МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ГЕОТЕРМИИ ДАГЕСТАНСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН

УДК 536.763:536.764:544.344.2

Рег№ НИОКТР 01201360105

Рег№ ИКРБС 0204-2018-0006

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора ИПГ ДНЦ РАН

_____Д.К. Джаватов

«____» _____ 2019г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

"Исследование теплофизических свойств рабочих веществ, используемых в возобновляемых энерговырабатывающих системах при высоких температурах и давлениях"

(промежуточный отчет 2018г.)

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…… 11

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…… 28

Публикации …….. 41

РЕФЕРАТ

Отчет 44 с., 19 рис., 13 табл., 44 публикаций, 1 патент, список ист.48.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ГОРНАЯ ПОРОДА, ГЕОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ФЛЮИДОНАСЫЩЕНИЕ, ДАВЛЕНИЕ, ФЛЮИДЫ, ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ, ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СОЛЕЙ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ, КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, КРИТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ, УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РАБОЧИХ АГЕНТОВ, МОДЕЛИРОАВНИЕ ГЕТЕРМАЛЬНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ.

Объектами исследований являются геотермальные системы – сухие и флюидонасыщенные горные породы, многокомпонентные геотермальные флюиды и водные растворы солей, углеводородные смеси и другие рабочие агенты используемые в энерговырабатывающих системах.

Цель работы – обеспечение растущих потребностей новых технологий производства геотермальной энергии достоверными данными о теплофизических свойствах рабочих агентов и моделирование 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; разработка надежных малопараметрических и физически обоснованных уравнений состояния и расчет термодинамических свойств рабочих агентов энерговырабатывающихся систем.

Получены новые экспериментальные данные о *PVTx* зависимости тройной системы *н-пропанол–н-гептан* для различных составов в интервале температур от 373.15 до 673.15 К и давлений до 40 МПа. Интервал включает линию насыщения ($p_s\rho_s,T_s$-зависимость), однофазную (паровую, жидкую), критическую и сверхкритическую области. Исследовано поведение фазовой диаграммы двухкомпонентной системы вблизи критической точки жидкость-газ.

Экспериментально исследована изохорная теплоёмкость и $T–\rho$ зависимости водных растворов солей $MgSO_4$ (2% масс) на линии сосуществования фаз Исследованы термодинамические свойства (Cp,C_V) геотермальных флюидов из разных источников в зависимости от температуры. Разработан метод определения теплопроводности водных растворов солей и её зависимость от состава на основе теории Риделя.

Экспериментально исследована эффективная теплопроводность газо-, водо- и маслонасыщенного пористого песчаника (*Австралия, Monash University)*) при гидростатических давлениях до 400 МПа в области температур 273-523 К, угля, андизита и амфиболита на основе абсолютного компенсационного метода плоских пластин в стационарном тепловом режиме. Выявлен механизм влияния температуры и давления на эффективную теплопроводность ($\lambda_{эф}$).

Разработано физически обоснованное малопараметрическое уравнение состояние рабочих агентов энерговырабатывающих систем на основе молекулярной модели взаимодействующих точечных центров. Полученное уравнение состояния может быть рекомендовано для расчетов термодинамического поведения рабочих веществ используемых в энерговырабатывающих системах.

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;

КС – критическое состояние;

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.

Этап 2018г. *Исследование теплоёмкости и T-ρ зависимости водных растворов солей $MgSO_4$. Определение зависимости теплопроводности многокомпонентных водно-солевых систем.*

Реферат

Отчёт состоит из 7страниц, 5 рисунков, 15 использованных источников, 5 научных публикаций, 1 патента на изобретение.

Ключевые слова: адиабатный калориметр, изохорная теплоемкость, фазовое равновесие, водные растворы солей, удельный объем, термоэлемент, температурный ход, теплопроводность, масса иона, внешняя оболочка иона

1.Исследование теплоёмкости и *T-ρ* зависимости водных растворов солей $MgSO_4$.

Введение

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.

Важной проблемой геотермальной энергетики является повышение конкурентоспособности по сравнению традиционными энергетическими отраслями. Для улучшения технико-экономических показателей геотермального производства необходимо как применение новейших технологий извлечения, использование и применение систем комбинированных с традиционными источниками энергии, так и разработка и исследование соответствующих моделей геотермальных систем с целью оптимизации их параметров.

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 [1-4].

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.

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.

О чём свидетельствуют данные экспериментального исследования, полученные для геотермальных флюидов различной минерализации на линии фазового равновесия [5].

Применение современных физико-химических методов исследования необходимо для успешного освоения и использования термальных вод в теплоэнергетике.

Экспериментальная часть

Для определения изохорной теплоёмкости на линии фазового равновесия нами использована установка адиабатного калориметра Х.И. Амирханова. Ранее этим методом были исследованы ряд водно-солевых систем и геотермальные флюиды [6-8]. Описание методики измерения даны в предыдущих работах [7-10].

Тепловой эквивалент калориметра был определён по воде [6, 11], т.е с использованием стандартного вещества с хорошо изученной теплоёмкостью, в интервале температур T=30-200ºC. 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 · $К^{-1}$.

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 ΔC_v и получить надежные данные C_v 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.

С использованием установки адиабатического калориметра, определена изохорная теплоёмкость водных растворов $MgSO_4$ вдоль линии фазового равновесия. Продолжено изучение термодинамических и калорических свойств водно-солевых систем, а именно – измерение $C_v(T)$ зависимости на линии фазового равновесия системы $MgSO_4 + H_2O$ в интервале температур 373-473К. На основе полученных данных рассчитаны значения $C_p(T)$ в измеренном интервале температур по формуле:

$$C_p = C_v^{д.ф.} + б(2 + б/\Delta C_v),\ \text{где}\ б = T \cdot dp/dт \cdot dv/dт;$$

Полученные результаты сравниваются с данными других авторов [6] :

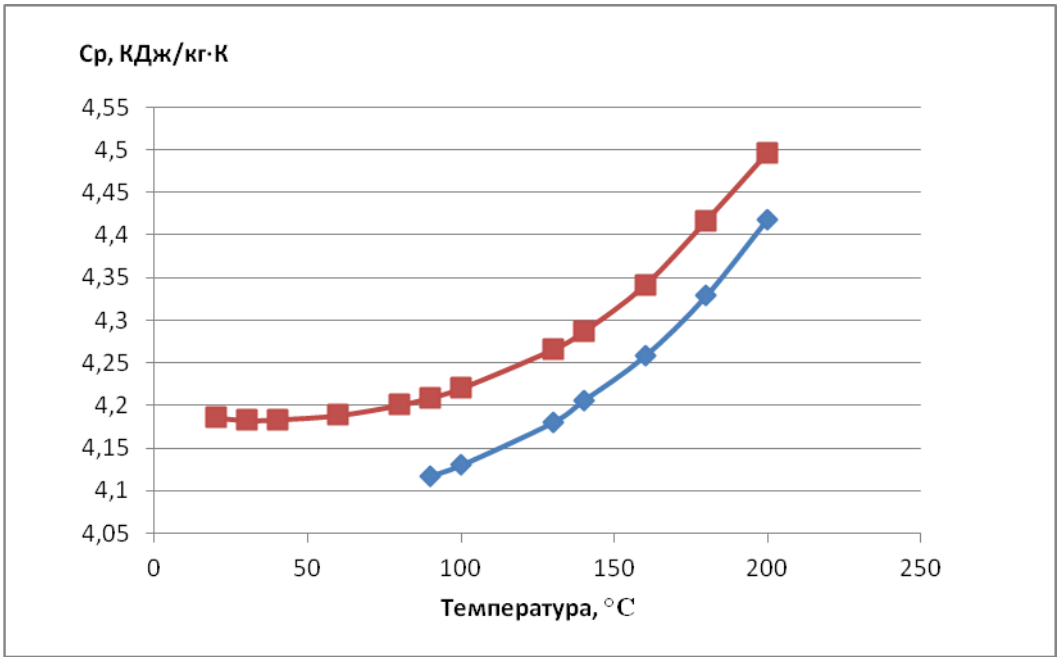

Рис.1.1.Зависимость теплоемкости от температуры:
■ – воды; ♦ - водный раствор $MgSO_4$ (2 % масс.).

В результате проведенных исследований установлена зависимость теплоемкости от температуры.

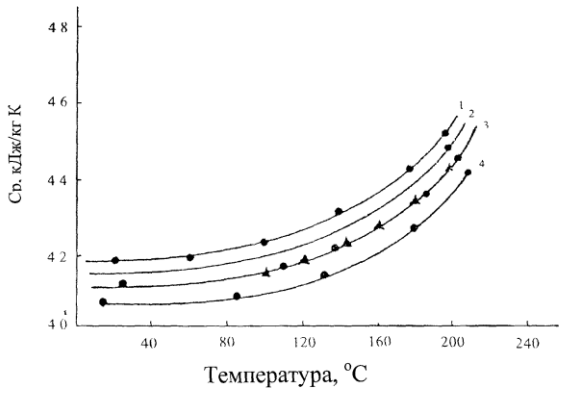

Рис.1.2. Температурная зависимость изобарной (расчетной) теплоемкости геотермальной воды по изотермам

1 -вода;
2 - минерализация 6.3 г/л;
3 - минерализация 12.23 г/л;
4 - минерализация 21.1 г/л;

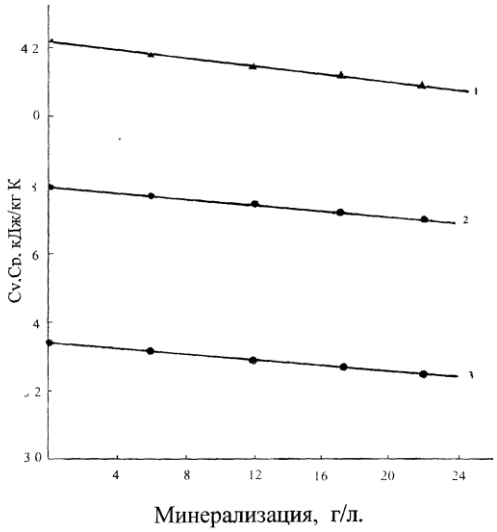

Рис.1.3.Температурная зависимость Ср и Cv геотермальной воды от минерализации.

1,.2-100°С; 3- 200 °С. ● - Cv; ▲ - Ср.

Используемая литература

1. Макаров А.А., Фортов В.Е. // Вестник Российской академии наук. -2004. -Т.24.- №3. - С. 195-208.
2. Безруких П.П. // Энергия: экономика, техника, экология. -2002. -№10. -С.2-8.
3. Типы и мощности геотермических установок. Warme und Strom aus der Tiefe. Shuiz Anja. Sonne Wind und Wind und Warme. -2001. -№4. -Р.71-73
4. Поваров О.А., Томаров Г.В. Всемирный геотермальный конгресс // Теплоэнергетика. - 2001. -№2. -С.74-77.
5. Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К. Термодинамические свойства геотермальных флюидов применительно к задачам оптимизации геотермальных систем. // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. -2009. -№ 55. -С.186-188.
6. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г. Изохорная теплоёмкость воды и водяного пара. Махачкала. 1969. 216 с.
7. Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Искендеров Э.Г., Рабаданов Г.А. Изохорная теплоёмкость водных растворов хлорида магния. Матер. V Межд. конф. «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» Махачкала. Вып.6. Т.1. 2017. С.290-297.
8. Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Рабаданов Г.А., Искендеров Э.Г., Шихахмедова Д.П. // Юг России: экология, развитие. -2016. -Т.11. №2. С.121- 131.
9. Шихахмедова Д.П., Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К. Изохорная теплоёмкость водных растворов хлорида кальция. Матер. IV Межд. конф.

«Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» Махачкала. -2015. -В.5. -Т.1. -С.336-342.
10. Дворянчиков В.И. Термодинамические свойства и фазовые равновесия водных растворов электролитов. Наука-Дагестан. Махачкала. 2016. 292с.
11. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Изд-во МЭИ. Москва. 2003. 164 с.

2. Теплопроводность водных растворов солей и её зависимость от физико-химических свойств ионов

Для водных растворов бинарных и многокомпонентных неорганических веществ Ридель [1] предложил формулу для определения коэффициента теплопроводности водных растворов солей, кислот и щелочей при температуре 293 К

$$\lambda^{Элек.}_{(N,T=293)} = \lambda^{H_2O}_{(T=293)} + 1{,}163\sum_i a_i N_i \ ,$$

где $\lambda^{Элек.}_{(N,T=293)}$ и $\lambda^{H_2O}_{(T=293)}$ – соответственно теплопроводность, Вт/(м · К) электролита и воды при температуре 293 К; 1.163 –коэффициент перевода единицы измерения теплопроводности из ккал/(м × ч × град) в Вт/(м · К); a_i – коэффициенты, характерные для каждого иона, определённые из опытных данных по теплопроводности растворов; N_i – концентрация электролита, моль/л.

На рисунке 1.4. представим ионы ($5Mn2^+$, $6Fe2^+$, $7*Ca2^+$, $8Ni2^+$, $9Cu2^+$, $10*Zn2^+$), которые есть в водных растворах солей и установим как они влияют на теплопроводность раствора.

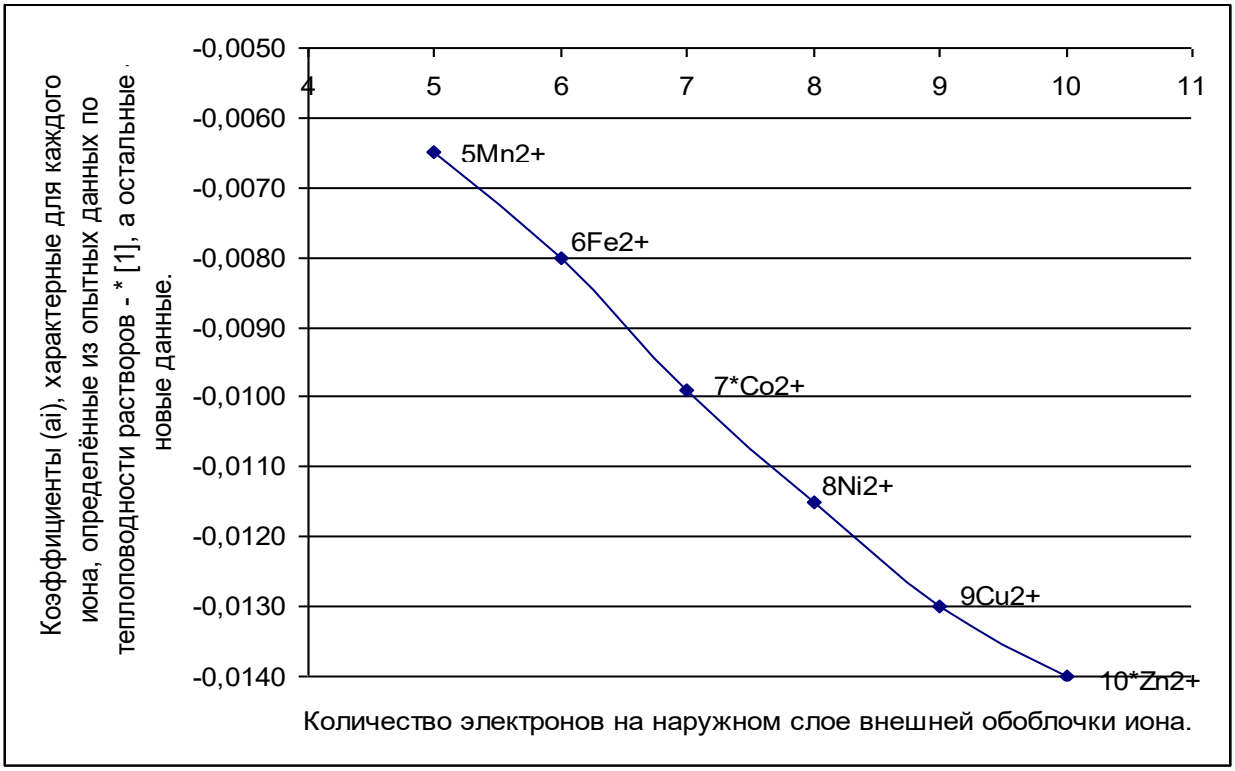

Рис. 1.4. Зависимость характерных коэффициентов (a_i) от количества электронов на наружном слое внешней оболочки иона.

Примечание. Цифра перед ионом – количество электронов на наружном слое внешней оболочки иона.

Вывод. Если ионы ($5Mn2^+$, $6Fe2^+$, $7*Ca2^+$, $8Ni2^+$, $9Cu2^+$, $10*Zn2^+$) имеют приблизительно равные радиусы, но отличаются количеством электронов на наружном слое внешней оболочки иона, то ион с большим числом электронов на наружном слое внешней оболочки иона имеет меньший характерный коэффициент (*a*i), т. е. теплопроводность раствора ухудшается – (Таблица, рисунок 1, формула).

