

На правах рукописи

Османова
Баджиханум Камильевна

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СИСТЕМ
ВОДА–АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ
В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ**

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Махачкала – 2020 г.

Работа выполнена в ФГБУН «Институт проблем геотермии
и Возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН»

Научный руководитель: **Базаев Ахмед Рамазанович**, д.т.н., с.н.с., г.н.с.
лаб. «Теплофизика возобновляемой энергетики»
ФГБУН «Институт проблем геотермии и
возобновляемой энергетики - филиал
объединенного Института высоких температур
Российской академии наук»

Официальные оппоненты: **Сухих Андрей Анатольевич**, д.т.н., заведующий
кафедрой «Теоретические основы теплотехники»
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
университет «МЭИ»

Александров Игорь Станиславович, д.т.н.,
заведующий кафедрой «Теплогазоснабжение и
вентиляция» ФГБОУ ВО «Калининградский
государственный технический университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»,
г. Казань

Защита состоится 10 марта 2021 года в 11 часов 00 минут на заседании
диссертационного совета Д 002.110.02 ФГБУН Объединенного института
высоких температур РАН по адресу: 125412, Москва, улица Ижорская, дом 13,
строение 2 (корпус ЛЗ, экспозал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН и на сайте
<https://jiht.ru/>. Отзывы и замечания по автореферату просьба высылать по
вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат диссертации разослан « _____ » _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д002.110.02,
доктор физико-математических наук

М.М. Васильев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Все возрастающий интерес к знанию термодинамических свойств жидких гомогенных смесей технически важных веществ (вода–спирт, спирт–углеводород и т.д.) в широком диапазоне параметров состояния обусловлен необходимостью энергосбережения и повышение эффективности технологических процессов типа сверхкритического водного окисления (СКВО), сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), а также паротурбинных энергоустановок в связи с освоением среднетемпературных термальных вод.

Вода в сверхкритическом состоянии ($T \geq 647.096$ К; $p \geq 22.064$ МПа) является универсальным растворителем органических и неорганических веществ и эффективным теплоносителем в теплообменных энергетических устройствах, особенно в реакторостроении. Диапазон рабочих температур традиционных энергоустановок, работающих на воде, лежит в области критической точки воды и выше, что ограничивает использование её в качестве рабочего тела или растворителя в технологических устройствах, работающих при средних температурах (423–523 К). Одним из путей снижения критической температуры воды является смешение её с низкокипящими жидкостями, например, с алифатическими спиртами. Преимущество смесевых рабочих тел и растворителей по сравнению с индивидуальными состоит в возможности регулирования критических параметров путем изменения их состава, что позволяет оптимизировать параметры цикла технологических установок, рассчитанных на относительно широкий диапазон рабочих температур.

Вместе с тем знание термодинамических свойств смесей в различных агрегатных состояниях является важным инструментом для установления количественной связи между макроскопическими и микроскопическими их свойствами, позволяющей более глубокое понимание особенностей межмолекулярного взаимодействия смесей полярных компонентов (вода, спирты и др.), что важно для разработки адекватных потенциалов взаимодействия и единого уравнения состояния жидкость–газ.

Несмотря на то, что водные растворы алифатических спиртов являются объектом изучения со времен Д.И. Менделеева (1834–1907), большинство проведенных исследований их термодинамических свойств ограничено температурой 573.15 К, а около- и сверхкритическая области исследованы недостаточно. Результаты исследования критического состояния данного класса смесей разными авторами различными методами плохо согласуются между собой. Имеющиеся сведения о термическом разложении молекул алифатических спиртов при сверхкритических температурах противоречивы.

Данная диссертационная работа посвящена экспериментальному и расчетно-теоретическому исследованию термодинамических свойств смесей воды со спиртами (метанол, этанол и 1-пропанол) в широком диапазоне параметров состояния и их энергетических характеристик.

Работа выполнена в лаборатории Теплофизики возобновляемой энергетики Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики-филиала ОИВТ РАН.

Цель и задачи исследования.

Цель—экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование термодинамических свойств двойных систем, состоящих из воды и спирта (метанола, этанола, 1-пропанола) в суб- и сверхкритическом состояниях, включая критическую область и их потенциальных энергетических характеристик.

