; 3) смысл параметров b, а УС ВТЦ отличается от смысла параметров УС вдв-типа, обозначенных так же.

Привлечем к пояснению смысла параметров общего УС ВТЦ (4.20) язык индексов потенциалов Ми(n-m). Два параметра: $b=\Delta V$ (ТЦ, отт) и $c=\Delta V$ (ТЦ, прит) – фиксируют сам факт проявления в системе сил отталкивания и притяжения между модельными объектами (ТЦ), противоположную их направленность, а также неравенство – в общем случае – величин, $b \neq c$, $b>0$, $c>0$; параметр d – фиксирует отличия в характерах (форме) сил реалистичного отталкивания ($n\neq\infty$): $d\geq b$ от «жесткосферного» ($n=\infty$), $d=b$; параметр $a(V,T)$ – фиксирует отличие проявления характера сил притяжения ($m\neq n$) от «реалистичного» характера сил отталкивания. К исследованию свойств общего для ВТЦ УС(4.20) мы намерены обратиться в дальнейшем.

Самым важным оказывается то, что смысл (всех!) приведенных выше параметров УС позволяет ввести два относительных фактора (параметра), связывающие проявления сил притяжения и отталкивания $c/b=\chi$, $d/b=\gamma$ в отношении свободного (или доступного) для модельных объектов объема. Эти параметры оказываются управляющими, определяя значения приведенных параметров и критического фактора сжимаемости (КФС). В отчете за 2016 г была приведена информация, связанная с возможностями χ - упр. параметром термодинамического уровня моделирования.

Если параметры УС (4.20) считать постоянными, то это уравнение кубическое. И тогда можно пользоваться всем набором его стандартных преимуществ. В ином случае УС (4.20) превращается в уравнение четвертой степени относительно объема, что вынуждает искать численное решение УС. Этот пока наиболее общий – из рассмотренных нами для модели ВТЦ – случай требует подробного отдельного исследования.

В этой связи мы ограничимся рассмотрением двух «пограничных» однопараметрических семейств УС, замыкающих двухпараметрическое семейство УС в модели ВТЦ. Первое семейство УС отражает жесткий характер отталкивания и оптимизированный – притяжения. Второе семейство УС - с модифицированным отталкивательным вкладом и очень слабым притяжением.

Приведем все формы УС, отнесенные нами к модели ВТЦ, которые могут потребоваться при анализе и УС вдв-типа:

$P = \frac{RT}{V}$ (невзаимодействующие ТЦ) $P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)}$ (жесткое отталкивание ТЦ)

$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}$ (жесткое отталкивание и оптимизированное притяжение (снято условие слабости), c=const=χb) (4 21)

$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+b(k_1+k_2b/V))}$ (Те же проявления сил, c≠const, $c = b(k_1 + k_2 b/V)$)

$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTd}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+0)}$ (смягченное отталкивание и слабое притяжение ТЦ, c=0)

$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTd}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}$ (смягченное отталкивание, оптимизированное притяжение, c=χb)

Два семейства УС с предельными соотношениями между проявлениями сил притяжения и отталкивания выделяются своими возможностями. Первое семейство включает

УС, дающие реалистичные значения критического фактора сжимаемости (Z_C=0.25-0.30). Второе семейство содержит УС, для которых коэффициент, связывающий критический молярный объем и «вандерваальсов размер» объекта ($k_x=V_c/b_w$), имеет реалистичные значения (2.2-2.5).Очевидно, что общее УС должно объединить преимущества, давая реалистичные значения обоих параметров.

Итак, в ходе анализа УС вдв-типа были поставлены важные вопросы. Некоторым из них много лет, они зафиксированы в статьях, но ответов на них нет в литературе различных рейтингов. Цель нашей работы - показать, что получить ответы возможно в рамках новой простой модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ).

4. О возможном включении в модель ВТЦ известных УС вдв-типа. Превращение независимых УС в однопараметрическое семейство УС