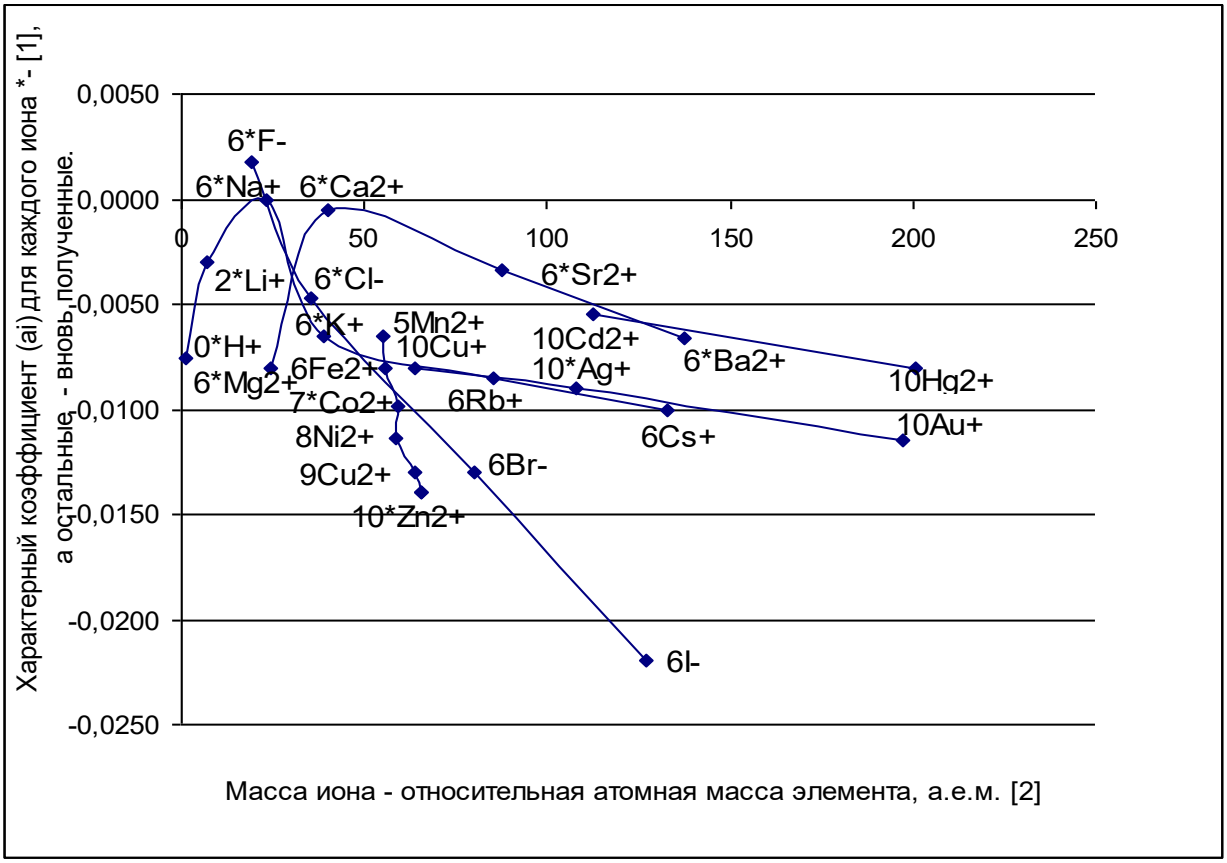

Рис. 1.5. Зависимость характерных коэффициентов (a_i) от массы ионов.

Выводы

1. Ионы, имеющие приблизительно равные массы и количества электронов на наружном слое внешней оболочки ионов ($6Rb^+$ и $6*Sr2^+$), ($6Cs^+$ и 6^*Ba2^+), ($10Au^+$ и $10Hg2^+$), (10^*Ag^+ и $10Cd2^+$), ($10Cu^+$ и 10^*Zn2^+), но разные по величине радиусы, т.е. радиусы однозарядных катионов (в скобках) больше, чем у двухзарядных, а соответственно отличаются и характерные коэффициенты (*a*i) в зависимости от размеров ионов – (Рисунок 1.5.).
2. Если массы и радиусы ионов близки к массе и радиусу молекулы воды, то такие ионы незначительно влияют на теплопроводность раствора, а чем больше разница в размерах (в сторону увеличения или уменьшения), тем меньше теплопроводность раствора – (Рисунок 1.5,).

Используемая литература

1. Riedel L. Wärmeleitfähigkeit von wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte // Chem. Ing. Techn. -1951. -N 3. -P. 59–64.

2. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Пятое издание / Под общей редакцией академика АН УССР А.Т. Пилипенко. Киев: Наукова думка, 1987. 830 с.
3. Магомедов У.Б., Магомедов М.М-Ш**.** Теплопроводность водных растворов солей и её зависимость от заряда ядра, массы иона и количества электронов на внешней оболочке иона // Естественные и технические науки. 2010. № 2(46). С. 108–112.
4. Алхасов А.Б., Магомедов М. М-Ш., Магомедов У.Б. Теплопроводность водных растворов солей и её зависимость от физических и химических свойств ионов // Естественные и технические науки. 2012. № 2.

Публикации

1. Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Искендеров Э.Г., Рабаданов Г.А. Комплексное изучение геотермальных вод. // Журнал «Известия вузов. Северокавказский регион. Технические науки». -2018 - № 4 - С.35-40.
2. Дворянчиков В. И., Джаватов Д.К., Рабаданов Г.А. Изучение геотермальных вод Махачкала-Тернаирского месторождения. II Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем». SPRS- 2018. Москва. ВНИИГАЗ. 19-21 сентября- 2018 - С. 105.
3. Дворянчиков В. И., Джаватов Д.К., Рабаданов Г.А. Изучение геотермальных вод Махачкала-Тернаирского месторождения. Международная научно-практическая конференция и школа молодых учёных. «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование». Махачкала. ДГУ. 18-19 октября - 2018.
4. Дворянчиков В.И. Джаватов Д.К., Искендеров Э.Г., Рабаданов Г.А. Изучение геотермальных вод Махачкала-Тернаирского месторождения. Матер. XI Школы мол. уч-х им. Э.Э. Шпильрайна. ИПГ ДНЦ РАН. Махачкала. - 2018 - С.175-182.
5. Магомедов М.М-Ш. Теплопроводность водных растворов солей и её зависимость от физических и химических свойств ионов. / Материалы XI Школы молодых учёных им. Э.Э. Шпильрайна. ИПГ ДНЦ РАН. Махачкала – 2018 – С.175-182.
6. Патент на изобретение № 2655002 . Госреестр изобретений РФ от 23 мая 2018г. Авторы Вердиев Н.Н., Дворянчиков В.И. и др

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.

Этап 2018г. *p,V,T,x-измерения системы н-пропанол–н-гептан в субкритической, критической и сверхкритической областях параметров состояния для различных значений состава в диапазоне температур 373.15-673.15 К и давлений до 40 МПа.*

Реферат

Отчет состоит из 9 страниц, 5 рисунков, 2 таблиц, 2 использованных источников, 7 научных публикаций.

Ключевые слова: пьезометр, температура, давление, плотность, концентрация, фактор сжимаемости, изохоры, изотермы, фазовые превращения, кривая сосуществования, критические параметры, критические линии

В отчете представлены результаты p,□,T,x -измерения системы н-пропанол–н-гептан в субкритической, критической и сверхкритической областях параметров состояния для различных значений состава в диапазоне температур 373.15-673.15 К и давлений до 40 МПа. Таблицы и фазовые диаграммы в различных сечениях термодинамической поверхности p,□,T,x. Таблицы и диаграммы параметров фазовых превращений и

критического состояния системы. Уравнения состояния, описывающее p,□,T,x-зависимость смесей в сверхкритическом состоянии.

Введение

Исследование фазового поведения и объемных свойств (p,ρ,T,x-зависимость) смесей, состоящих из двух и более технически важных полярных и неполярных жидкостей (вода, спирт, углеводород и т.д.), отличающихся молекулярной структурой и температурами кипения, в широком диапазоне температур, давлений и состава представляет интерес для теории растворов и востребовано для инженерных расчетов высокоэффективных технологических процессов в химической, нефтехимической, энергетической и фармацевтической отраслях промышленности.

Практическое применение известных кубических уравнений состояния и корреляций для описания фазовых равновесий смесей требует знание их критических параметров. Вместе с тем достоверные экспериментальные данные о ФП и КС смесей полярных и неполярных веществ несут фундаментальную информацию о характере межмолекулярного взаимодействия и важны для разработки адекватных моделей потенциалов взаимодействия, а также единого уравнения состояния.

Основная часть отчета о НИР

Методом сжимаемости с помощью безбалластного пьезометра постоянного объема по изохорам получены новые экспериментальные данные о p,T и p,ρ,T-зависимостях двойной системы н-пропанол–н-гептан состава (x) 0.5 мольных долей по изохорам в двухфазной, однофазной (газовой, жидкой), околокритической и сверхкритической областях параметров состояния, в диапазоне по температуре 373.15–673.15 К, давлению до 60 МПа и плотности 19–610 кг/м^3 (таблица 2.1, рис. 2.1, 2.2).

По изломам изохор определены параметры точек ФП жидкость ⇆ пар (p_s,ρ_s,T_s) и графоаналитическим методом, с учетом скейлингового поведения, параметры точек КС ($p_к$,$\rho_к$,$T_к$) (таблица 2.2). Проекции кривой сосуществования на координатные плоскости представлены на рис.2.3-2.5.

Таблица 2.1. Экспериментальные p,ρ,T-зависимости системы н-пропанол–н-гептан состава (x) 0.5 мольных долей

T (К)	p (МПа)	T (К)	p (МПа)	T (К)	p (МПа)	T (К)	p (МПа)	T (К)	p (МПа)	T (К)	p (МПа)	T (К)	p (МПа)
ρ(кг/м³) 19,01		ρ(кг/м³) 32,00		ρ(кг/м³) 47,79		ρ(кг/м³) 63,34		ρ(кг/м³) 93,83		ρ(кг/м³) 122,85		ρ(кг/м³) 156,93	
373,15	0,16	373,15	0,16	373,15	0,17	373,15	0,17	373,15	0,17	373,15	0,17	373,15	0,18
383,15	0,21	383,15	0,21	383,15	0,22	383,15	0,22	383,15	0,22	383,15	0,22	383,15	0,22
393,15	0,27	393,15	0,27	393,15	0,27	393,15	0,27	393,15	0,27	393,15	0,28	393,15	0,28
403,15	0,34	403,15	0,34	403,15	0,35	403,15	0,35	403,15	0,35	403,15	0,35	403,15	0,36
413,15	0,44	413,15	0,44	413,15	0,45	413,15	0,45	413,15	0,45	413,15	0,46	413,15	0,46
423,15	0,58	423,15	0,58	423,15	0,58	423,15	0,59	423,15	0,59	423,15	0,59	423,15	0,60
428,15	0,65	433,15	0,73	433,15	0,74	433,15	0,74	433,15	0,75	433,15	0,75	433,15	0,75
430,15	0,68	443,15	0,93	443,15	0,93	443,15	0,94	443,15	0,94	443,15	0,94	443,15	0,95
431,15	0,69	453,15	1,13	453,15	1,14	453,15	1,15	453,15	1,15	453,15	1,16	453,15	1,16
431,85	0,71	455,15	1,17	463,15	1,38	463,15	1,38	463,15	1,39	463,15	1,39	463,15	1,40
432,15	0,71	456,15	1,18	473,15	1,61	473,15	1,63	473,15	1,64	473,15	1,64	473,15	1,65
433,15	0,71	457,15	1,19	477,15	1,69	483,15	1,92	483,15	1,94	483,15	1,94	483,15	1,95
443,15	0,74	458,15	1,20	478,15	1,70	488,15	2,06	493,15	2,29	493,15	2,30	493,15	2,31
453,15	0,77	459,15	1,20	479,15	1,71	490,15	2,10	502,15	2,63	503,15	2,69	503,15	2,70
463,15	0,80	463,15	1,22	480,15	1,73	491,15	2,12	503,15	2,67	508,15	2,89	513,15	3,11
473,15	0,82	473,15	1,27	481,15	1,73	492,15	2,14	504,15	2,70	512,15	3,04	521,15	3,45
483,15	0,85	483,15	1,32	483,15	1,75	493,15	2,15	505,15	2,73	513,15	3,07	522,15	3,49
493,15	0,87	493,15	1,37	493,15	1,82	495,15	2,17	506,15	2,76	514,15	3,11	523,15	3,53
503,15	0,90	503,15	1,41	503,15	1,89	498,15	2,20	507,15	2,77	515,15	3,13	524,15	3,56
513,15	0,92	513,15	1,46	513,15	1,96	503,15	2,25	508,15	2,79	523,15	3,34	525,15	3,60

523,15	0,95	523,15	1,50	523,15	2,03	513,15	2,35	513,15	2,87	533,15	3,60	533,15	3,91
533,15	0,98	533,15	1,54	533,15	2,11	523,15	2,45	523,15	3,04	543,15	3,85	543,15	4,29
543,15	1,00	543,15	1,59	543,15	2,17	533,15	2,55	533,15	3,21	553,15	4,08	553,15	4,57
553,15	1,03	553,15	1,63	553,15	2,24	543,15	2,64	543,15	3,38	563,15	4,29	563,15	4,89
563,15	1,06	563,15	1,67	563,15	2,31	553,15	2,74	553,15	3,54	573,15	4,51	573,15	5,20
573,15	1,08	573,15	1,72	573,15	2,38	563,15	2,84	563,15	3,69	583,15	4,72	583,15	5,52
583,15	1,11	583,15	1,76	583,15	2,45	573,15	2,93	573,15	3,84	593,15	4,93	593,15	5,84
593,15	1,13	593,15	1,80	593,15	2,51	583,15	3,02	583,15	3,99	603,15	5,14	603,15	6,14
603,15	1,16	603,15	1,84	603,15	2,58	593,15	3,12	593,15	4,14	613,15	5,35	613,15	6,47
613,15	1,19	613,15	1,88	613,15	2,64	603,15	3,21	603,15	4,29	623,15	5,56	623,15	6,78
623,15	1,21	623,15	1,92	623,15	2,71	613,15	3,30	613,15	4,44	633,15	5,77	633,15	7,10
633,15	1,24	633,15	1,96	633,15	2,77	623,15	3,39	623,15	4,58	643,15	5,97	643,15	7,41
643,15	1,27	643,15	2,00	643,15	2,84	633,15	3,48	633,15	4,72	653,15	6,18	653,15	7,74
653,15	1,29	653,15	2,04	653,15	2,90	643,15	3,57	643,15	4,85	663,15	6,39	663,15	8,04
663,15	1,32	663,15	2,08	663,15	2,97	653,15	3,66	653,15	4,99	673,15	6,59	673,15	8,36
ρ(кг/м³) 181,88		ρ(кг/м³) 197,10		ρ(кг/м³) 212,97		ρ(кг/м³) 231,82		ρ(кг/м³) 245,63		ρ(кг/м³) 251,68		ρ(кг/м³) 262,56	
373,15	0,18	373,15	0,18	373,15	0,18	373,15	0,18	373,15	0,19	373,15	0,19	373,15	0,19
383,15	0,23	383,15	0,23	383,15	0,23	383,15	0,23	383,15	0,23	383,15	0,24	383,15	0,24
393,15	0,28	393,15	0,28	393,15	0,29	393,15	0,29	393,15	0,29	393,15	0,29	393,15	0,29
403,15	0,36	403,15	0,36	403,15	0,36	403,15	0,37	403,15	0,37	403,15	0,37	403,15	0,37
413,15	0,46	413,15	0,46	413,15	0,47	413,15	0,47	413,15	0,47	413,15	0,48	413,15	0,48
423,15	0,60	423,15	0,60	423,15	0,61	423,15	0,61	423,15	0,61	423,15	0,62	423,15	0,62
433,15	0,76	433,15	0,76	433,15	0,77	433,15	0,77	433,15	0,77	433,15	0,78	433,15	0,78
443,15	0,95	443,15	0,95	443,15	0,96	443,15	0,96	443,15	0,97	443,15	0,97	443,15	0,97
453,15	1,16	453,15	1,17	453,15	1,17	453,15	1,18	453,15	1,18	453,15	1,18	453,15	1,19
463,15	1,40	463,15	1,41	463,15	1,41	463,15	1,42	463,15	1,42	463,15	1,43	463,15	1,43
473,15	1,65	473,15	1,66	473,15	1,67	473,15	1,67	473,15	1,68	473,15	1,68	473,15	1,69
483,15	1,96	483,15	1,96	483,15	1,97	483,15	1,98	483,15	1,98	483,15	1,99	483,15	2,00
493,15	2,32	493,15	2,33	493,15	2,34	493,15	2,34	493,15	2,35	493,15	2,36	493,15	2,37
503,15	2,71	503,15	2,72	503,15	2,73	503,15	2,74	503,15	2,75	503,15	2,76	503,15	2,77
513,15	3,12	513,15	3,13	513,15	3,14	513,15	3,16	513,15	3,17	513,15	3,18	513,15	3,19
523,15	3,56	523,15	3,58	523,15	3,60	523,15	3,61	523,15	3,63	523,15	3,64	523,15	3,66
526,15	3,69	526,15	3,72	530,15	3,94	531,15	4,03	533,15	4,17	533,15	4,20	533,15	4,22
527,15	3,73	527,15	3,77	531,15	3,99	532,15	4,07	543,15	4,71	534,15	4,25	534,15	4,28
528,15	3,78	528,15	3,81	532,15	4,04	533,15	4,13	553,15	5,25	535,15	4,31	535,15	4,34
529,15	3,82	529,15	3,86	533,15	4,09	534,15	4,18	558,15	5,51	536,15	4,37	536,15	4,40
530,15	3,87	530,15	3,91	534,15	4,14	535,15	4,23	561,15	5,67	543,15	4,78	537,15	4,46
533,15	4,00	533,15	4,05	538,15	4,32	543,15	4,63	562,15	5,72	553,15	5,37	538,15	4,52
543,15	4,41	543,15	4,48	543,15	4,56	553,15	5,15	563,15	5,78	563,15	5,96	543,15	4,83
553,15	4,80	553,15	4,88	553,15	5,03	563,15	5,64	573,15	6,33	573,15	6,56	553,15	5,46
563,15	5,17	563,15	5,29	563,15	5,49	573,15	6,18	583,15	6,89	583,15	7,16	563,15	6,13
573,15	5,53	573,15	5,69	573,15	5,95	583,15	6,67	593,15	7,46	593,15	7,76	573,15	6,76
583,15	5,89	583,15	6,11	583,15	6,41	593,15	7,20	603,15	8,02	603,15	8,35	583,15	7,39
593,15	6,26	593,15	6,51	593,15	6,87	603,15	7,72	613,15	8,58	613,15	8,95	593,15	8,03
603,15	6,62	603,15	6,92	603,15	7,31	613,15	8,26	623,15	9,14	623,15	9,54	603,15	8,67
613,15	6,98	613,15	7,30	613,15	7,74	623,15	8,77	633,15	9,71	633,15	10,13	613,15	9,31
623,15	7,34	623,15	7,69	623,15	8,17	633,15	9,28	643,15	10,27	643,15	10,73	623,15	9,93
633,15	7,71	633,15	8,07	633,15	8,61	643,15	9,79	653,15	10,83	653,15	11,32	633,15	10,57
643,15	8,06	643,15	8,45	643,15	9,04	653,15	10,31	663,15	11,39	663,15	11,92	643,15	11,21
653,15	8,41	653,15	8,83	653,15	9,47	663,15	10,80	673,15	11,95	673,15	12,53	653,15	11,83
663,15	8,77	663,15	9,22	663,15	9,90	673,15	11,29					663,15	12,47
ρ(кг/м³) 275,90		ρ(кг/м³) 291,60		ρ(кг/м³) 309,68		ρ(кг/м³) 320,31		ρ(кг/м³) 345,52		ρ(кг/м³) 383,15		ρ(кг/м³) 409,18	
373,15	0,19	373,15	0,19	373,15	0,20	373,15	0,20	373,15	0,20	373,15	0,20	373,15	0,20
383,15	0,24	383,15	0,24	383,15	0,25	383,15	0,25	383,15	0,25	383,15	0,25	383,15	0,25
393,15	0,30	393,15	0,30	393,15	0,30	393,15	0,30	393,15	0,31	393,15	0,31	393,15	0,31
403,15	0,38	403,15	0,38	403,15	0,38	403,15	0,38	403,15	0,38	403,15	0,39	403,15	0,39

413,15	0,48	413,15	0,48	413,15	0,49	413,15	0,49	413,15	0,49	413,15	0,49	413,15	0,50
423,15	0,62	423,15	0,62	423,15	0,63	423,15	0,63	423,15	0,63	423,15	0,64	423,15	0,64
433,15	0,78	433,15	0,79	433,15	0,79	433,15	0,79	433,15	0,79	433,15	0,80	433,15	0,80
443,15	0,98	443,15	0,98	443,15	0,98	443,15	0,99	443,15	0,99	443,15	0,99	443,15	1,00
453,15	1,19	453,15	1,19	453,15	1,20	453,15	1,20	453,15	1,20	453,15	1,21	453,15	1,21
463,15	1,43	463,15	1,44	463,15	1,44	463,15	1,45	463,15	1,45	463,15	1,46	463,15	1,46
473,15	1,70	473,15	1,70	473,15	1,71	473,15	1,71	473,15	1,72	473,15	1,72	473,15	1,73
483,15	2,00	483,15	2,01	483,15	2,02	483,15	2,02	483,15	2,03	483,15	2,04	483,15	2,04
493,15	2,38	493,15	2,38	493,15	2,39	493,15	2,40	493,15	2,41	493,15	2,41	493,15	2,42
503,15	2,78	503,15	2,79	503,15	2,80	503,15	2,81	503,15	2,81	503,15	2,82	498,15	2,63
513,15	3,20	513,15	3,21	513,15	3,22	513,15	3,23	513,15	3,24	512,15	3,21	500,15	2,71
523,15	3,67	520,15	3,53	518,15	3,45	518,15	3,46	518,15	3,48	513,15	3,26	502,15	2,79
533,15	4,26	521,15	3,58	521,15	3,60	520,15	3,56	519,15	3,52	513,90	3,29	503,15	2,83
534,15	4,32	522,15	3,63	522,15	3,65	520,45	3,57	519,85	3,56	514,15	3,32	505,15	2,92
535,15	4,38	523,15	3,69	523,15	3,72	521,15	3,62	520,15	3,58	515,15	3,44	506,15	2,96
536,15	4,44	524,15	3,76	524,15	3,79	523,15	3,77	523,15	3,84	518,15	3,79	513,15	3,89
538,15	4,58	525,15	3,76	528,15	4,07	528,15	4,15	528,15	4,29	523,15	4,37	523,15	5,20
541,15	4,77	528,15	4,02	533,15	4,41	533,15	4,56	533,15	4,74	533,15	5,59	533,15	6,59
543,15	4,91	533,15	4,35	543,15	5,18	543,15	5,36	543,15	5,69	543,15	6,85	543,15	7,99
553,15	5,57	543,15	5,04	553,15	5,92	553,15	6,19	553,15	6,67	553,15	8,10	553,15	9,49
563,15	6,23	553,15	5,76	563,15	6,69	563,15	7,04	563,15	7,66	563,15	9,33	563,15	11,03
573,15	6,90	563,15	6,47	573,15	7,49	573,15	7,89	573,15	8,64	573,15	10,63	573,15	12,59
583,15	7,56	573,15	7,17	583,15	8,30	583,15	8,75	583,15	9,63	583,15	11,94	583,15	14,16
593,15	8,23	583,15	7,91	593,15	9,11	593,15	9,64	593,15	10,67	593,15	13,25	593,15	15,75
603,15	8,89	593,15	8,69	603,15	9,94	603,15	10,56	603,15	11,73	603,15	14,59	603,15	17,29
613,15	9,61	603,15	9,43	613,15	10,76	613,15	11,49	613,15	12,78	613,15	15,98	613,15	18,88
623,15	10,31	613,15	10,18	623,15	11,61	623,15	12,45	623,15	13,83	623,15	17,39	623,15	20,39
633,15	11,06	623,15	10,91	633,15	12,43	633,15	13,38	633,15	14,88	633,15	18,78	633,15	22,04
643,15	11,79	633,15	11,69	643,15	13,26	643,15	14,32	643,15	15,94	643,15	20,19	643,15	23,59
653,15	12,49	643,15	12,47	653,15	14,10	653,15	15,27	653,15	16,98	653,15	21,59	653,15	25,10
663,15	13,24	653,15	13,26	663,15	14,97	663,15	16,25	663,15	18,06	663,15	22,96	663,15	26,69
ρ(кг/м³) 444,67		ρ(кг/м³) 475,35		ρ(кг/м³) 497,70		ρ(кг/м³) 523,09		ρ(кг/м³) 549,83		ρ(кг/м³) 584,83		ρ(кг/м³) 608,52	
373,15	0,21	373,15	0,21	373,15	0,21	373,15	0,21	373,15	0,21	373,15	0,22	373,15	0,22
383,15	0,26	383,15	0,26	383,15	0,26	383,15	0,26	383,15	0,26	383,15	0,26	383,15	0,27
393,15	0,31	393,15	0,31	393,15	0,32	393,15	0,32	393,15	0,32	393,15	0,32	393,15	0,33
403,15	0,39	403,15	0,39	403,15	0,40	403,15	0,40	403,15	0,40	403,15	0,40	394,15	0,33
413,15	0,50	413,15	0,50	413,15	0,50	413,15	0,51	413,15	0,51	413,15	0,51	395,15	0,34
423,15	0,64	423,15	0,64	423,15	0,64	423,15	0,65	423,15	0,65	417,15	0,56	395,95	0,35
433,15	0,80	433,15	0,81	433,15	0,81	433,15	0,81	433,15	0,82	418,15	0,58	396,15	0,44
443,15	1,00	443,15	1,00	443,15	1,01	443,15	1,01	441,15	0,98	418,25	0,58	397,15	0,92
453,15	1,21	453,15	1,22	453,15	1,22	453,15	1,23	442,15	1,00	419,15	0,96	398,15	1,41
463,15	1,47	463,15	1,47	463,15	1,48	458,15	1,35	442,75	1,01	423,15	2,66	403,15	4,04
473,15	1,73	473,15	1,74	473,15	1,74	459,15	1,38	443,15	1,17	428,15	4,77	413,15	9,25
483,15	2,05	482,15	2,02	474,15	1,77	459,59	1,39	443,15	1,17	433,15	7,03	423,15	14,50
493,15	2,43	483,15	2,06	474,60	1,79	460,15	1,52	445,15	1,89	433,15	7,03	433,15	19,78
495,15	2,51	484,15	2,09	474,70	1,79	461,15	1,76	448,15	2,96	443,15	11,31	443,15	25,01
496,15	2,55	485,15	2,30	475,15	1,89	462,15	2,00	453,15	4,76	453,15	15,76	453,15	30,13
496,85	2,58	488,15	2,94	478,15	2,62	463,15	2,24	463,15	8,24	463,15	20,09	463,15	35,49
497,15	2,64	488,15	2,95	483,15	3,90	473,15	5,14	473,15	11,78	473,15	24,49	473,15	40,68
498,15	2,81	493,15	3,98	488,15	5,16	483,15	8,25	483,15	15,29	483,15	28,88	483,15	45,98
503,15	3,71	503,15	6,15	493,15	6,49	493,15	11,24	493,15	18,78	493,15	33,29	493,15	51,19
513,15	5,51	513,15	8,39	503,15	9,10	503,15	14,25	503,15	22,13	503,15	37,88	503,15	56,44
523,15	7,35	523,15	10,55	513,15	11,66	513,15	17,29	513,15	25,78	513,15	42,13		
533,15	9,21	533,15	12,79	523,15	14,24	523,15	20,29	523,15	29,24	523,15	46,48		
543,15	11,04	543,15	15,01	533,15	16,88	533,15	23,25	533,15	32,76	533,15	50,88		
553,15	12,90	553,15	17,24	543,15	19,41	543,15	26,27	543,15	36,24	543,15	55,19		

563,15	14,76	563,15	19,44	553,15	21,98	553,15	29,23	553,15	39,78	553,15	59,58		
573,15	16,63	573,15	21,68	563,15	24,57	563,15	32,19	563,15	43,25				
583,15	18,47	583,15	23,88	573,15	27,15	573,15	35,18	573,15	46,76				
593,15	20,29	593,15	26,10	583,15	29,75	583,15	38,19	583,15	50,27				
603,15	22,22	603,15	28,33	593,15	32,31	593,15	41,19	593,15	53,77				
613,15	24,15	613,15	30,60	603,15	34,95	603,15	44,19	603,15	57,29				
623,15	26,05	623,15	32,80	613,15	37,55	613,15	47,19						
633,15	28,02	633,15	35,06	623,15	40,11	623,15	50,22						
643,15	29,98	643,15	37,23	633,15	42,67	633,15	53,22						
653,15	31,88	653,15	39,49	643,15	45,29	643,15	56,22						
663,15	33,88	663,15	41,68	653,15	47,88	653,15	59,16						

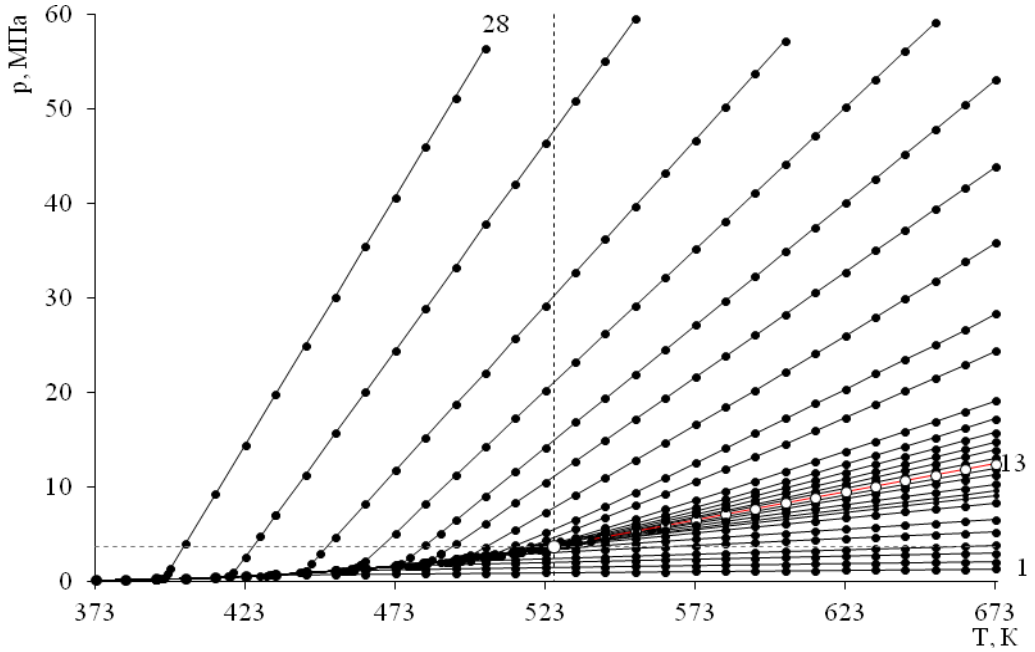

Рис. 2.1 Изохоры 19.0-608.5 кг/м^3 (1-28) зависимости давления от температуры смеси н-пропанол–н-гептан состава x=0.5 мол.доли.

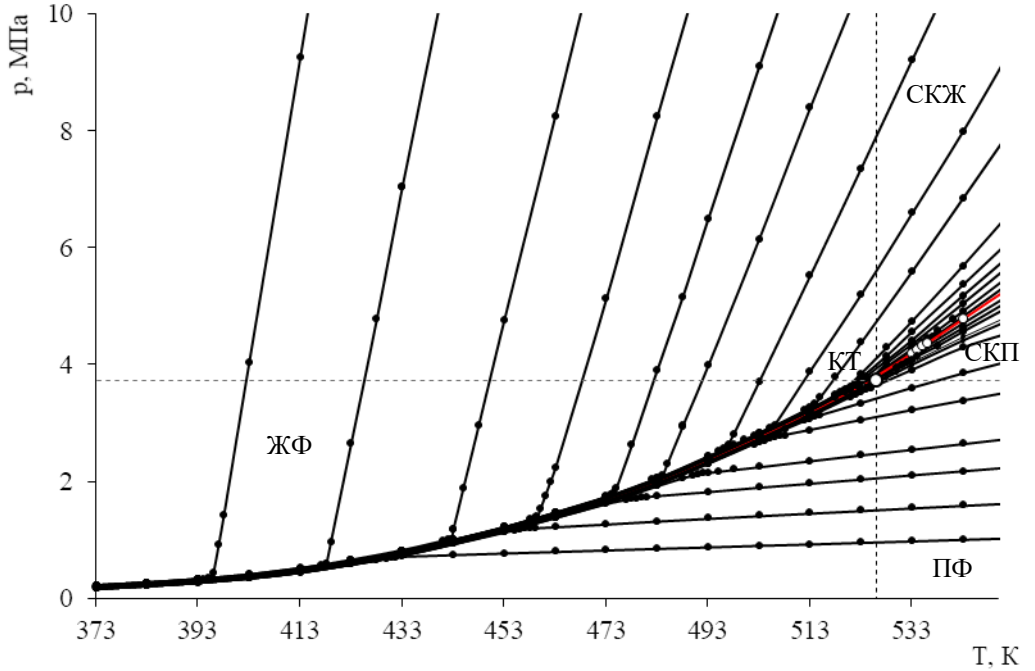

Рис.2.2 Изохоры 19.0-608.5 кг/м^3 (1-28) зависимости давления от температуры смеси н-пропанол–н-гептан состава x=0.5 мол.доли. ЖФ–жидкая фаза, СКЖ–сверхкритическая жидкость, ПФ–паровая фаза, СКП–сверхкритический пар, КТ–критическая точка.

Таблица 2.2. Значения параметров точек ФП и КС (жирным шрифтом).

433,25	0,69	19,06
456,65	1,21	32,06
477,10	1,72	47,84
491,20	2,14	63,36
508,00	2,74	93,80
516,45	3,13	122,79
521,70	3,42	156,91
523,85	3,56	181,65
524,75	3,63	196,86
525,45	3,68	212,87
525,85	3,71	231,71
525,85	3,71	231,71
526,05	3,72	251,39
526,05	**3,73**	**262,32**
525,95	3,72	275,51
525,15	3,70	291,32
524,15	3,67	309,39
523,15	3,63	320,10
520,15	3,52	345,24
514,15	3,25	382,85
508,35	3,00	409,07
496,80	2,57	444,76
482,50	2,13	475,73
469,50	1,79	498,31
452,50	1,40	523,97
433,10	1,00	551,09
409,55	0,56	586,16
397,95	0,36	609,73

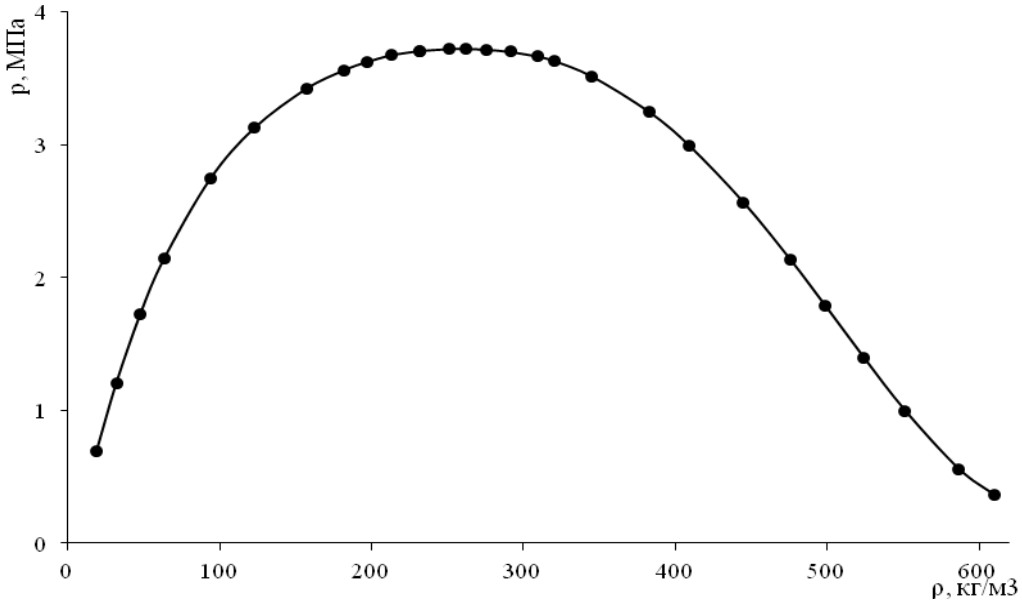

Рис.2.3. Зависимость давления от плотности вдоль кривой сосуществования фаз.

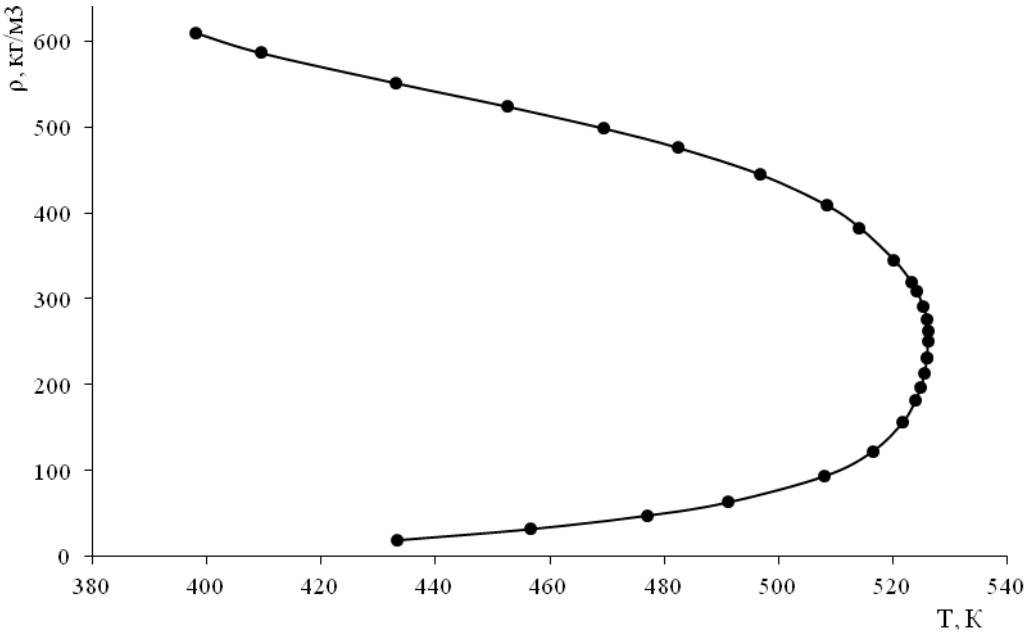

Рис.2.4 Зависимость плотности от температуры вдоль кривой сосуществования фаз.