Со времени получения первых результатов в модели ВТЦ, возник вопрос – можно ли подключить к анализу и использовать накопленную в литературе информацию по УС вдв-типа и как это сделать, если ни о каких управляющих параметрах для этих УС речь нигде не идет? Можно ли включить эти УС в рамки модели ТЦ? Оказалось, что такая возможность появляется благодаря нашему основному допущению о жестком характере отталкивания ТЦ в УС (4.21). Именно потому проще всего включить в рассмотрение 1-ю группу УС ван-дер-ваальсового типа, для которых первый вклад имеет одинаковую форму *RT/(V-b)*. (При этом мы отказываемся от рассмотрения его как отталкивательного вклада и возвращаем ему истинный смысл УС с коволюмом как УС невзаимодействующих жестких сфер). Информация о χ тогда найдется по виду самих УС. Это самая многочисленная группа уравнений. Авторы некоторых из них: Ван-дер-Ваальс (1873), Клаузиус (1880), Бертло (1900), Редлих, Квонг (1949), Эбботт (1973), Пенг и Робинсон (1976), Фуллер (1976), Юздин и Макаулиф (1976), Мартин (1979), Харменс и Кнапп (1980), Шмидт и Венцель (1980), Патель и Тейа (1986), Баталин, Брусиловский (1992), Эберхарт (2007). Указанный первый вклад этих УС распадается на сумму двух, согласно:

$$\frac{RT}{V-b}=\frac{RT}{V}+\frac{RTb}{V((V-b)}$$

и такое изменение формы вклада, преобразование УС – модели термодинамического уровня - отвечает изменению молекулярной модели, состоящему в переходе от невзаимодействующих жестких сфер к жестко отталкивающимся ТЦ. Следующий шаг состоит в преобразовании притягивательных вкладов, явном выделении третьего параметра. При этом для параметра *c* возможны две формы. После этого различные УС вдв-типа могут быть приведены к виду, отвечающему УС ВТЦ (3). **В результате такого перехода между молекулярными моделями (от сфер к центрам) все параметры переформулированных УС вдв-типа приобретают определенный смысл, и мы получаем целую группу конкретных УС - известных и исследованных, но принадлежащих модели ВТЦ.** Главное преимущество такого перехода – проявленный физический смысл у всех параметров, установление связи с молекулярным уровнем, что определяет повышенную информационность модели. В этом случае УС, предложенные в свое время независимо различными авторами в качестве общих, уже не являются таковыми, но представляют уравнения одного семейства, различие между которыми определяется различием в соотношении проявлений межмолекулярных сил, что обеспечивается разными значениями χ. Впервые появляется физическая основа для прямого сравнения качества УС. На первый взгляд изложенное представляется почти очевидным, но легкость перехода объясняется только предположениями о жестком отталкивании ТЦ. Случай более реалистичного отталкивания уже не является столь простым.

5. Апробация модели

Особое значение имеет то обстоятельство, что в рамки модели ВТЦ удается включить многие УС вдв-типа. Это приводит к рассмотрению указанных уравнений как УС одного семейства. Положение УС в семействе определяется значением управляющего параметра (χ или γ), т.е. тем, как соотносятся проявления сил притяжения и отталкивания в отношении

доступного объема. Очевидно, что имеющиеся в н/литературе результаты многочисленных расчетов для конкретных УС (с целью выявить наиболее адекватное УС) должны позволить существенно усилить и дополнить аналитические возможности нового УС для взаимодействующих точечных центров и послужить основой для более реалистичных физически обоснованных УС.

Исключительно важным представляется обоснованный переход на молекулярный уровень модели. Вид полученных формул позволил сначала формально ввести новый параметр θ, что существенно их упростило, превратив в аналитически полученные степенные зависимости. Недавно смысл нового параметра молекулярного уровня был окончательно установлен. Управляющий параметр θ модели оказался связан с отношением характерных размеров «молекул», т.е. эффективных размеров, проявляемых ТЦ. В связи с этим на первый план выходит проблема адекватного моделирования межмолекулярного взаимодействия, результат которого и определяет характерные размеры.

5.1.Об общем УС ВТЦ и одном УС вдв-типа из третьей группы

Вернемся к УС из работы [31], которое было предложено в качестве общего УС. Авторы предложили УС с более простым первым вкладом, чем полином в уравнении Карнахана-Старлинга

$$P = \frac{RT}{V}\left[\frac{2V+b}{2V-b}\right] - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \qquad (4.13)$$

Пока мы занимаемся изучением только функциональной зависимости $P(V)$ термического УС. Преобразуем выражение в квадратной скобке:

$$\frac{2V+b}{2V-b} = \frac{(2V-b)+b+b}{2V-b} = 1 + \frac{2b}{2V-b} = 1 + \frac{b}{(V-b/2)}.$$

Тогда УС (10) примет вид:

$$P = \frac{RT}{V}\left[1 + \frac{b}{(V-b/2)}\right] - \frac{a}{V(V+b)}. \qquad (4.22)$$