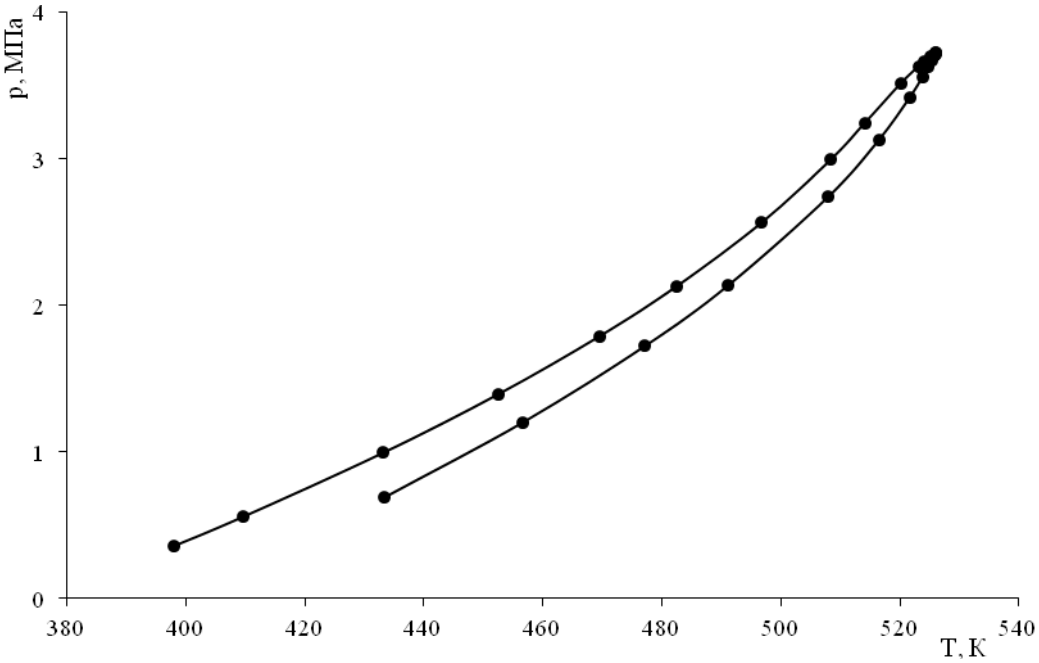

Рис.2.5 Зависимость давления от температуры вдоль кривой сосуществования фаз.

Экспериментальная зависимость давления от температуры, плотности и состава смесей на линии насыщения (вдоль кривой сосуществования фаз) описывает трехпараметрическое полиномиальное уравнение состояния – разложение фактора сжимаемости по степеням приведенной плотности □=ρ/ρ $_к$, приведенной температуры □=$T/T_к$ во всем диапазоне значений состава x [1]:

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n}\sum_{k=0}^{s} a_{ijk}\omega^i \cdot x^k / \tau^j \,, \qquad (1)$$

откуда $p = RT\rho_m\left[1+\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n}\sum_{k=0}^{s}a_{ijk}\omega^i\cdot x^k/\tau^j\right]$ (2)

В (2): ρ_m–молярная плотность (моль/м^3); x–концентрация углеводорода (мольные доли); R=8,314 – универсальная (молярная) газовая постоянная (Дж/моль· К).

Коэффициенты уравнения (2) a_{ijk} определены обобщенным методом наименьших квадратов с выполнением критических условий:

$$\left(\partial p/\partial\rho\right)_T^{\kappa}=0;\ \left(\partial^2 p/\partial\rho^2\right)_T^{\kappa}=0;\ \left(dp/dT\right)_{T=T_\kappa}=\left(\partial p/\partial T\right)_{T=T_\kappa,\rho=\rho_\kappa}$$

Средняя относительная погрешность отклонений, рассчитанных по (2) значений давления от экспериментальных не превышает 1.2 %.

Как известно, температурную зависимость плотности жидкостей и гомогенных жидких растворов вдоль КС-фаз и в окрестности их критической точки описывают степенные функции с нецелочисленными показателями степени – критическими показателями:

$$\omega = B_i\tau^{\beta_i} \quad (3)$$

Здесь $\tau=(T-T_\kappa)/T_\kappa$ – приведенное отклонение температуры от критического значения T_κ; $\omega=\left(\rho_{ж}-\rho_\kappa\right)/\rho_\kappa$ и $\omega=\left(\rho_\kappa-\rho_n\right)/\rho_\kappa$ – приведенное отклонение плотности (жидкой $\rho_{ж}$ и паровой ρ_n фаз соответственно) от критического значения ρ_κ (параметр порядка); $\beta_i=\beta_0, \beta_1, \beta_2,\ldots$– КП параметра порядка; $B_i = B_0, B_1, B_2,\ldots$– коэффициенты (амплитуды).

Существует множество вариантов уравнения (3), отличающиеся выражениями для ω и числом членов разложения в его правой части, но с различными значениями β_0 (0.3–0.5) для жидких систем. Установлено, что величина критических показателей зависит от размерности пространства (d) и числа компонентов параметра порядка.

Для описания зависимости плотности смесей вдоль КС в интервале температур (□>0.01) и симметричной ее части (□=0–0.01) использованы уравнения, предложенные авторами работы [2]:

$$\rho_{ж,п}=\rho_\kappa\left(1\pm B_0\tau^{\beta_0}+B_1\tau^{\beta_1}\pm B_2\tau^{\beta_2}+\cdots\right), \quad (4)$$

$$\left(\rho_{ж}-\rho_n\right)/2\rho_\kappa = B_0\tau^{\beta_0}+B_2\tau^{\beta_2}+B_4\tau^{\beta_4}+\cdots. \quad (5)$$

При обработке экспериментальных данных по уравнениям (3) и (4) величину β_i меняли в интервале 0.3–0.5, а параметр B_i использовался как подгоночный. Уравнения (4) и (5) описывают экспериментальные данные со средней погрешностью 1.35% при β_0=0.338 ± 0.002.

Список использованной литературы.

1. Карабекова Б.К., Базаев А.Р. Уравнение состояния для смесей вода–спирт в широком диапазоне параметров состояния // ЖФХ. – 2015. - Т.89. - №9. - С.1386-1396.
2. Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т. Расширенное масштабное уравнение для параметра порядка бензола в области фазового равновесия жидкость-пар // ЖФХ. - 1996. -Т.70. -№3. -С.443.

Публикации

1. Османова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Экспериментальное исследование термодинамических свойств систем вода–алифатический спирт в широком диапазоне параметров состояния. В сборнике тезисов XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) г. Москва, 15-19 октября 2018 г. С.36
2. Абдулагатов И.М., Базаев А.Р., Базаев Э.А., Османова Б.К. Фазовые превращения и объемные свойства тройной системы вода–1-пропанол–н-гексан вблизи критической точки. В сборнике тезисов XV Российской конференции (с международным участием)

по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) г. Москва, 15-19 октября 2018 г. С.37
3. Джаппаров Т.А-Г., Базаев А.Р. Экспериментальное определение деструкции термически нестабильных жидкостей // В сборнике тезисов XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) г. Москва, 15-19 октября 2018 г. С.100
4. Базаев Э.А., Базаев А.Р. Фазовые превращения и критические свойства системы 1-пропанол–н-гексан // В сборнике тезисов XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) г. Москва, 15-19 октября 2018 г. С.163
5. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Джаппаров Т.А-Г. Фазовые превращения жидкость пар и критические свойства бинарных систем c2h5oh – cnh2n+2 // Материалы XI Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна Выпуск 7. Махачкала. 2018. С. 410-417.
6. Османова Б.К., Абдурашидова А.А. Избыточные и парциальные молярные объёмы смесей вода-спирт в сверхкритическом состоянии // Материалы XI Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна Выпуск 7. Махачкала. 2018. С. 417-424.
7. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Османова Б.К. Фазовые превращения и объемные свойства системы вода–1-пропанол–н-гексан состава равных мольных долей // Материалы XI Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна Выпуск 7. Махачкала. 2018. С. 424-428.

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

Этап 2018г. *Экспериментальные исследования при высоких температурах до 600 К и давлениях до 400 МПа теплопроводности образцов горной породы, представленных из Австралии (Monash University).*

Реферат

Отчет состоит из 11 страниц, 9 рисунков, 7 таблиц, 5 использованных источников, 12 научных публикаций.

В отчете представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию гидростатического давления (P) до 400 МПа в области температур (T) 275-523 К на теплопроводность (λ) образцов песчаника, угля, андизита и амфиболита, 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 $\lambda=CT^n$ [1]. Для количественного анализа барической и температурной зависимостей эффективной теплопроводности горных пород предложена формула в виде степенного закона от относительного давления и температуры.

Введение

Распределения температуры на различных глубинах и \оценка плотности теплового потока 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 [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 300 К и давлений до 100 атм. эффективная теплопроводность образцов песчаника, насыщенных CO_2.
2. Экспериментально исследована в области температур (300-500)К эффективная теплопроводность угля.
3. Экспериментально исследована в области температуры (300-523)К и давления до 400 МПа эффективная теплопроводность андизита и амфиболита.

1. Экспериментально исследована в области температур 300 К и давлений до 100 атм эффективная теплопроводность образцов песчаника S-4, насыщенных CO_2 (*Австралия*).

а) Измерение на отожженном образце S-4 в атмосфере аргона.
Отжиг проводился при 105ºС в течение 8 часов, затем вакуумирование.

Таблица 3.1. Теплопроводность песчаника S-4 в зависимости от температуры в атмосфере аргона

t, C	26.9	52.41	72.03	92.52	116.27	120.1
λ, Вт/мК	0.844	0.865	0.884	0.903	0.927	0.929

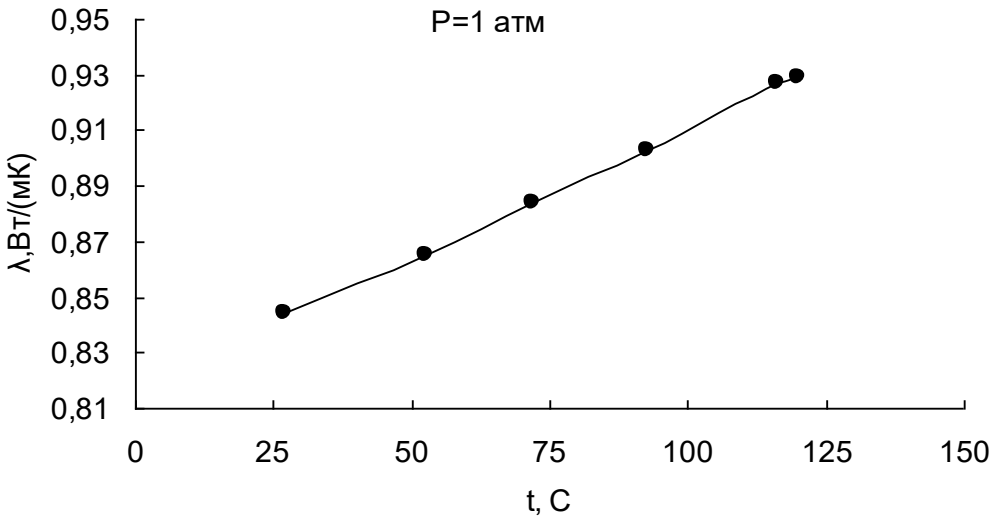

Рис 3.1. Зависимость теплопроводности песчаника S-4 от температуры в атмосфере аргона

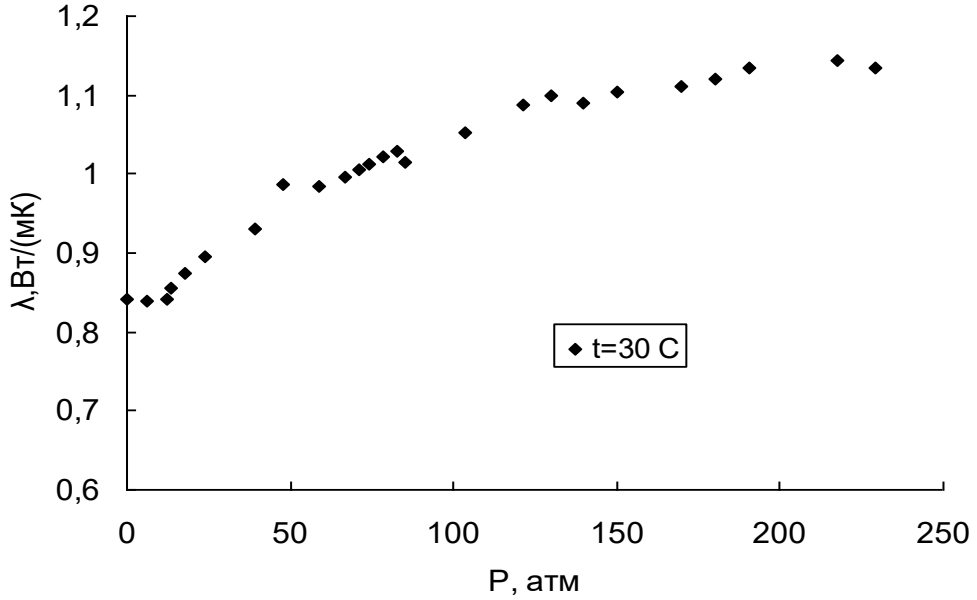

Рис 3.2. Зависимость теплопроводности песчаника S-4 от давления (в аргоне)

Таблица 3.2. Теплопроводность песчаника S-4 в зависимости от давления в атмосфере аргона

P,atm	0	6	12	13.2	18	24	39	48	58.8	66.6
λ,Вт/мК	0.865	0.838	0.834	0.856	0.875	0.896	0.93	0.986	0.984	0.995

70.8	72	74.4	78.6	82.8	85.2	103.5	121.2	130.2	139.8	150
1.006	1.005	1.012	1.022	1.029	1.016	1.052	1.112	1.121	1.089	1.105

169.8	180	190.8	205.8	217.8	229.2
1.112	1.12	1.134	1.142	1.143	1.135

б) Измерение на отожженном образце песчаника S-4 в атмосфере CO_2.

Таблица 3.3. Теплопроводность песчаника S-4 в зависимости от P при t=26° C

P,атм	0	10.8	21	25.2	30	34.5	39	45.3	48.9
λ, Вт/мК	0.888	0.953	1.026	1.054	1.093	1.14	1.2	1.277	1.319

52.2	54	54.6	55.8	57	57.3	57.6	58.2	58.5	61.5
1.372	1.427	1.465	1.515	1.558	1.585	1.617	1.632	1.656	4.88

65.4	72.9	79.5	120.5	127.8	129	180	210
2.381	2.286	2.265	2.147	2.17	2.166	2.149	2.158

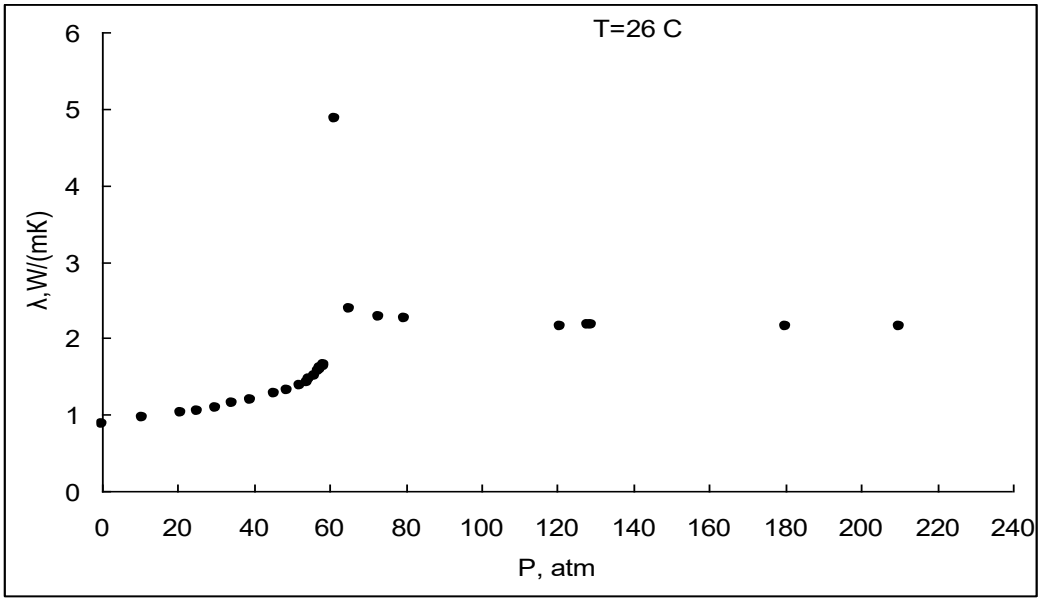

Рис 3.3. Зависимость теплопроводности песчаника S-4, насыщенного CO_2, от давления при t=26° C

Таблица 3.4. Теплопроводность песчаника S-4 в зависимости от P при t=30° C

P, atm	21.3	25.8	32.4	37.2	42	48	60	64.8	70.8
λ,W/mK	1.023	1.058	1.103	1.139	1.185	1.321	1.554	1.915	2.454

78	84	90	96	102	107.4	112.2	120	124.5	131.4
2.312	2.253	2.23	2.218	2.203	2.1835	2.193	2.174	2.166	2.163

141	150	162	169.2	180.6	198	201
2.149	2.192	2.139	2.146	2.16	2.116	2.11

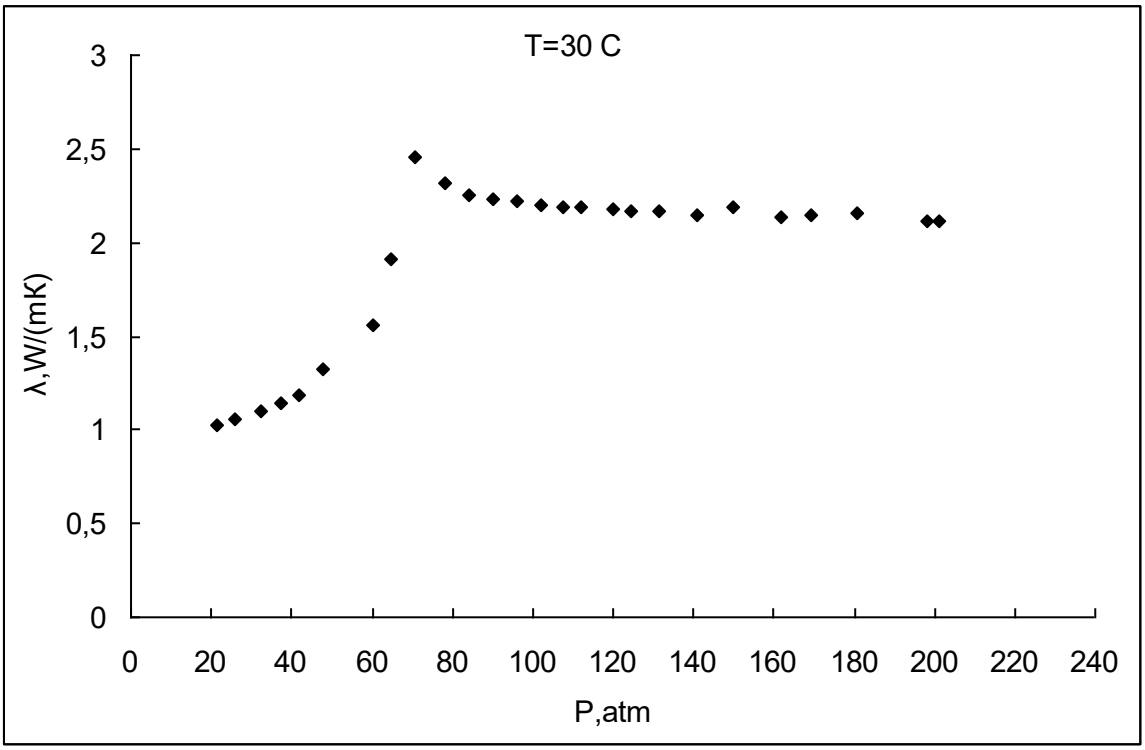

Рис 3.4. Зависимость теплопроводности песчаника S-4, насыщенного CO_2, от давления при t=30° C

Как видно из рис.3.3 и 3.4 при давлении в области 60-70 атм. наблюдается экстремум $\lambda_{эф}$.