Сравним новую форму УС (4.22) с предложенной нами общей формой УС ВТЦ (4.20). Совпадение структуры двух уравнений очевидно. Переобозначим коэффициенты в (4.22) :

$$b_{eff} := b/2, c = b = 2b_{eff}, d = b = 2b_{eff}.$$

Тогда вид УС:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RT\,2b_{ef}}{V(V-b_{ef})} - \frac{a}{V(V+2b_{ef})}$$

Этому отвечают следующие значения введенных нами в модели ТЦ параметров: $\chi = 2, \gamma = 2$. Очевидно, что и это уравнение не может рассматриваться в качестве общего термического УС. Оно представляет частный случай общего УС ВТЦ (5), с конкретным соотношением между параметрами, определяемыми проявлением сил притяжения и отталкивания ТЦ в отношении доступного объема.

Мы обсудили только часть вопросов, которые удается разрешить в рамках новой модели ВТЦ. Однако понятно, что и они образуют фундамент для дальнейших исследований более сложных молекулярных моделей в качестве основы для новых УС. В заключение наметим в качестве возможной оптимизации полученного УС - переход от примитивной модели молекулы в виде точечного центра к более реалистичной, в качестве которой может рассматриваться модель сфер (или исследованная нами раньше модель сферических оболочек).

5.2. Молекулярная модель взаимодействующих жестких сфер

В заключение продемонстрируем еще одну возможность нового подхода в отношении известных УС.

В монографии [35] Баталина, Брусиловского, Захарова приведено и исследовано кубическое УС (ББЗ) наиболее общего вида:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T,V)}{(V+c)(V+d)}. \qquad (4.18)$$

Авторы считают, что параметры b, c, d являются константами, a – зависит от температуры. Формулы для расчета параметров УС работают, если заданы два независимых параметра: Z_c, $\Omega = \alpha^{1/3}$. При этом авторы предупреждают, что Z_c – это математический параметр, определяемый формой выбираемого уравнения.

Была проведена большая расчетная работа. Было показано, что УС в форме (4.18) существенно лучше (в несколько раз или на много процентов) по сравнению с УС Пенга-Робинсона описывает свойства исследованных веществ (что касается этого УС, то, как пишут сами авторы, оно было признано наилучшим в середине 70-х годов прошлого века. УС Пенга-Робинсона также может быть включено в однопараметрическое семейство УС ВТЦ). В то же время, получив такой результат для нового УС, авторы не предпринимают попыток объяснить его на молекулярном уровне.

Развиваемый новый подход дает такую возможность – мы можем в рамках нашей модели предложить объяснение, почему это имеет место.

Итак. Для молекулярной модели взаимодействующих ТЦ (которую мы позиционируем как самую простую) нами получено УС вида (2):

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)}.$$

Здесь V – это объем системы, который совпадает с доступным объемом, если модельные объекты – в данном случае – точечные центры – не взаимодействуют. Коэффициенты b, c имеют смысл изменений доступного объема, вызванных действием отталкивания и притяжения.

Перейдем к более реалистичной модели, заменив точечные центры жесткими сферами определенного диаметра (объема). Попытаемся применить тот же подход, что и при рассмотрении системы взаимодействующих ТЦ и запишем трехчленное УС жестких сфер, между которыми действуют силы отталкивания и притяжения, сохранив тот же смысл у параметров УС:

$$P = \frac{RT}{V - b_1} + \frac{RTb}{(V-b_1)(V-b_1-b)} - \frac{a(T)}{(V-b_1)(V-b_1+c)}.$$

Параметры этого УС имеют следующий смысл: b_1 определен наличием у жесткой сферы собственного объема, b, c и a связаны с проявлением действующих сил – отталкиванием, притяжением и различием в их характере соответственно. Преобразуем УС следующим образом:

$$P = \frac{RT(V-b_1-b)+RTb}{(V-b_1)(V-b_1-b)} - \frac{a(T)}{(V-b_1)(V-b_1+c)},$$

$$P = \frac{RT}{(V-b_1-b)} - \frac{a(T)}{(V-b_1)(V-b_1+c)}. \qquad (4.23)$$

Переопределим константы уравнения (4.23):

$$P = \frac{RT}{V-(b_1+b)} - \frac{a(T)}{(V-b_1)(V+(c-b_1))},$$

$$b+b_1 = b', \ -b_1 = c', \ \ c-b_1 = d'.$$

Уравнение примет окончательный вид:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a(T)}{(V + c)(V + d)}.$$

По форме это уравнение совпадает с тем общим кубическим уравнением ББЗ, что предложено в [35].