2. Экспериментально исследована в области температур 300-500 К эффективная теплопроводность угля (*Австралия*).
Отжиг (105 °C - 20 часов). До отжига $\rho_{ср}$ = 1.286 г/см^3 , после $\rho_{ср}$ = 1.255 г/см^3

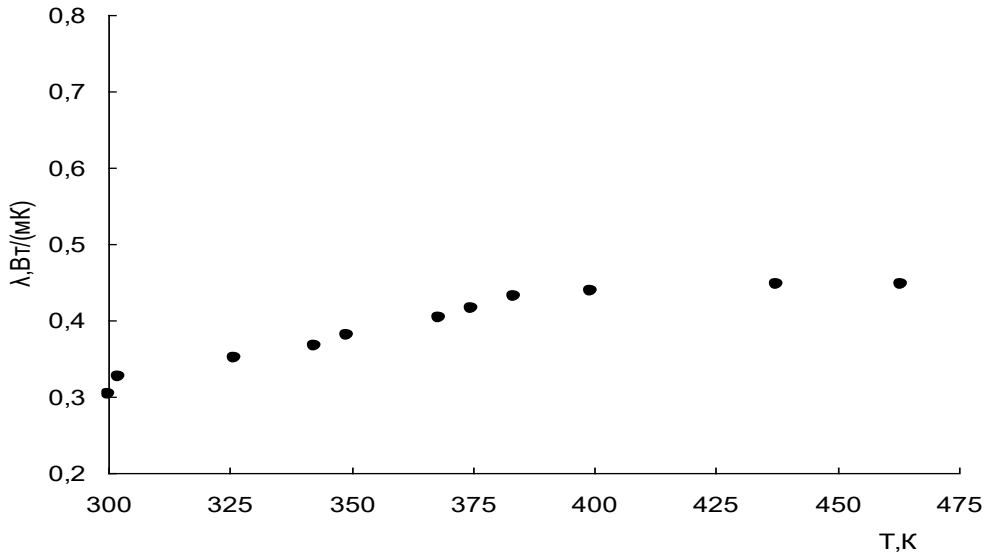

Рис.3.5. Зависимость теплопроводности угля от температуры при атмосферном давлении

Таблица 3.5. Зависимость λ угля от температуры при атмосферном давлении

Т,К	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

3. Экспериментально исследована в области температуры (300-523К) и давления (до 400 МПа) эффективная теплопроводность андизита и амфиболита.

–андезит из Саатлинской скважины (глубина залегания 6240 м, пористость ≈ 1 %, плотность 2,54 10^3 кг/м);

– амфиболит из Кольской сверхглубокой скважины (глубина залегания 10000 м, пористость ≈ 1 %, плотность 2,61 10^3 кг/м^3).

Результаты экспериментальных измерений влияния гидростатического давления до 400 МПа в области температур 273-523 К на эффективную теплопроводность образцов андезита представлены в таблице 3.6. (n-показатель степени температуры, С-коэффициент) и на рисунке. По данным эксперимента, температура при P = 0,1 МПа слабо влияет на $\lambda_{эф}$ образцов и может быть описана как $\lambda_{эф}(T) \approx T^{0,05}$, что указывает на содержание в исследованных образцах в большом количестве пород с аморфной структурой [3].

Таблица 3.6. Теплопроводность (Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$) образцов андезита

T, K	*P*, МПа								λ_{350}/λ_0
	0,1	50	100	150	200	250	300	350	
273	3,90	3,97	4,03	4,08	4,11	4,14	4,16	4,17	1,07
323	3,93	4,00	4,07	4,11	4,14	4,17	4,19	4,21	1,07
373	3,96	4,03	4,11	4,14	4,17	4,20	4,23	4,25	1,09
423	3,99	4,05	4,14	4,17	4,20	4,23	4,26	4,28	1,07
473	4,01	4,07	4,12	4,19	4,22	4,25	4,28	4,31	1,08
523	4,03	4,09	4,17	4,21	4,24	4,27	4,31	4,33	1,08
n	0,052	0,045	0,06	0,05	0,05	0,048	0,054	0,059	
C, Вт·м$^{-1}$	2,91	3,07	2,85	3,08	3,11	3,14	3,07	2,99	

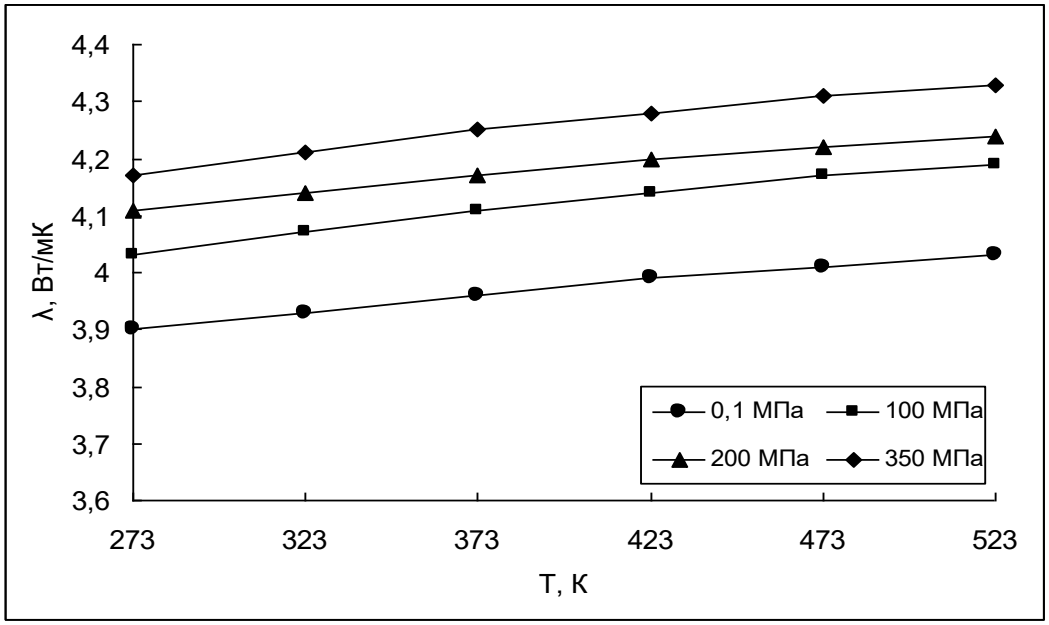

Рис.3.6. Зависимость теплопроводности андезита от температуры при разных давлениях

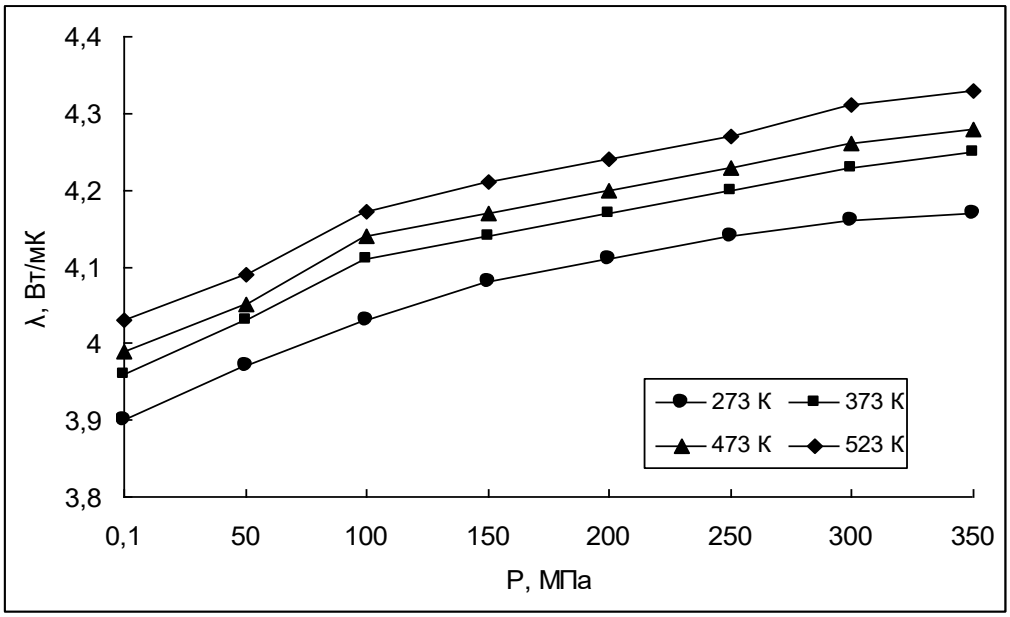

Рис.3.7. Зависимость теплопроводности андезита от давления при разных температурах

Таблица 3.7. Теплопроводность (Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$) образцов амфиболита от гидростатического давления и температуры

T, K	*P*, МПа								
	0,1	50	100	150	200	250	300	350	400
273	3,52	3,78	3,89	3,91	3,93	3,95	3,97	3,99	4,01
323	3,02	3,29	3,39	3,4	3,42	3,44	3,46	3,48	3,5
373	2,63	2,91	3,04	3,06	3,08	3,1	3,12	3,14	3,14
423	2,35	2,58	2,7	2,75	2,78	2,81	2,83	2,85	2,85
473	2,1	2,38	2,5	2,55	2,62	2,66	2,7	2,68	2,64
523	1,89	2,23	2,34	2,4	2,45	2,5	2,5	2,5	2,5
n	0,95	0,81	0,78	0,75	0,72	0,7	0,71	0,71	0,72
C, Вт м$^{-1}$	753	359	312	264	232	205	215	225	236

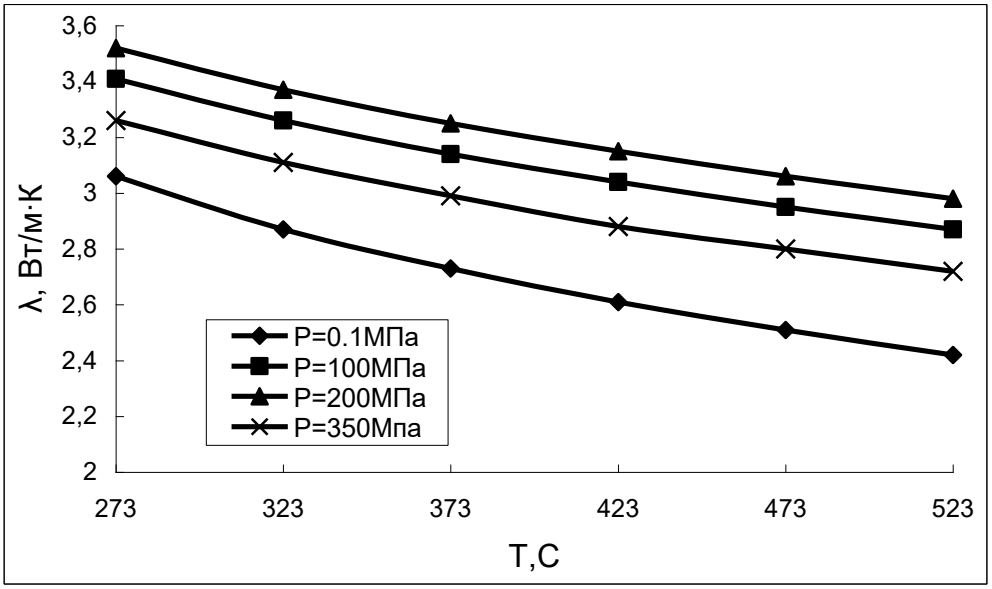

Рис.3.8. Зависимость теплопроводности амфиболита от температуры при разных давлениях

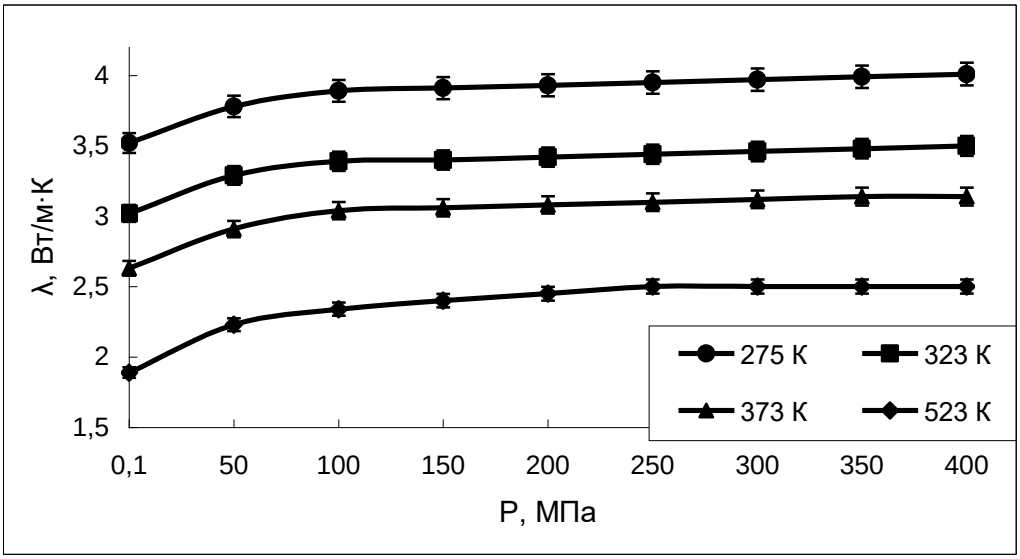

Рис.3.9. Зависимость теплопроводности амфиболита от давления при разных температурах

Давление приводит к нелинейному росту $\lambda_{эф}$ амфиболита на 14-15 %, при этом наиболее интенсивный рост происходит в области давлений до 100 МПа, а далее кривая переходит на насыщение. Давление влияет на характер температурной зависимости $\lambda_{эф}$, так, если $\lambda_{эф}(T) \approx T^{-0,95}$ при P = 0,1 МПа, то при P = 400 МПа $\lambda_{эф}(T) \approx T^{-0,72}$ (см. табл.7).
Зависимость эффективной теплопроводности амфиболита от давления и температуры описывается равенством $\lambda_{эф}(P,T) = C(P)T^{-n-\beta P}$, где n – показатель степени температуры; β = dn/dP – барический коэффициент показателя степени температуры. Полученное значение n = 0,95 указывает на то, что образец амфиболита представляет полностью окристаллизованную горную породу [4,5].
При подъеме и спуске давления гистерезис отсутствует.

Заключение

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. 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. 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. Euchen A., Debye P. Vortage unber die Kinetische Theorie der Materie und Electricitat.- Berlin, 1914.
2. Амирханов Х.И., Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н. Влияние всестороннего давления на теплопроводность теллура // ФТТ. -1973.-Т.5. -В.5. -С.1512-1515.

3. 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.
4. 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.
5. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Изд-во Лен. Наука.1972. 157 с.

Публикации

1. Заричняк Ю.П., Рамазанова А.Э., Эмиров С.Н. Исследование температурной зависимости теплопроводности горной породы комбинированного состава. // Изв. РАН. сер.физ. -2018. -Т. 82. -№ 7. - С. 912-913.
2. Yu. P. Zarichnyaka, A. E. Ramazanovab, and S. N. Emirov. Studying the Temperature Dependence of Thermal Conductivity in a Rock of Combined Composition. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 2018, -Vol. 82, -No. 7, - P. 820–821.
3. A.E. Ramazanova, I.M. Abdulagatov, Ranjith Pathegama Gamage. Temperature Effect on Thermal Conductivity of Black Coal. // J. Chem. Eng. Data. -2018. -63.-P.1534-1545.
4. С.Н. Эмиров, В.Д. Бейбалаев, А.Э. Рамазанова, И.А. Давудов, А.А. Амирова, А.А. Аливердиев. О температурных и барических закономерностях изменения теплопроводности композитных материалов. Изв. РАН. сер.физ. // 2018. -Т. 82. -№ 7. - С. 142-145.
5. S.N. Emirov, V.D. Beybalaev, A.E. Ramazanova, I.A. Davudov, A.A. Amirova, A.A. Aliverdiev. Temperature and Baric Patterns of Changes in the Thermal Conductivity of Composite Materials. // Bul.of Rus. Acad. Scien.: Physics. -2018.-Vol. 82.-No.7. P. 888-891.
6. I.M. Abdulagatov, A.E. Ramazanova, Z.Z. Abdulagatova, Ranjith Pathegama Gamage. Heat transfer mechanism in black coal at high temperatures. ICCHMT, Cracow, Poland, 21-22 May 2018, -P. 87-94.
7. Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э., Бейбалаев В.Д., Джаватов Д.К., Давудов И.А., Аливердиев А.А. Экспериментальные и теоретические исследования коэффициента эффективной теплопроводности горных пород в условиях высоких давлений и температур. Тез. II Межд. научно-практич. конф. «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем». ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 19-21 сентября 2018 г. С.76.
8. С.Н. Эмиров, А.Э. Рамазанова, А.И. Ибрагимов. О фазовом переходе 2-го рода под давлением в диэлектриках и горных породах. Матер.21 межд. симп. «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-21, Ростов-Дон, 2018. С. 207-210.
9. С.Н.Эмиров, Э.Н. Рамазанова, А.И.Ибрагимов. Экспериментальные исследования коэффициента теплопроводности для оценки коллекторских свойств нефтегазовых месторождений. Тезисы II Межд. научно-практич. конф. «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем». ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 19–21 сентября 2018 г. -С. 19.
10. Эмиров С.Н., Бейбалаев В.Д., Рамазанова А.Э., Амирова, А.А., Давудов И.А., Аливердиев А.А., Алхасов Ш.М. К описанию температурно-барической зависимости теплопроводности кальтицизированного окварцованного андезита. Матер. X1 школы мол.уч. им Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». Махачкала.- 2018. -С.154-157.
11. Рамазанова А.Э. Влияние давления и температуры на теплопроводность глины. Матер. X1 школы мол.уч. им Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». Махачкала. - 2018. -С.240-245.
12. Эмиров С.Н., Бейбалаев В.Д., Амирова А.А., Аливердиев А.А., Закономерности изменения теплопроводности керамики в условиях высоких давлений и температур.

Матер. IV Межд. научной конф. «Актуальные проблемы прикладной математики», Кабардино-Балкария, Эльбрус, 22 – 26 мая 2018 г.
13. Бейбалаев В.Д., Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Амирова А.А., Якубов А.З., Численное исследование процессов теплопереноса в горных породах. Матер.ы V Межд. научной конф. «Нелокальные краевые задачи и родственные проблемы математической биологии, информатики и физики», 4–7 декабря 2018, г. Нальчик, С. 4.

Раздел4. Моделирование теплофизических свойств рабочих агентов энерговырабатывающих систем

Этап 2018. *Разработка физически обоснованных термических уравнений состояния. Методика выбора оптимальных уравнений и уравнений-аналогов*

Реферат

Отчет 14 с., 4 таблицы , 26 источников

Ключевые слова: моделирование, теплофизические свойства, малопараметрические уравнения состояния, модель взаимодействующих точечных центров, управляющие параметры, методика выбора оптимальных уравнений, выбор уравнений состояния – аналогов, ус ван-дер-ваальсового типа, трансляция по объему, ус мартина, сравнительный анализ

Представлены новые результаты, полученные в области моделирования теплофизических свойств технически важных веществ.

Объект исследования - разрабатываемая молекулярно–термодинамическая модель: малопараметрические уравнения состояния (УС) на основе молекулярной модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ).

Метод исследования - системный подход к моделированию объектов и свойств.

Получены следующие результаты:

– Физически обоснованное четырехпараметрическое УС.

– Предложена методика выбора отимального УС в семействе УС ВТЦ.

– Методика апробирована расчетом критических изотерм ряда веществ, в числе которых аргон, аммиак, изопентан, перфлуороциклобутан.

– Отобранные УС оказываются лучше известных УС, претендующих на статус оптимальных.

Предложен способ определения УС-аналогов. Для экспресс-оценки достаточно рассчитать значение нового параметра в критической точке. Решение подобной проблемы может обеспечить существенный экономический эффект при верификации новых УС.

Полученные за отчетный год результаты позволяют существенно продвинуться при решении трех составляющих большой проблемы, а именно – разработке новых, совершенствовании известных и выбору оптимальных уравнений состояния.

Введение

В этом, 2018 году исполнилось 145 лет уравнению состояния (УС) Ван-дер-Ваальса, ставшему родоначальником мощного направления исследований в теплофизике и связанных с ней областях фундаментальной науки и практических приложений. Примером являются работы, относящиеся к системам, важность которых в настоящее время невозможно переоценить – к природным углеводородам [1]. Основным методом математического моделирования фазового равновесия подобных сложных систем с середины 70-х годов прошлого века стал метод единых УС [2,3]. Значительную роль в его развитии сыграло УС Редлиха-Квонга [4], возродившее деятельный интерес к УС Ван-дер-Ваальса. Результатом стало появление большого числа модификаций (при исследовании углеводородов самым успешным стало УС Пенга-Робинсона.), которые теперь называют

УС вдв-типа - кубические относительно объема малопараметрические (от двух до пяти параметров) уравнения.

Понятие «мало» по отношению к числу параметров требует уточнения, т.к. на нынешнем этапе к подобным УС относятся уравнения с числом параметров до 10-20. И несмотря на то, что это на порядок меньше числа параметров, которым характеризуются современные многоконстантные УС – до 100-150, это подгоночные параметры, у которых нет смысла. В то же время только найденный физический смысл всех параметров УС и связь их с параметрами молекулярной модели, лежащей в основе полученного УС, сможет обеспечить выход из эмпирики в область фундаментальных представлений. Именно этим, на наш взгляд, особенно важна и перспективна работа с малопараметрическими УС. Хотя, с другой стороны, значимость кубических УС сохраняется с учетом конкретных требований не только к точности, но и экономичности многократно производимых инженерных расчетов.

4. Три составляющие проблемы УС и подход к их решению в рамках разрабатываемой молекулярно-термодинамической модели

Из сказанного следует, что создание новых, совершенствование известных и выбор среди них оптимальных УС – по-прежнему представляют три актуальные составляющие большой проблемы малопараметрических уравнений. Цель нашей работы – представить новые результаты, полученные в рамках разрабатываемой молекулярно-термодинамической модели и относящиеся главным образом к проблеме сравнения и выбора оптимальных УС.

Мы привлекаем к анализу два старых УС, предложенных почти в одно время Ван-дер-Ваальсом и Клаузиусом [5]. Как известно, к середине XX-го века оба уступили дорогу более точным, но и более сложным многоконстантным УС. Тем, что интерес к простым УС тогда возник снова, исследователи обязаны Отто Редлиху [4] и Джозефу Мартину [6].

За прошедшие полтора века были предложены сотни независимых простых УС различной формы [1-3,5]. Очевидно, это еще острее сделало проблему выбора оптимальных УС и, следовательно, их сравнения. На данном этапе качество УС оценивается по результатам расчета свойств. Однако, если несколько УС дадут практически одни и те же результаты, то, как сравнить качество самих уравнений? Можно ли определить, какое из них лучше? Как это сделать? Для нас очевидно, что ответы надо искать на молекулярном уровне, поскольку в УС как модели термодинамического уровня должны отразиться свойства молекул, проявляющиеся в их взаимодействии. Вероятно, сравнение было бы существенно облегчено, если бы УС можно было привести к единой форме, а параметры имели бы подобный смысл. Именно с этих позиций мы анализируем здесь связи и возможности переходов между тремя множествами УС. Два множества образованы УС, в основе которых самые простые молекулярные модели - точечные центры и жесткие сферы. Третье – это семейство УС Мартина [6] – математическая модель, не связанная им ни с какими физическими моделями. В то же время утверждение, что это самое простое и самое лучшее из известных двучленных УС, требует обоснования именно на уровне физики.

4.1. УС ван-дер-ваальсова (вдв)-типа

Приведем вид самых известных термических кубических УС, ставших основой рассматриваемого множества. УС Ван-дер-Ваальса (1) (на основе модели жестких сфер)

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \tag{1}$$

УС Редлиха - Квонга (2):

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \qquad (2)$$

Эмпирические модификации этих знаменитых уравнений (в которых могут быть изменены как второй, так и первый вклад – отдельно либо одновременно) образовали множество независимых УС вдв-типа – двучленные кубические относительно объема уравнения (см. обзоры [1-3]). На наш взгляд, особое отношение к модели Ван-дер-Ваальса определено тем, что она включает не только УС, но и молекулярную модель, которую принято считать самой простой и физически наглядной.

Структура УС вдв-типа определена двумя вкладами, связываемыми с отталкиванием и притяжением жестких сфер

$$P = P(rep) + P(attr) \qquad (3)$$

Общая форма УС вдв-типа отсутствует либо не выявлена. Предложено множество частных форм и гораздо меньшее число обобщенных УС. Особый интерес для нас в данном исследовании представляет большая группа УС, первый вклад которых сохраняет ту же форму, что в (1) и/или (2). Весьма примечательно, что уже в самом начале - при попытке определить его смысл - требуется сделать взаимоисключающий выбор. Сейчас общепринято, что первый вклад учитывает отталкивание жестких сфер. В то же время это давно известное в литературе УС с коволюмом, учитывающее объем невзаимодействующих сфер (УС Дюпре, Абеля, Нобля, предложенное до Ван-дер-Ваальса). Вторые вклады УС (3) отличаются формой, что создает новую проблему. Как сравнивать УС-модификации, отличающиеся формой? Как правило, классификация (и сравнение) идет по числу параметров - 2,3… Из них - так считают авторы уравнений - два первых имеют тот же смысл, что у Ван-дер-Ваальса: b связан с размером молекул (согласно формуле того же Ван-дер-Ваальса, $b = 4v_{mol}N_{Av} = 2/3\pi\sigma^3 N_{Av}$), a – «когезионный» – отвечает за притяжение объектов. При такой жесткой привязке уже для третьего параметра «смысла не остается» и это порождает «одноименную» проблему, - ряд вопросов, ответы на которые не получены. Этот список открывает вопрос – к чему вообще ведет появление третьего параметра модели? В результате когнитивные проблемы остаются нерешенными, а уравнения, как сказано выше, сравниваются по результатам расчетов, из которых нельзя сделать однозначного вывода.

Напомним основную идею системного подхода к намеченным проблемам. Свойства молекул проявляются в их взаимодействии, в том числе – соотношении сил притяжения и отталкивания, что должно проявиться на термодинамическом уровне моделирования в структуре, форме и параметрах УС. В то же время именно отсутствие связи с микроуровнем считают на данном этапе основным недостатком УС вдв-типа. В своих работах мы показываем [7-9], что эта связь может быть выявлена после определенного переформулирования УС вдв-типа и включения их в новую физически обоснованную модель.

4.2. УС Мартина. Трансляция по объему

В те же 70-е годы, когда случился информационный бум в поле простых УС, вызванный появлением УС Редлиха – Квонга, Дж. Мартин предложил [6] общее кубическое уравнение, которое он назвал “all inclusive”

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{\alpha}{(V+\beta)(V+\gamma)} + \frac{\delta}{V(V+\beta)(V+\gamma)}$$

α, β, γ, δ - параметры, которые могут быть постоянными величинами либо зависеть от температуры. В случае ограничения двучленными УС (δ=0) было показано, что любое из известных УС вдв-типа представляет частную форму этого «всевключающего» УС. Подход Мартина был основан на его же идее трансляции по объему [10]. (Признаваемая рядом исследователей формальной и уводящей от верного направления при конструировании УС [1], она стала для многих [11,12] основой совершенствования

расчетных возможностей простых УС. Примечательно, что число работ подобного рода явно превышает сегодня число работ, в которых предлагаются новые УС).

Результатом многолетних исследований Мартина стал вывод, что самым простым и самым лучшим УС является уравнение в форме, предложенной Клаузиусом [13] ровно за 100 лет до его работы:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{(V+c)^2} \tag{4}$$

Общий вид приведенного (относительно критических параметров P_C, V_C, T_C) двучленного трехпараметрического – A,B,C - УС Мартина после трансляции

$$P_r = \frac{T_r}{z_C V_r - B} - \frac{A(T_r)\,f(T_r)}{(z_C V_r + C)^2} \tag{5}$$

$z_c = P_C V / RT_C$ - экспериментальное значение критического фактора сжимаемости (КФС) вещества (Мартин обосновывает такой выбор – в отличие от обычного подхода, когда это параметр/характеристика УС); функция, определяющая зависимость от температуры второго вклада, - $f(T_r)=T_r^n$; B – численное значение трансляции; $C = 1/8 - B$. При рассмотрении конкретных УС, когда параметр A=27/64, УС отличаются значениями трансляции. (С учетом сказанного выше о трансляции нам представляется заслуживающей внимания проблема физического обоснования этого уравнения. Намеченный ход исследований отражен в отчете).

В целях сравнения УС (5) Мартина с другими, среди которых были УС Редлиха - Квонга, Пенга - Робинсона, вириальное, Ли - Эдмистера, Юздина - МакАулифа, автор провел расчеты *PVT*-свойств ряда веществ, в числе которых были аргон, изопентан, этилен, аммиак и другие. Был сделан вывод, что УС с трансляцией во всех случаях дают прогноз, если не лучше, то никак не хуже известных рассмотренных уравнений.

Прежде чем переходить к следующей части, резюмируем. Исследуя УС (5), и сделав вывод о его оптимальности и простоте, Мартин не затрагивал его связи с молекулярными представлениями. Что касается УС вдв-типа, то при упоминании молекулярной модели, лежащей в основе нового уравнения, авторы ссылаются на модель Ван-дер-Ваальса, которая считается самой простой и физически наглядной. Однако самая простая реалистичная модель молекулярного уровня – это взаимодействующие точечные центры (ВТЦ). Именно на ее основе нами были получены физически обоснованные кубические уравнения состояния [14-17]. Наша задача – выявить связи УС всех трех множеств и показать возможности взаимных переходов и взаимозаменяемости. Решение подобной задачи может сэкономить значительные средства. Например, чтобы подтвердить адекватность предлагаемого УС, как правило, проводятся расчеты свойств по нему и наиболее известным УС. Причем, чем больше число сравнения, тем лучше. Это требует затрат времени, финансов и человеческого интеллекта. В то же время, если мы сумеем определить близкие по качеству УС –аналоги, то круг сравнения резко сузится, что должно дать существенную экономию.

4.3. УС на основе молекулярной модели взаимодействующих точечных центров

4.3.1. УС и управляющий параметр термодинамического уровня

На основе молекулярной модели ВТЦ (молекула моделируется материальной точкой, отталкивание ТЦ жесткое, притяжение оптимизировано) было получено [16] трехпараметрическое УС (в стандартных обозначениях для одного моля) - первое из кластера трехчленных уравнений:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)} \tag{6}$$

Первый вклад – УС невзаимодействующих точечных центров, два остальные – конфигурационные, определяемые действующими силами – отталкивания и притяжения ТЦ. Следовательно, структура УС ВТЦ:

$$P = P(PC, no\text{int}) + \Delta P(rep) + \Delta P(attr) \qquad (7)$$

Все три параметра *b, c, a* УС (4) имеют смысл. Два из них равны изменениям доступного для ТЦ объема, вызванным действием сил притяжения и жесткого отталкивания соответственно: $c=-\Delta V_f(attr)$, $b=\Delta V_f(rep)$, третий параметр *a* связан с *c* и есть результат замены симплекса *RTc,* который стоял бы в числителе, если бы имело место полное подобие двух конфигурационных вкладов. Одинаковый смысл двух параметров УС позволил ввести фактор, сравнивающий проявления сил притяжения и отталкивания

$$\chi = c/b$$

Для случая, когда параметры *c, b* – постоянные и, следовательно, $\chi = const$ получены выражения для всех параметров приведенного УСв виде явных функций от χ [16, 14] (КФС – это характеристика УС):

$$\beta = \frac{1}{\chi}\left(\sqrt[3]{(1+\chi)}-1\right),\ \sigma = \left(\sqrt[3]{(1+\chi)}-1\right),\ Z_C = \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi+1)}(\chi-1)+2\chi+1} \qquad (8)$$

В результате трехпараметрическое УС ВТЦ превращается в однопараметрическое семейство УС ВТЦ

$$P_R = \frac{1}{Z_c(\chi)}\left[\frac{\tau}{V_R} + \frac{\tau\beta(\chi)}{V_R(V_R-\beta(\chi))} - \frac{\alpha(\chi)}{V_R(V_R+\chi\beta(\chi))}\right] \qquad (9)$$

Это позволяет различать и сравнивать УС по значению одного параметра χ - управляющего параметра термодинамического уровня, в котором непосредственно проявляется соотношение сил ММВ.

4.3.2. Общее УС в рамках модели ВТЦ

В случае, когда с параметра *c* снято условие постоянства, выражение для рассматриваемого параметра было обобщено в виде

$$c = b(k_1 + k_2\frac{b}{V}) \quad \text{или} \quad c = b(k_1 + k_2 b\rho)\,. \qquad (10)$$

Здесь k_1, k_2 – некие числа, смысл и способ задания которых требуется определить. В рассматриваемой модели ВТЦ одно, по крайней мере, ясно: эти числа должны быть связаны с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия – в силу определения параметров *c* и *b*, через проявления сил притяжения и отталкивания в отношении доступного для ТЦ объема.

Теперь параметр χ должен быть снабжен индексом, отмечающим его зависимость от объема $\chi_V = c/b = \kappa_1 + \kappa_2 b\rho$; для критической точки получим: $\chi_C = \kappa_1 + \kappa_2 b/V_C = \kappa_1 + \kappa_2\beta$.

В результате получено «структурированное» УС ВТЦ [18]:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTb}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+b(k_1+k_2 b/V))}\,. \qquad (11)$$

Обратим внимание на то, что, в выявленной форме УС подчеркивается «физика» модели. Исследование УС (11) обычными методами дает общее кубическое уравнение для параметра β как функции двух определяющих чисел

$$\beta^3(k_2 - k_1(k_2 + k_1)) - 3\beta^2(k_1 + k_2) - 3\beta + 1 = 0\,. \qquad (12)$$

Формулы для расчета других параметров УС приведены в работе [18].

4.3.3. Об аналитических возможностях модели ВТЦ

До последнего времени особый интерес для нас представляли именно аналитические возможности новой модели ВТЦ – и мы искали ответы на ряд заданных давно вопросов, понимая, что, не решив этих проблем, нельзя рассчитывать на движение вперед. На многие из них удалось ответить. Из-за недостатка места мы не можем позволить подробного изложения поисков этих ответов. Приведем только несколько вопросов и

ссылок на работы, где ответы были даны в рамках модели ВТЦ. Причем, согласно методу логической абдукции, это полностью доказывает адекватность нового подхода и новой модели. Проблема третьего параметра [19]. Корректное значение параметра *b* в УС Редлиха -Квонга – почему его значение ровно в два раза меньше рассчитанного по формуле Ван-дер-Ваальса [22]? Почему успешные УС определяются не набором имеющих физический смысл величин -КФС Z_C, b, B_C, а набором не имеющих смысла чисел k_1, k_2 [21]?