Следовательно, успех УС ББЗ и его преимущества по сравнению с (одним – самым оптимальным) УС Пенга-Робинсона физически обеспечены не тем, что оно включает 4 параметра, но тем, что в его основе лежит более реалистичная молекулярная модель – по сравнению с моделью точечных центров.

Закдючение. Анализ проведенной работы и полученных для простой молекулярно-термодинамической модели результатов позволяют считать их основой при решении связанных между собой проблем - получением простого физически обоснованного уравнения состояния (УС), и разработкой эффективной методики выбора оптимальных уравнений среди известных малопараметрических.

Список использованных источников

1.К.А. Путилов. Термодинамика простейших жидкостей//Исследования по термодинамике. Изд. «Наука», Москва, 1973

2. Петрик Г.Г. Новый взгляд на старую проблему. Ч.1. О смысле коэффициентов малопараметрических уравнений состояния // Сб.трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсир. средах». 2005. Россия. Махачкала. С. 109-112.

3.Петрик Г.Г., Гаджиева З.Р. В поисках адекватных моделей. О новом подходе к получению термических уравнений состояния и его возможностях. Вестник ДНЦ РАН. 2007.-№27.с.5-12.

4. Петрик Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния.1.Модель взаимодействующих точечных центров // Мониторинг. Наука и технологии. 2009, 1, 45-61.

5. Петрик Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 2.Поиски оптимальной функциональной формы притягивательного вклада // Мониторинг. Наука и технологии. 2010. 2. С.79-92.

6. Петрик Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 3.Поиски оптимальной формы отталкивательного вклада // Мониторинг. Наука и технологии. 2010. 3. С.84-97.

7. Петрик Г.Г. О когнитивных проблемах в теплофизике, связанных с передачей информации, на примере малопараметрических уравнений состояния // Мониторинг. Наука и технологии. 2016. 3. С.58-71.

8. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнения состояния реальных газов. М. 1948.

9. Anderko A. Equation of state methods for the modeling of phase equilibria. Fluid Phase Equil. 1990.61.145-225.

10. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч.- М.: Мир, 1989

11. Anderko A. Cubic and generalized van der Waals equations/ Equations of state for fluids and fluid mixtures. Part I. Experimental Thermodynamics Volume V. Edited by J.V.Sengers, R.F.Kayser, C.J. Peters and H.J.White, Jr. 2000. Elsevier .p.75-126.

12. .Петрик Г.Г. О системном подходе к поиску адекватного уравнения состояния и первых нестандартных результатах // Процессы в геосредах. 2016. 3. С. 255-266.

13. Петрик Г.Г. Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса и его модификации в модели взаимодействующих точечных центров / Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2012. – Вып.4. – С. 235-247.

14. . Петрик, Г.Г. О двух управляющих параметрах модели взаимодействующих точечных центров и их смысле /Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров,

наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2011. – Вып. 3. – С. 181-187.
15. Петрик, Г.Г. Об однопараметрическом семействе уравнений состояния с реалистичными значениями критического фактора сжимаемости / Г.Г. Петрик // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2010. – Вып. 2. – С. 112-118.
16. Петрик, Г.Г О системном подходе к моделированию объектов и их свойств на молекулярном и термодинамическом уровнях / Г.Г. Петрик // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 2 (7). – С. 86-101.
17. Петрик Г.Г., Гаджиева З.Р. Однопараметрическое семейство уравнений состояния на основе модели точечных центров и его связь с однопараметрическим законом соответственных состояний // Мониторинг. Наука и технологии. 2010. 1. С. 67-78.
18. Рузавин Г.И. Абдукция как метод поиска и обоснования объяснительных гипотез / Теория и практика аргументации. М.: ИФ РАН.2001. с.44
19. Redlich O. and Kwong J.N.S., On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of state. Fugasities of gaseous solutions. Chem.Rev., 1949, 44, 233-244.
20 Wong J.O., Prausnitz J.M. Comments concerning a simple equation of state of the van der Waals form. Chem.Eng. Commun. 1985. 37. P. 41-53.
21.Fuller G.G. A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state. Ind.Eng.Chem.Fundam.1976. 15. P. 254.
22. E.Usdin, I.C.McAuliffe. One-parameter family of equations of state. Chemical engineering science. 1976. 31. 11. P. 1077.
23. Adashi Y., Lu B.C.-Y., Sugie H. Three-parameter Equations of State. Fluid Phase Equilibria. 1983. 13. P. 133-142.
24. Eberhart JG. A New Four-Parameter Equation of State and its Application in Predicting the Spinodal Temperature of Water.Waterjournal.2009.
25.Peng D.J., Robinson D.B. A new two-constant equation of state. Ind.Eng.Chem. Fundam.15. 59-64 (1976).
26.Himpan J. Eine neue thermische Zustandsgleichung.I. Zeitschrift fuer Physik. Bd.131.17-27 (1951)
27. Кипнис А.Я., Явелов Б.Е. Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс. Л.: Наука, 1985. 309с.
28. J.M.Prausnitz. Equation of State from van der Waals Theory: the Legacy of Otto Redlich// Fluid Phase Equilibria. 1985. 24. P. 63-76.
29. .Петрик Г.Г. О возможном решении проблемы третьего параметра малопараметрических уравнений состояния. Ч.1. Критический анализ трехпараметрических уравнений состояния единой формы// Мониторинг. Наука и технологии. 2017. 2. С. 70-81.
30.Carnahan, N.F., and K.E.Starling, Equation of State for non-attracting Rigid Spheres, J.Chem.Phys. 1969. 51. P. 635.; Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids. AIChE J. 1972. 18. P. 1184.
31. Ishikawa T., Chung W., Lu B. A Cubic Perturbed, Hard Sphere Equation of State for Thermodynamic Properties and Vapor- Liquid Equilibrium Calculations. AIChE J. 1980. 26. P.372-378.
32. А.Б.Каплун, А.Б.Мешалкин. Журнал физической химии. 2001. Т.75. 12. С. 2135-2141.
33. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Моск.ун-т,1988.252 с.
34.Петрик Г.Г. О малопараметрических уравнениях состояния: незамеченный юбилей, упущенные и реализованные возможности // Вестник Новгородского университета.2017.5(103). 36-43.
35. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М: Недра, 1992. 272 с.

36.Vera J. H., Huron M.J., Vidal J. On the Flexibility and Limitations of Cubic Equations of state. Chem.Eng.Commun. 1984, 26, 311-318.
37. Mie G. Zur Kinetishen Theorie der einatomigen Korper. Annalen der Physik. 1903. 11. S. 657-672.

Заключение

Экспериментальные и теоретические задачи, поставленные по лаборатории ТГС за 2016 год, обозначенные в разделах календарного плана, были полностью решены. Полученные результаты могут быть рекомендованы для использования в инженерных расчетах при проектировании энерговырабатывающихся систем, для оптимизации этих расчетов и при разработке термодинамической модели подземных геотермальных резервуаров. А также данные о PVT свойствах пропилового спирта будут использованы в Термодинамическом Центре НИСТ для разработки RFERENCE уравнения состояния и будет включен в REFPROP. Экспериментальные исследования были проведены на высоком мировом уровне. Об этом свидетельствуют ряд публикаций в ведущих международных журналах с высоким импакт фактором (J. Chem. Thermodynamics, J. Molecular Liquid, J. Supercritical Fluids, J. Chemical Engineering Data, Appl. Geochemistry и т.д.) и в трудах крупных Международных Конференций. Экспериментальные исследования выполнялись на уникальных оборудованиях, разработанных в лаборатории ведущими специалистами на основе передовых методов, которые получили мировое признание. Достоверность полученных данных не вызывает сомнений т.к. они уже прошли независимую экспертизу зарубежных экспертов при их публикации. А также основные экспериментальные данные включены в базу данных НИСТ (США) после прохождения экспертизы на их достоверность (TDE TEST). Исследования проводились при сотрудничестве с крупными научными центрами мира (Австрия, Китай, США). Ряд результатов были опубликованы в ведущих международных журналах совместно с иностранными коллегами. В 2016 году лаборатория включена в состав Международного Центра Теплофизических Исследований созданной в Китае при Министерстве Науки и Образований Китая.

Публикации

Монографии

1. D.Sagdeev, M.Fomina, I.Abdulagatov. Viscosity and density of polyethylene glycols and their mixtures. Lambert Academic Publishing. 2017. 146 p.
2. D.Sagdeev, M.Fomina, I.Abdulagatov. Viscosity and Density of n-Heptane at High Temperatures and Pressures. Lambert Academic Publishing. 2017. 91 p.
3. ГумеровФ.М.,…АбдулагатовИ.М…. и др. Биодизельное топливо. Переэтерификация в сверхкритических флюидных условиях. Казань-2017. 359 с.
4. Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н. Влияние высоких давлений и температур на теплопроводность полупроводников. Махачкала. 2017. 149 с.