Это было - если обратиться к полученным формулам (8) модели –решение прямой задачи – поиск значений параметра **χ,** его связи с молекулярным уровнем и возможные расчеты всех 4-х параметров на его основе.

4.4. Методика выбора оптимального уравнения состояния в семействе ВТЦ.

Однако совсем недавно – этому помогло подключение к анализу УС Мартина - тот же набор (8) 4-х формул стал основой методики выбора УС в семействе ВТЦ [22], которое – как показали расчеты и сравнения - может претендовать на статус оптимального. Последовательность такова: по известному (справочному) значению КФС рассматриваемого вещества, применяя соответствующую формулу из (8), находим значение параметра **χ.** По найденному значению χ по остальным формулам рассчитываем три параметра УС и этот согласованный набор значений выделяет, определяет конкретное УС семейства ВТЦ, которое будет применено для расчета свойств.

4.5. Апробирование методики. Расчет критических изотерм технически важных веществ

Описанный подход был реализован недавно. Рассмотрим два примера апробации методики.

Пример 1. Расчет критической изотермы аргона. По известному значению КФС *Ar* Z_C=0.291 по формуле (8) нашли, что параметр χ=3.3. Для остальных параметров получили: β=0.18973, σ=0.62615, α=1.53374. Приведенное УС ВТЦ для критической изотермы Ar имеет вид

$$P_R = \frac{1}{0.291 V_R}\left[1 + \frac{0.18973}{V_R - 0.18973} - \frac{1.53374}{V_R + 0.62615}\right] \qquad (13)$$

Приведенные плотности менялись от 0.01 до 0.625.

Второй вариант – параметр *c* зависит от плотности. Значению КФС Z_C=0,2914 отвечает набор чисел: k_1=3, k_2=-1. Согласованные с ним значения параметров: β=0,2162, σ=0,6019, α=1,577; χ=2,78; α/β=7,29.

Сравнение результатов расчетов по этим УС ВТЦ, по УС (21) Мартина, предложенному для аргона в качестве лучшего (см. ниже) и УС (2) Редлиха-Квонга показало следующее: средние отклонения в процентах от УС, выбранного Мартиным в качестве референтного в [6], соответственно составили 1.67, 4.3 и 5.78%. Т.е. выделенное УС ВТЦ оказалось «лучше лучшего».

Таблица 4.1 Результаты расчетов и сравнения приведенного давления для четырех разных УС. Аргон

V_R	P_R (NBS)	P_R (ВТЦ-УС(3;-1)	Δ, %	P_R (ВТЦ УС(13)	Δ, %	М-К, УС (17)	Δ, %	R-Kw	Δ, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	0,03395	0,0338	-0,35	0,0339	-0,144	0,0339	-0,03	0,0339	-0,03

		3		0		4		4	
20	0,16209	0,16033	-1,09	0,16069	-0,86	0,16189	-0,12	,016187	-0,13
5	0,54073	0,52415	-0,66	0,52577	-5,29	0,54004	-0,13	0,53993	-0,15
2,5	0,83428	0,80476	-3,54	0,76910	-7,81	0,83827	+0,49	0,83837	+0,5
1,25	0,99556	0,98166	-1,4	0,9937	-0,18	0,99929	+0,37	0,99936	+0,38
10/9	0,99946	0,99138	-0,81	0,99926	-0,02	1,0000	+0,06	1,0000	+0,06
1	1,0000	,99991	-0,009	0,99934	-0,066	1,0029	+0,29	1,0033	+0,38
10/11	1,0006	1,0129	+1,23	1,00078	+0,017	1,0176	+1,7	1,0195	+1,9
10/12	1,0058	1,0359	+2,99	1,00524	-0,05	1,0544	+4,8	1,0598	+5,4
10/14	1,0685	1,1383	+6,5	1,04644	-2,2	1,2401	+16,0	1,2646	+18,0
10/16	1,3426	1,3370	-0,42	1,15495	-13	1,6665	+24,0	1,7432	+30,0
Средн. абс. отклонение, %			<1,67>		<2,6>		<4,3>		<5,78>
10/18	2,1534	1,6963	-21,23	1,3656	-36	2,4740	+15,0	2,6716	+24,0
Средн. абс. отклонение, %			<3,3>		<5,4>		<5,25>		<7,3>

Пример 2. Расчет критической изотермы перфлуороциклобутана. C_4F_8, КФС Z_C=0.278. По формуле (8) нашли соответствующее значение параметра χ =4.5. Выбранное в семействе ВТЦ УС с рассчитанными параметрами имеет вид

$$P_R = \frac{1}{0.278 * V_R}\left[1 + \frac{0.17}{V_R - 0.17} - \frac{1.63626}{V_R + 0.765}\right] \qquad (14)$$

В табл. 4.2 приведены результаты расчетов критической изотермы по УС (14). Среднее отклонение от экспериментальных данных для УС ВТЦ (14) составило 1.33 %. Для УС Мартина – 3.92; Редлиха-Квонга – 7.46; Пенга-Робинсона – 2.76%. И опять УС ВТЦ оказывается «лучше лучшего» УС Мартина и лучше УС Пенга-Робинсона, которое признано наиболее успешным при моделировании углеводородов. При этом в нашей модели – в отличие от стандартных – вообще нет подгоночных параметров. Так что это УС, скорее, можно охарактеризовать как дающее обоснованный прогноз *PV*-свойств.

Таблица 4.2

V_R	P_R	$1/Z_C V_R$		P(rep)	P(attr)	P(res)	X_p	Δ, %	М-н	Р-К	П-Р
15.82	0.205	0.22738	1	0.01086	0.09866	0.2074	9.08	1.18	0.7	1.0	0.14
8.5	0.3545	0.42319	1	0.02041	0.17660	0.35709	8.65	0.72	0.88	1.4	0.04
4.13	0.6390	0.87097	1	0.04293	0.334272	0.61722	7.78	3.4	0.49	0.15	1.9

2.069	0.9166	1.7385 8	1	0.08952	0.577367	0.890418	6.4 5	2.8	0.0 7	0.7 6	1.1
1.552	0.9799	2.3178 8	1	0.1232	0.706808	0.965147	5.7 3	1.5	0.3 2	0.7 1	0.2 7
1.164	1.0007	3.0944	1	0.17103	0.848264	0.99878	4.9 6	0.1 8	0.3 3	0.1 4	0.0 3
0.887	1.0007 4	4.4574	1	0.26688	1.040877	1.00736	3.9	0.0 2	2.5	5.0	1.3
0.776	1.0083	4.6355	1	0.28053	1.061817	1.013844	3.7 8	0.5 5	10.	18.	6.4
0.689 7	1.0757	5.2336	1	0.32711	1.124809	1.05876	3.4 4	1.5 6	20.	40.	14.
			1	Средне е	Абсолю т.	Отклонен .,	%:	1.3 3	3.9 2	7.4 6	2.7 6

Как было показано [23], многие УС вдв-типа удается включить в рамки модели ВТЦ. Особенно просто это делается для УС, первый вклад которых имеет форму RT/(V-b). Возвратив ему «законный» смысл уравнения с коволюмом для невзаимодействующих сфер, мы получаем возможность перейти в модель ТЦ с жестким отталкиванием, чему отвечает следующее преобразование УС

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

Притягивательные вклады приводятся к виду, отвечающему УС ВТЦ (11). Информация о параметре χ будет найдена по виду самих УС. В итоге получаем новое УС, в котором явно выделены конфигурационные вклады. А множество независимых УС превращается в уравнения одного семейства ВТЦ, различие между которыми определяется различием в соотношении проявлений межмолекулярных сил, что обеспечивается разными значениями параметров χ. В результате появляется физическая основа для прямого сравнения качества УС. С учетом структуры общего УС Мартина, формально те же преобразования возможны и для него.

Что касается самого семейства УС ВТЦ, то сама структура УС ВТЦ подталкивает к тому, чтобы ввести еще один параметр – сравнивающий два конфигурационных вклада в УС ВТЦ. Впервые мы применили его в работе [24], где рассматривали проблемы линии единичной сжимаемости (линии Zeno, или Бачинского).

4.6. Новый параметр модели как основа выбора УС –аналогов

Введем в качестве характеристики УС величину χ_p, сравнивающую конфигурационные вклады в давление

$$\chi_P = \Delta P(прит) / \Delta P(отт) \qquad (15)$$

В следующей таблице 4.3 мы приводим подробности проделанных расчетов для трех УС – отдельно даны значения конфигурационных вкладов (столбцы 2,3 – УС М-К (16), t=0.06, столбцы 5,6 – УС ВТЦ, $к_1$=3, столбцы 8,9 – УС М-К (17), t=0.082).

Для критической изотермы аргона запишем УС Мартина (t=0.06) в виде УС ВТЦ

$$P_R = \frac{1}{Z_c V_R}\left[1 + \frac{0.06}{(Z_C V_R - 0.06)} - \frac{27/64}{Z_C V_R (1 + 0.065/Z_C V_R)^2}\right] \qquad (16)$$

Мартин как лучшее для аргона выбрал УС (в приведенном виде)

$$P_r = \frac{T_r}{z_C V_r - 0.082} - \frac{27/64 T_r^{0.55}}{(z_C V_r + 0.043)^2} \qquad (17)$$

Новый параметр χ_p был рассчитан по полученным результатам (см. табл. 4.3 - столбцы 4, 7, 10).

Таблица 4.3. Сравнение конфигурационных вкладов трех УС

V_R	$\Delta P_R(rep)$	$\Delta P_R(attr)$	χ_p	$\Delta P_R(rep)$	$\Delta P_R(attr)$	χ_p	$\Delta P_R(rep)$	$\Delta P_R(attr)$	χ_p
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	0,00206	0,01442	7	0,00217	0,015676	7,25	0,00282	0,01444	5,1
20	0,01041	0,07025	6,8	0,01092	0,076540	7,0	0,01427	0,07133	5
5	0,04297	0,01655	6,2	0,04519	0,281512	6,2	0,05957	0,2729	4,6
2,5	0,08982	0,48839	5,4	0,09466	0,508398	5,3	0,1269	0,51666	4,0
1.25	0,19736	0,83439	4,2	0,20913	0,851557	4,07	0,29078	0,92703	3,2
10/9	0,22765	0,90412	3,97	0,2416	0,920601	3,8	0,33946	1,01584	3,0
1	0,25951	0,96225	3,7	0,27583	0,984456	3,57	0,39196	1,09999	2,8
10/11	0,29307	1,0272	3,5	0,3120	1,04369	3,34	0,44876	1,17937	2,6
10/12	0,32847	1,0815	3,3	0,3503	1,09870	3,14	0,51079	1,25451	2,5
10/14	0,40540	1,1774	2,9	0,4340	1,19816	2,76	0,65079	1,39283	2,1
2/3	0,44731	1,2196	2,73	0,4799	1,24314	2,59	0,73127	1,45646	2,0
10/16	0,4922	1,2589	2,56	0,5289	1,28535	2,43	0,82102	1,51718	1,8
10/18	0,59017	1,3275	2,24	0,6371	1,36247	2,14	1,02937	1,6280	1,6
1/2	0,70093	1,3849	1,97	0,7618	1,43116	1,88	1,28931	1,72688	1.34

Сравним интервалы полученных значений χ_p для двух первых УС: они оказались очень близки: 7 – 3.7 – 1.9 и 7.25 – 3.57 – 1.88. Что касается третьего УС, которое, как было показано расчетом, практически совпадает с УС Редлиха-Квонга, то интервалы значений параметра χ_p составляют для него (5,1 – 2,8 – 1,34) для УС М-К (20), t=0.082) и очень близкий к нему для УС Р-Квонга (4,89 – 2,67 – 1,56). Число, стоящее посередине каждого набора – это значение параметра χ_p в критической точке. Получается, что сравнение этого параметра при нескольких одинаковых значениях плотности позволяет определить степень близости УС.

То же отношение вкладов можно оценить иначе, рассчитав его по общему выражению этой характеристики, полученному по виду УС (9) ВТЦ:

$$\chi_P = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\varphi - \beta}{\varphi + \chi_V \beta}. \qquad (18)$$

В конечном счете, значение новой характеристики в критической точке также есть функция управляющего параметра χ модели ВТЦ

$$\chi_P = \frac{\alpha}{\beta} \frac{1 - \beta}{1 + \chi_V \beta}$$

Сравнение приведенных данных для различных УС и совпадение их - особенно параметров χ_p - показывает, какие УС двух семейств - ВТЦ и Мартина - можно считать аналогами. Что касается вновь введенного сравнительного параметра, то на его значение в критической точке требуется обратить особое внимание. Сравнивая значения этого наиболее важного фактора, в котором проявляется соотношение сил притяжения и отталкивания объектов молекулярного уровня, можно сделать предварительный вывод о том, какие УС, вероятно, окажутся аналогами. Решение подобной задачи выбора,

очевидно, исключит из рассмотрения заведомо «далекие» от аналогов УС различных семейств, по которым также проводят расчеты с целью сравнения УС.

4.7. Верификация результатов на молекулярном уровне

В этой связи – сравнением отдельных вкладов в давление приведем наш старый результат, полученный в [25,26] при моделировании на молекулярном уровне. Введя в явное описание межмолекулярной потенциальной кривой (ММПК) точку перегиба, мы получили и использовали возможность описания силовой кривой, для которой эта точка одновременно фиксирует максимум силы и оценили отношение двух вкладов – со стороны силы притяжения и отталкивания для разных значений индекса *n* модельного потенциала Ми-Леннард-Джонса (*m*=6), считающихся наиболе вероятными для разных молекул. Эти данные приведены в виде таблицы 4.4.

Таблица 4.4

n	11	12	13	17	18	20	22	27	34	48
ζ	1.714	1.857	2	2.57	2.71	3	3.28	4.0	5	7

Сравнение данных для «силовых» вкладов на двух уровнях показывает их совпадение, что, во-первых, представляет явный несомненный интерес с точки зрения выстраиваемой молекулярно-термодинамической модели, а, во-вторых, служит еще одним доказательством физической обоснованности разрабатываемой модели ВТЦ.

4.8. О физическом смысле трансляции по объему в модели ВТЦ

Как было сказано выше, ряд исследователей считает идею Мартина о трансляции по объему формальной и уводящей от верного направления поиска опимальных УС. В то же время как результат проведенной НИР мы приведем здесь новые соображения о реализации идеи Мартина.

При конструировании УС в модели ВТЦ мы используем представления о двух эффективных сферических объемах *b*. Один из них - b^h -проявляет ТЦ, когда в системе не действует притяжение и второй – b^{ES} - результирующий эффективный объем, который проявляется у ТЦ в результате действия отталкивания и притяжения. Именно он входит в результирующее УС (4) ВТЦ как параметр *b*. Следовательно, разность двух эффективных объемов представляет результат проявления сил притяжения, она определяет величину параметра *c*

$$c = b^h - b^{ES}.$$

Определение параметра *c* дает для управляющего параметра связь с эффективными размерами ТЦ

$$\chi = b^h/b^{ES} - 1$$

Запишем УС ВТЦ в приведенном виде, который следует из найденного смысла параметра *c*

$$P_r = \frac{T_r}{z_C V_r}\left[1 + \frac{\beta^{ES}}{V_r - \beta^{ES}} - \frac{\alpha}{V_r + \beta^h - \beta^{ES}}\right] \qquad (19)$$

Приведем транслированное УС Мартина в виде трехчленного УС ВТЦ

$$P_r = \frac{T_r}{z_C V_r}\left[1 + \frac{B}{V_r - B} - \frac{A}{(V_r + 1/8 - B)^2}\right] \qquad (20)$$

Сравним два УС. В УС (19) ВТЦ все параметры определены одной величиной, в которой проявляют себя силы ММВ, образуя согласованный набор. Подгоночные параметры отсутствуют; $\beta = b/V_C$. В УС (20) Мартина: *A*=27/64 (это приведенное значение

параметра a УС ВДВаальса, a=(27/64) $R^2T_C^2/P_C$) не меняется, B -трансляция, $B=tP_C/RT_C$ - подгоночный параметр, 1/8 - приведенное значение параметра b УС ВДВ, $1/8=b^WP_C/RT_C$.

Поскольку мы показали, что УС Мартина представляют собой определенную выборку из семейства УС, полученных на основе модели ВТЦ, то параметры этих УС должны иметь подобный смысл. Это значит, что B и β^{ES} имеют одинаковый смысл -одна и та же величина, но выраженная в разных единицах. Также и 1/8 и β^h – эффективный размер объекта, когда силы притяжения себя не проявляют (напомним, что Ван дер Ваальс, делая предположение о силах притяжения, считал их настолько слабыми, что они не влияют на трансляцию объектов, а это в модели ВТЦ равнозначно тому, что параметр b УС ВдВ определяется только силами отталкивания, а параметр c=0).

Следовательно, УС Мартина, переформулированное к виду УС ВТЦ, представляет физически обоснованное УС (молекулярная модель точечных центров), чем и определяется доля его успешности.

Большая успешность выделенных УС ВТЦ по сравнению с «самыми лучшими» УС Мартина, на наш взгляд определяется именно тем, что в более общем случае ВТЦ мы имеем согласованный набор параметров и каждому значению управляющего параметра χ, найденного по справочному значению КФС вещества, отвечают свои же значения α,β,σ. В то время как в УС Мартина два параметра из трех остаются постоянными и меняется только трансляция, что ведет к огрублению результата.

Заключение

Рассмотрены два варианта, определяемые видом УС. Расчеты по УС, отобранным согласно методике, показали, что они оказываются лучше многих известных, претендующих на статус оптимальных., среди которых – УС Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона, УС Мартина и др. Например, средние абсолютные отклонения, в процентах составили для Ar (приведенные плотности от 0.01 до 1.8): 3.3 (наше уравнение состояния ВТЦ), 5.25 (Мартин), 7.3 (Редлих-Квонг). Для C_4F_8 (приведенные плотности от 0.06 до 1.5):1.33 % - наше уравнение, 2.76 – Пенг-Робинсон, 3.92 -Мартин, 7.46 – Редлих-Квонг. Подгоночных параметров в модели точечных центров нет.