1. I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, E.A. Bazaev, T.A. Dzhapparov. PVTx measurements and other derived volumetric properties of the binary ((1-propanol +n-pentane)) mixtures in the critical and supercritical regions. J. Chem. Thermodynamics 109 (2017) 23–55.
2. I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, E.A. Bazaev, T.A.Dzhapparov. PVTx properties of the binary 1-propanol +n-hexane mixtures in the critical and supercritical regions. Journal of Molecular Liquids 239 (2017) 14–30
3. A.M. Aliev, I.M. Abdulagatov. The study of microalgae Nannochloropsissalinafatty acid composition of the extracts using different techniques.SCF vs conventional extraction. Journal of Molecular Liquids 239 (2017) 96–100.
4. W.G.P. Kumaria, P.G. Ranjith, M.S.A. Perera, B.K. Chen, I.M. Abdulagatov. Temperature-dependent mechanical behaviour of Australian Strathbogie granite with different cooling treatments. Engineering Geology 229 (2017) 31–44.
5. 9. S.M. Rasulov, I.M. Abdulagatov. PVTx and vapor-pressure measurements of the quaternary water +n-octane + sodium dodecyl sulfate + 1-propanol solutions. Journal of Molecular Liquids 237 (2017) 272–281.
6. J. Safarov, G. Huseynova, M. Bashirov, E. Hassel, I.M. Abdulagatov. Viscosity of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate over a wide range of temperature and Vogel–Tamman–Fulcher model.PHYSICS AND CHEMISTRY OF LIQUIDS. 2017. P.1-15.
7. JavidSafarov, GulyazHuseynova, MahirBashirov, EgonHassel, IlmutdinAbdulagatov. High temperatures and high pressures density measurements of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate and Tait-type equation of state. Journal of Molecular Liquids 238 (2017) 347–358.
8. JavidSafarov, Felix Lesch, KhaganiSuleymanli, AbilganiAliyev, AstanShahverdiyev, Egon Hassel, and IlmutdinAbdulagatov. Viscosity, Density, Heat Capacity, Speed of Sound and Other DerivedProperties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium tris(Pentafluoroethyl) Trifluorophosphate over a Wide Range of Temperature and at Atmospheric Pressure. Journal of Chemical & Engineering Data.2017, 62, 3620−3631.
9. Damir I. Sagdeev, Marina G. Fomina, Ilmutdin M. Abdulagatov. Density and Viscosity of a Ternaryx1 1-Hexene(1) +x2 1-Octene(2) + (12x12x2) 1-Decene(3) Mixture at High Temperatures and High Pressures. J. Solution Chem (2017) 46: 966–988.
10. D.I. Sagdeev, M.G. Fomina, I.M. Abdulagatov,Density and viscosity of propylene glycol at high temperatures and high pressures, Fluid Phase Equilibria, 450 (2017) 99-111.
11. M.A. Talibov, J.T. Safarov, E.R. Hassel, I.M. Abdulagatov, High-Pressure and High-Temperature Density and Vapor-Pressure Measurements and Derived Thermodynamic Properties of Natural Waters of Yardymli District of Azerbaijan, High Temp - High Pressure, 2017. P.1-33.
12. J.Safarov, F. Lesch, Kh. Suleymanli, A.Aliyev, A. Shahverdiyev,E. Hassel, I.Abdulagatov, High – temperature and high-pressure density measurements and other derived thermodynamic properties of 1-**butyl-3-methylimidazolium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate, ThermochimicaActa, 452 (2017) 33-52.**

13. J. Safarov, G. Huseynova, M. Bashirov, E.Hassel, I.Abdulagatov. Viscosity of 1-ethyl-3-methylimidasolium methanesulfonate over a wide range of temperature and Vogel-Tamman-Fulcher model, Physics and chemistry of liquids, 2017, 1-27.
14. Расулов С.М., Оракова С.М., Исаев И.А., I.Abdulagatov. Фазовое равновесие системы вода+н-гексан при большом содержании воды// Журнал физической химии. 2017. Т.91, №2. С.333-338
15. Расулов С.М., Мирская В.А., Абдулагатов И.М., Безгомонова Е.И., Назаревич Д.А., Ибавов Н.В., Оракова С.М., Исаев И.А., Саидов С.М. Экспериментальное исследование теплофизических свойств систем углеводород-вода// Инженерная физика. 2017. №8. С.31-37
16. А.Р. Габитова, С.В. Мазанов, …И.М. Абдулагатов. Вискозиметрия как метод определения концентрации этиловых эфиров жирных кислот в биодизельном топливе. Химия и технология топлив и масел. 1(599). 2017. С.47-51
17. I.Abdulagatov, Z.Abdulagatova, S.Kallaev, Z.Omarov, A.Bakmaev, P.Ranjith.Thermal-Diffusivityandheatcapacityofblackcoalathightemperatures.VМеждународнаяконференция “Возобновляемаяэнергетика: проблемы и перспективы”. Махачкала 2017.P.42-48.
18. Safarov J., I.Abdulagatov. Density and derived thermodynamic properties of binary 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate+methanol mixtures as novel heat transfer fluids and storage medium for solar thermal energy generation system. V Международная конференция “Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы”. Махачкала 2017. P.48-54.
19. Abdulagatov I., Polikhronidi N., Batyrova R. Thermodynamic properties of nanofluids as new working fluids for renewal energy Generating systems. V Международнаяконференция “Возобновляемаяэнергетика: проблемы и перспективы”. Махачкала 2017. P.73-78.
20. Rasulov S., Isaev I., Abdulagatov I. Saturated liquid and vapor-pressures of main component of renewal biofuel at high temperatures: methyl palmitate. V Международная конференция “Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы”. Махачкала 2017. P.67-72.
21. Абдулагатов И., Алхасов А. и др. Микроводоросли как возобновляемое сырье для сельского хозяйства, получения биотоплива и очистки геотермальных вод. V Международная конференция “Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы”. Махачкала 2017. С.78-84.
22. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhapparov T.A. pvTx Measurements and Other Derived Volumetric Properties of the Binary ((1-Propanol + N-Pentane)) Mixtures in the Critical and Supercritical Regions // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2017. T.109. C.23-55.
23. Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Dzhapparov T.A. PVTx properties of the binary 1-propanol+n-hexane mixtures in the critical and supercritical regions // Journal of Molecular Liquids, Volume 239, August 2017, Pages 14-30.
24. A.B. Alhasov, A.R. Bazaev, E.A. Bazaev, B.K. Osmanova Thermodynamic properties and energy characteristics of water+1-propanol // Journal of Phisics: Conf. Series. 2017. V.891. P.1-5.
25. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Джаппаров Т.А. Экспериментальное исследование фазовых превращений в системе вода–н-гексан // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Махачкала 2017, вып.6. Т.2, с.297-304.
26. Базаев Э.А. Базаев А.Р. Османова Б.К. Экспериментальное исследование критического состояния бинарных систем, состоящих из воды, спиртов и углеводородов // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Махачкала 2017, вып.6. Т.2, с.256-262.
27. Османова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Оценка величины кпд паротурбинной установки на смеси вода–н-пропанол // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Махачкала 2017, вып.6. Т.2, с.326-331.