Предложен способ сравнения уравнений и определения уравнений-аналогов в разных семействах на основе данных о новой характеристике, которая отражает соотношение конфигурационных вкладов в давление, определяемых силами притяжения и отталкивания.

Информация молекулярного уровня подтверждает прогнозируемые интервалы значений нового параметра, что служит еще одним физическим обоснованием разрабатываемой модели.

Очередным этапом может стать применение на основе новой методики более реалистичного УС, в котором конфигурационный вклад также оптимизирован – подобно тому, как это сделано в известном УС Карнахана-Старлинга.

Список источников

1. Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю. Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М: Недра, 1992. - 272 с.
2. Уэйлес С., Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч.- М.: Мир, 1989.
3. Anderko A. Equation of state methods for the modeling of phase equilibria// Fluid Phase Equilibria 1990. - 61.-P.145-225.
4. 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.- P. 233-244.
5. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. - М.-Л.: Энергоиздат,1948.

6. Martin J.J. Cubic Equation of State- Which?// Ind. Eng.Chem. Fundam. -1979. -18. – 2. P. 81-97.
7. G G Petrik Problems of low-parametrical equations of state// J.Phys.: Conf. Ser. - 2017. -**891** 012328
8 Петрик Г.Г. О системном подходе к поиску адекватного уравнения состояния и первых нестандартных результатах// Процессы в геосредах. -2016. - 3. С. 255-266
9. 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.
10. Martin, J.J. Equations of Staten// Ind. Eng.Chem. -1967. -59. P.12- 34 .
11. Hong Lin, Yuan-Yuan Duan, Tao Zhang and Zhi-Min Huang**.** Volumetric Property Improvement for the Soave-Redlich-Kwong Equation of State/ // Ind.Eng.Chem.Res. -2006. -45. P. 1829-1839.
12. Javad Hakayati, Aliakbar Roosta, and Jafar Javanmardi**.** Volumetric Properties of supercritical carbon dioxide from volume-translated and modified Peng-Robinson Equation of State // Corean J.Chem. Eng. -33(11). P. 3231-3244.
13. .Clausius R., Ann.Phys. Chem. -1881. –IX. P. 337
14.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.
15. Петрик Г.Г. Уравнение состояния ван-дер-Ваальса и его модификации в модели взаимодействующих точечных центров // Межвузовский сб. научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». Тверской государственный университет.- 2012. - вып. 4.- С. 232-247.
16. Петрик Г.Г. О новом подходе к получению физически обоснованных уравнений состояния. 1.Модель взаимодействующих точечных центров // Мониторинг. Наука и технологии. - 2009. – 1. - С. 45-61.
17. 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.
18. Петрик Г.Г. Новое термическое уравнение состояния - физически обоснованная математическая модель// Труды II Международной школы молодых ученых «Физико-математическое моделирование процессов в геосредах», Москва, ИПМ РАН, 19-21 **окт.** 2016. - С. 130-134.
19. 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.
20. 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.
21. Vera J. H., Huron M.J., Vidal J. On the Flexibility and Limitations of Cubic Equations of state.// Chem.Eng.Commun. -1984. – 26. –P. 311-318.
22 Петрик Г.Г. О некоторых новых аналитико-расчетных возможностях простой молекулярно-термодинамической модели// Мониторинг. Наука и технологии. - 2018. -3. С.-55-64.
23 Петрик Г.Г. О малопараметрических УС – незамеченный юбилей, упущенные и реализованные возможности // Вестник Новгородского гос. университета им. Ярослава Мудрого. -2017. -5(103).- С.36-43.
24.Петрик Г.Г. Кривая Бойля – Бачинского и ее параметры в модели взаимодействующих точечных центров// Мониторинг. Наука и технологии. -2011.-1. С.-87-98.

25. Петрик Г.Г. Об иерархии связей критического молярного объема веществ с эффективными собственными объемами молекул в особых точках межмолекулярных кривых// Мониторинг. Наука и технологии. -2012. -4. С.- 80-92.
26. Петрик, Г.Г. Тодоровский Б. Е. Потенциал сферической оболочки. Общие соотношения между параметрами потенциалов взаимодействия свободных и связанных атомов // Журнал физической химии. – 1988. – Т. 62. – № 12. – С. 3257-3263.

Публикации

1. Петрик Г.Г. О некоторых новых аналитико-расчетных возможностях простой молекулярно-термодинамической модели// Мониторинг. Наука и технологии. - 2018. - 3. - С. 55-64.
2. Петрик Г.Г. Модельный подход к выбору уравнений состояния – аналогов трех семейств // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов»/ Тверской гос.университет. - 2018. - Вып.10. - С. 524-536.
3. Петрик Г.Г. О модельном подходе к сравнению малопараметрических уравнений состояния/ //Труды 4 Международной школы молодых ученых «Физико-математическое моделирование процессов в геосредах»/ Москва, ИПМех РАН, 24-26 окт. 2018..- С. 165-168.
4. Петрик Г.Г. PV-анализ критической изотермы аргона для трех моделей// Материалы XI школы молодых ученых имени Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов»/ Махачкала. 2018. 15-18 октября. - С.405-409.
5. Galina Petrik. About new approach to the solution of problem of low-parametrical equations of state / 7 th Rostocker Internatinal Conference:”Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, 2018, Rostock, Germany (26-27 July 2018). P.93.
6. Petrik G G About round dates, acute questions and solving problems of low parametric equations of state by logical abduction // XV Russian Conference (with international participation) on thermophysical properties of substances (RCTP-15)/ Moscow (Oktober 15-17 2018). Book of Abstracts.- P. 27-28.
7. Petrik GG. Problem of the third parameter of low -parametrical equations of state / XXXIII International Conference on equations of state for Matter/ Elbrus Kabardino-Balkaria Russia (March 1-6 2018). - P. 69.
8. Galina G. Petrik About opportunities of prime molecular model at the solution of problems of thermodynamic level // Abstracts of 8th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems/ Kiyv, Ukraina (May 18-22 2018). – P. 169.
9. Петрик Г.Г. О круглых датах, острых вопросах и решении проблем малопараметрических уравнений состояния методом логической абдукции // Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15)/ Москва (15-17 октября 2018). – Р. 29-30.
10. Петрик ГГ О смысле и связи параметров общего кубического уравнения состояния с молекулярным уровнем // Восьмая международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», Сб. научных трудов в 2-х томах/ Тверь (28 мая- 1 июня 2018г.). - т.1. – С. 284-286 .
11. Петрик Г.Г. К проблеме выбора оптимальных уравнений состояния // Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем», ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
12. I.M. Abdulagatov, A.B. Alkhasov, G.D. Dogeev, N.R. Tumalayev, R.M. Aliyev, G.B. Badavov, A.M. Aliev. Microalgae as a renewable raw material for agriculture, biofuel production and purification of geothermal water from phenol. Proc. 43rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, February 12-14, SGP-TR-213. 2018.

13. I.M. Abdulagaov, Z.Z. Abdulagatova, S.N. Kallaev, Z.M. Omarov. Heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures, Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources. 2018. P.1-25.

Публикации

Статья в периодических изданиях и сборниках статей:

1. Дворянчиков В.И., Джаватов Д.К., Искендеров Э.Г., Рабаданов Г.А. Комплексное изучение геотермальных вод. // Журнал «Известия вузов. Северокавказский регион. Технические науки». -2018 - № 4 - С.35-40.
2. Заричняк Ю.П., Рамазанова А.Э., Эмиров С.Н. Исследование температурной зависимости теплопроводности горной породы комбинированного состава. // Изв. РАН. сер.физ. -2018. -Т. 82. -№ 7. - С. 912-913.
3. Yu. P. Zarichnyaka, A. E. Ramazanovab, and S. N. Emirov. Studying the Temperature Dependence of Thermal Conductivity in a Rock of Combined Composition. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 2018, -Vol. 82, -No. 7, - P. 820–821.
4. A.E. Ramazanova, I.M. Abdulagatov, Ranjith Pathegama Gamage. Temperature Effect on Thermal Conductivity of Black Coal. // J. Chem. Eng. Data. -2018. -63.-P.1534-1545.
5. С.Н. Эмиров, В.Д. Бейбалаев, А.Э. Рамазанова, И.А. Давудов, А.А. Амирова, А.А. Аливердиев. О температурных и барических закономерностях изменения теплопроводности композитных материалов. Изв. РАН. сер.физ. // 2018. -Т. 82. -№ 7. - С. 142-145.
6. S.N. Emirov, V.D. Beybalaev, A.E. Ramazanova, I.A. Davudov, A.A. Amirova, A.A. Aliverdiev. Temperature and Baric Patterns of Changes in the Thermal Conductivity of Composite Materials. // Bul.of Rus. Acad. Scien.: Physics. -2018.-Vol. 82.-No.7. P. 888-891.
7. Петрик Г.Г. О некоторых новых аналитико-расчетных возможностях простой молекулярно-термодинамической модели// Мониторинг. Наука и технологии. - 2018. - 3. - С. 55-64.
8. J. Safarov, Ch. Bussemer , A. Aliyev , C.Lafuente, E.Hassel, I. Abdulagatov. Effect of temperature on thermal (density), caloric (heat capacity), acoustic (speed of sound) and transport (viscosity) properties of 1-octyl- 3-methylimidazolium hexafluorophosphate at atmospheric pressure. // J. Chem. Thermodyn.- 2018. – 124. -P. 49-64.
9. И.М. Абдулагатов, А.Б. Алхасов, Г.Д. Догеев, Н.Р. Тумалаев, Р.М. Алиев, Г.Б. Бадавов, А.М. Алиев. Микроводоросли и их технологические применения в энергетике и защите окружающей среды.// Юг России, Экология и Развитие. -2018. -Т.13. - №1.- С.166-183.
10. S.M. Rasulov, I.M. Abdulagatov. // *PVT*, saturated liquid density and vapor-pressure measurements of main components of the biofuels at high temperatures and high pressures: Methyl palmitate, Fuel. -2018. – 218. –C. 282-294.
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. -2018. – 47. –C. 223-255.
12. I.M. Abdulagatov, Lala A. Akhmedova-Azizova. Viscosity of Rocket Propellant (RP-1) at High Temperatures and High Pressures. // Fuel. -2019. – 235. –P. 703-714.
13. Z.I. Zaripov , F.M. Gumerov , V.F. Khairutdinov ,M. Musiał ,E. Zorebski, M.Dzida, I. M. Abdulagatov. Thermal conductivity and thermal diffusivity of Pyrrolidinium- Based Ionic liquids at atmospheric pressure. // Fluid Phase Equilibria. -2019. – 485. –P. 135-145.

Тезисы докладов, материалы конференций:

1. Дворянчиков В. И., Джаватов Д.К., Рабаданов Г.А. Изучение геотермальных вод Махачкала-Тернаирского месторождения. II Международная научно-практическая

конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем». SPRS- 2018. Москва. ВНИИГАЗ. 19-21 сентября- 2018 - С. 105.
2. Дворянчиков В. И., Джаватов Д.К., Рабаданов Г.А. Изучение геотермальных вод Махачкала-Тернаирского месторождения. Международная научно-практическая конференция и школа молодых учёных. «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование». Махачкала. ДГУ. 18-19 октября - 2018.
3. Дворянчиков В.И. Джаватов Д.К., Искендеров Э.Г., Рабаданов Г.А. Изучение геотермальных вод Махачкала-Тернаирского месторождения. Матер. XI Школы мол. уч-х им. Э.Э. Шпильрайна. ИПГ ДНЦ РАН. Махачкала. - 2018 - С.175-182.
4. Магомедов М.М-Ш. Теплопроводность водных растворов солей и её зависимость от физических и химических свойств ионов. / Материалы XI Школы молодых учёных им. Э.Э. Шпильрайна. ИПГ ДНЦ РАН. Махачкала – 2018 – С.175-182.
5. Османова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Экспериментальное исследование термодинамических свойств систем вода–алифатический спирт в широком диапазоне параметров состояния. В сборнике тезисов XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) г. Москва, 15-19 октября 2018 г. С.36
6. Абдулагатов И.М., Базаев А.Р., Базаев Э.А., Османова Б.К. Фазовые превращения и объемные свойства тройной системы вода–1-пропанол–н-гексан вблизи критической точки. В сборнике тезисов XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) г. Москва, 15-19 октября 2018 г. С.37
7. Джаппаров Т.А-Г., Базаев А.Р. Экспериментальное определение деструкции термически нестабильных жидкостей // В сборнике тезисов XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) г. Москва, 15-19 октября 2018 г. С.100
8. Базаев Э.А., Базаев А.Р. Фазовые превращения и критические свойства системы 1-пропанол–н-гексан // В сборнике тезисов XV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) г. Москва, 15-19 октября 2018 г. С.163
9. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Джаппаров Т.А-Г. Фазовые превращения жидкость пар и критические свойства бинарных систем с2н5он – cnн2n+2 // Материалы XI Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна Выпуск 7. Махачкала. 2018. С. 410-417.
10. Османова Б.К., Абдурашидова А.А. Избыточные и парциальные молярные объёмы смесей вода-спирт в сверхкритическом состоянии // Материалы XI Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна Выпуск 7. Махачкала. 2018. С. 417-424.
11. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Османова Б.К. Фазовые превращения и объемные свойства системы вода–1-пропанол–н-гексан состава равных мольных долей // Материалы XI Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна Выпуск 7. Махачкала. 2018. С. 424-428.
12. I.M. Abdulagatov, A.E. Ramazanova, Z.Z. Abdulagatova, Ranjith Pathegama Gamage. Heat transfer mechanism in black coal at high temperatures. ICCHMT, Cracow, Poland, 21-22 May 2018, -P. 87-94.
13. Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э., Бейбалаев В.Д., Джаватов Д.К., Давудов И.А., Аливердиев А.А. Экспериментальные и теоретические исследования коэффициента эффективной теплопроводности горных пород в условиях высоких давлений и температур. Тез. II Межд. научно-практич. конф. «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем». ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 19-21 сентября 2018 г. С.76.

14. С.Н. Эмиров, А.Э. Рамазанова, А.И. Ибрагимов. О фазовом переходе 2-го рода под давлением в диэлектриках и горных породах. Матер.21 межд. симп. «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-21, Ростов-Дон, 2018. С. 207-210.
15. С.Н.Эмиров, Э.Н. Рамазанова, А.И.Ибрагимов. Экспериментальные исследования коэффициента теплопроводности для оценки коллекторских свойств нефтегазовых месторождений. Тезисы II Межд. научно-практич. конф. «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем». ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 19–21 сентября 2018 г. -С. 19.
16. Эмиров С.Н., Бейбалаев В.Д., Рамазанова А.Э., Амирова, А.А., Давудов И.А., Аливердиев А.А., Алхасов Ш.М. К описанию температурно-барической зависимости теплопроводности кальтицизированного окварцованного андезита. Матер. X1 школы мол.уч. им Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». Махачкала.- 2018. -С.154-157.
17. Рамазанова А.Э. Влияние давления и температуры на теплопроводность глины. Матер. X1 школы мол.уч. им Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». Махачкала. - 2018. -С.240-245.
18. Эмиров С.Н., Бейбалаев В.Д., Амирова А.А., Аливердиев А.А., Закономерности изменения теплопроводности керамики в условиях высоких давлений и температур. Матер. IV Межд. научной конф. «Актуальные проблемы прикладной математики», Кабардино-Балкария, Эльбрус, 22 – 26 мая 2018 г.
19. Бейбалаев В.Д., Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Амирова А.А., Якубов А.З., Численное исследование процессов теплопереноса в горных породах. Матер.ы V Межд. научной конф. «Нелокальные краевые задачи и родственные проблемы математической биологии, информатики и физики», 4–7 декабря 2018, г. Нальчик, С. 4.
20. Петрик Г.Г. Модельный подход к выбору уравнений состояния – аналогов трех семейств // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов»/ Тверской гос.университет. - 2018. - Вып.10. - С. 524-536.
21. Петрик Г.Г. О модельном подходе к сравнению малопараметрических уравнений состояния/ //Труды 4 Международной школы молодых ученых «Физико-математическое моделирование процессов в геосредах»/ Москва, ИПМех РАН, 24-26 окт. 2018..- С. 165-168.
22. Петрик Г.Г. PV-анализ критической изотермы аргона для трех моделей// Материалы XI школы молодых ученых имени Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов»/ Махачкала. 2018. 15-18 октября. - С.405-409.
23. Galina Petrik. About new approach to the solution of problem of low-parametrical equations of state / 7 th Rostocker Internatinal Conference:"Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", 2018, Rostock, Germany (26-27 July 2018). P.93.
24. Petrik G G About round dates, acute questions and solving problems of low parametric equations of state by logical abduction // XV Russian Conference (with international participation) on thermophysical properties of substances (RCTP-15)/ Moscow (Oktober 15-17 2018). Book of Abstracts.- P. 27-28.
25. Petrik GG. Problem of the third parameter of low -parametrical equations of state / XXXIII International Conference on equations of state for Matter/ Elbrus Kabardino-Balkaria Russia (March 1-6 2018). - P. 69.
26. Galina G. Petrik About opportunities of prime molecular model at the solution of problems of thermodynamic level // Abstracts of 8th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems/ Kiyv, Ukraina (May 18-22 2018). – P. 169.
27. Петрик Г.Г. О круглых датах, острых вопросах и решении проблем малопараметрических уравнений состояния методом логической абдукции // Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15)/ Москва (15-17 октября 2018). – Р. 29-30.

28. Петрик ГГ О смысле и связи параметров общего кубического уравнения состояния с молекулярным уровнем // Восьмая международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», Сб. научных трудов в 2-х томах/ Тверь (28 мая- 1 июня 2018г.). - т.1. – С. 284-286 .
29. Петрик Г.Г. К проблеме выбора оптимальных уравнений состояния // Международная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем», ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
30. I.M. Abdulagatov, A.B. Alkhasov, G.D. Dogeev, N.R. Tumalayev, R.M. Aliyev, G.B. Badavov, A.M. Aliev. Microalgae as a renewable raw material for agriculture, biofuel production and purification of geothermal water from phenol. Proc. 43rd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, February 12-14, SGP-TR-213. 2018.
31. I.M. Abdulagaov, Z.Z. Abdulagatova, S.N. Kallaev, Z.M. Omarov. Heat-capacity measurements of sandstone at high temperatures, Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources. 2018. P.1-25.

Патентная документация согласно стандарту ВОИС:

Патент на изобретение № 2655002 . Госреестр изобретений РФ от 23 мая 2018г. Авторы Вердиев Н.Н., Дворянчиков В.И. и др.