28. Османова Б.К., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. Фактор сжимаемости смесей вода–спирт по данным *p,ρ,t,x*-измерений. // Материалы V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Махачкала 2017, вып.6. Т.2, с.282-289.
29. Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э. Влияние давления на процессы переноса тепла во флюидонасыщенных образцах песчаника. Изв. РАН. сер.физ., 2017. Т. 81. № 3. С. 394-396.
30. S.N. Emirov and A.E..Ramasanova. Impact of Pressure on Heat Translfer Processes in Fluid-Saturated Sandstone Specimens. Bul.of Rus. Acad. Scien.: Physics, 2017. V.81. №3. p. 500-503.
31. Эмиров С.Н., Бейбалаев В.Д., Рамазанова А.Э., Гаджиев Г.Г., Амирова А.А., Аливердиев А.А. О температурных и барических закономерностях изменения теплопроводности горных пород. Вестник новгородского госуниверситета. №5. 2017. С. 52-56.
32. Эмиров С.Н., Бейбалаев В.Д., Гаджиев Г.Г., Амирова А.А., Аливердиев А.А. Температурные и барические закономерности изменения теплопроводности песчаника и керамики. Сб. докл. 7-ой Межд. науч. конф. “Химическая термодинамика и кинетика”. Великий Новгород, май 2017. С. 364-365.
33. Ю.П. Заричняк, А.Э. Рамазанова, С.Н.Эмиров. Исследование температурной зависимости теплопроводности горной породы комбинированного состава. 20-й Межд. симп. «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-20, Ростов-Дон, 2017. Т.1. С. 280-283.
34. Эмиров С.Н. , Бейбалаев В.Д., Рамазанова А.Э. , Давудов И.А., Амирова А.А., Аливердиев А.А. О температурных и барических закономерностях изменения теплопроводности композитных материалов. 20-й Межд. симп. «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-20, Ростов-Дон, 2017. Т.1. С. 276-279.
35. Эмиров С.Н. , Бейбалаев В.Д., Аливердиев А.А., Амирова А.А., Гаджиев Г.Г., Рамазанова А.Э. , Малиева Ф.Ф. Расчет теплопроводности песчаника в зависимости от давления. Матер.Х11 Межд.конф. ДГУ, Махачкала, сент. 2017. С. 196-198.
36. Эмиров С.Н, Бейбалаев В.Д., Рамазанова А.Э., Амирова А.А., Ибрагимов О.И., Аливердиев А.А. Тепловые свойства минерального вещества в термобарических условиях литосферы. Матер. V Межд. конф. "Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы". Махачкала, окт.2017. С.152-156.
37. Эмиров С.Н., Бейбалаев В.Д., Гаджиев Г.Г., Рамазанова А.Э., Амирова А.А., Аливердиев А.А. К описанию температурной и барической зависимости теплопроводности керамики и песчаника. Матер. Межд. конф. «Современные проблемы теплофизики и энергетики». Национальный исследовательский университет МЭИ, Москва, окт. 2017. Т.2. С.334-335.
38. S.N. Emirov, V.D. Beybalaev, G.G. Gadzhiev, A.E. Ramazanova, A.A. Amirova, and A.A Aliverdiev, To the description of the temperature and pressure dependences of the thermal conductivity of sandstone and ceramics // J. of Physics: Conference Series 891 (2017) 012335.
39. G G Petrik Problems of low-parametrical equations of state. 2017. J.Phys.: Conf. Ser. 891 012328
40. Петрик Г.Г. О малопараметрических УС – незамеченный юбилей, упущенные и реализованные возможности // Вестник Новгородского гос. университета им. Ярослава Мудрого. 5(103)/2017. С.36-43.
41. Петрик Г.Г. О возможном решении проблемы третьего параметра малопараметрических уравнений состояния. Ч 1. Критический анализ трехпараметрических уравнений состояния единой формы // Мониторинг. Наука и технологии. 2017. 2. С.70-81.
42. Петрик Г.Г. Критерии термодинамического подобия, их источники и прогноз на молекулярном уровне / Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов», Тверской гос.университет, 2017, Выпуск 9, С. 363-374. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.363

43. Петрик Г.Г. На пути к простому уравнению состояния. 1. Уравнения состояния ван-дер-ваальсового типа / Труды V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» Махачкала. 2017. 23-26 октября. Т.1.С.332-338

44. Петрик Г.Г. На пути к простому уравнению состояния. 2.Уравнение состояния взаимодействующих точечных центров / Труды V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Махачкала. 2017. 23-26 октября. Т.1. С.339-346.
45. Петрик Г.Г. На пути к простому уравнению состояния. 3. Уравнения состояния ван-дер-ваальсового типа в модели взаимодействующих точечных центров / Труды V Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала. 2017. 23-26 октября. Т.1. С.346-353.
46. Петрик Г.Г. **О** решении проблемы третьего параметра простых уравнений состояния / Труды III Международной школы «Физико-математическое моделирование процессов в геосредах», Москва, ИПМех РАН, 01-03 н**ояб.** 2017. С. 165-168.
47. Петрик Г.Г. О возможностях простой молекулярной модели при решении проблем малопараметрических уравнений состояния / «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». Сборник трудов международной конференции, посвященной 60-летию Института физики ДНЦ РАН и 110-летию Х.И. Амирханова,6-9 сентября 2017 г., Махачкала, Республика Дагестан, Россия. С 295-299.
48. Петрик Г.Г. О малопараметрических УС – незамеченный юбилей и упущенные возможности / Сборник трудов Седьмой международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», 29 мая-02 июня 2017г., Вел. Новгород, С.225-226.
49. Petrik G.G. Physically reasonable mathematical model – a prime equation of state / XXXII International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus-2017), March 1-6, 2017, Elbrus, Russia, Book of Abstracts, p.41-42.
50. Petrik G.G. Low-parametrical equation of state as a compromise between physical clarity and mathematical accuracy / XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2017. June 26-30 /Novosibirsk, Russia): Abstracts/ P.87.
51. Петрик Г.Г. О проблемах малопараметрических уравнений состояния. Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» 9-11 октября 2017, Москва, НИУ «МЭИ» Т.2, С.315-316.