Реализация данной цели достигнута решением следующих задач:

- 1) Проведением p, ρ, T, x -измерений по изохорам двойных систем вода–спирт (метанол, этанол, 1-пропанол) в диапазоне температуры 373.15–673.15 К, плотности 3-820 кг/м³ и давления до 50 МПа для значений концентрации спирта (x) 0.2, 0.5, 0.8 мольных долей;
- 2) Определением величины фактора сжимаемости $Z(x)=p/RT\rho_m$;
- 3) Построением диаграмм состояния систем вода–спирт в различных сечениях термодинамической поверхности $(p, \rho, T)_x$;
- 4) Определением параметров фазовых превращений жидкость \rightleftharpoons пар $(p_s, \rho_s, T_s)_x$ и критического состояния $(p_k, \rho_k, T_k)_x$;
- 5) Описанием экспериментальных p, ρ, T, x -зависимостей известными кубическими и полиномиальными уравнениями состояния и выбором оптимального уравнения состояния;
- 6) Расчетами дифференциальных (избыточные молярные объемы V_m^E и парциальные молярные объемы компонентов смеси $\bar{V}_{m1}, \bar{V}_{m2}$, коэффициент изотермической сжимаемости K_T , коэффициент объемного термического расширения α , коэффициент давления β , внутреннее давление p_ϕ , дифференциальный изотермический дроссельный эффект d^{u3} , дифференциальный адиабатный дроссельный эффект d^{a0}) и интегральных (изохорная теплоемкость C_v , изобарная теплоемкость C_p , скорость звука w , показатель адиабаты k , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S , энтальпия H , внутренняя энергия U) термодинамических свойств систем вода–алифатический спирт;
- 7) Сравнительным расчетом цикла Ренкина на воде и на смеси вода–1-пропанол.

Научная новизна результатов исследования.

1. Методом сжимаемости с помощью безбалластного пьезометра постоянного объема по изохорам получены новые прецизионные экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости (таблицы и диаграммы) систем вода–спирт (метанол, этанол и 1-пропанол) на линии насыщения, в однофазной (жидкой и паровой), околокритической и сверхкритической областях в диапазоне температур 373.15–623.15 К, плотностей 3–820 кг/м³, давлений до 50 МПа и для значений концентрации спирта (x) 0.2, 0.5, 0.8 мольных долей;
2. Получены новые значения фактора сжимаемости $(Z=p/RT\rho_m)_x$ систем вода–спирт, где $\rho_m=1/V_m$ – молярная плотность смеси данного состава;
3. Впервые определены параметры фазовых превращений жидкость \rightleftharpoons пар $(p_s, \rho_s, T_s)_x$ и критического состояния $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ систем вода–спирт в зависимости от количественного соотношения компонентов их;
4. Установлено, что фазовые диаграммы в p, T -, p, ρ - и ρ, T - плоскостях, термодинамическая поверхность $(p, \rho, T)_x$ и её проекции на координатные плоскости гомогенных систем вода–спирт в исследованном диапазоне параметров состояния идентичны таковым индивидуальных жидкостей;
5. На основе экспериментальных p, ρ, T, x -зависимостей систем вода–спирт получено трехпараметрическое полиномиальное уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости Z в ряды по степеням приведенной плотности, приведенной температуре и состава, описывающее экспериментальные данные со средней относительной погрешностью 1%.
6. Рассчитаны значения термодинамических свойств систем вода–спирт (коэффициент изотермической сжимаемости K_T , коэффициент объемного термического расширения α , коэффициент давления β , внутреннее давление p_∞ , дифференциальный изотермический дроссельный эффект d^{u3} , дифференциальный адиабатный дроссельный эффект d^{ad} , изохорная теплоемкость C_v , изобарная теплоемкость C_p , скорость звука w , показатель адиабаты k , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S , энтальпия H , внутренняя энергия U) в паровой и жидкой фазах, на линии сосуществования фаз в околокритической и сверхкритических областях параметров;
7. Рассчитаны циклы Ренкина на воде и на смеси вода–1-пропанол и выявлено, что для смеси состава $x=0.2$ мольные доли 1-пропанола эффективный КПД паротурбинной установки повышается более чем на 3%.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные прецизионные данные о p, T - и p, ρ, T, x -зависимостях, параметрах фазовых превращений $(p_s, \rho_s, T_s)_x$, критического $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ и сверхкритического состояний систем вода–

спирт пополняют базы данных о теплофизических свойствах веществ новыми данными и необходимы для развития молекулярной теории растворов полярных жидкостей, разработки адекватных моделей потенциалов межмолекулярного взаимодействия и единого уравнения состояния жидкость-пар.

Смеси вода–спирт в сверхкритическом состоянии являются универсальными растворителями и позволяют реализовать процессы СКВО и СКФЭ при сниженных параметрах, что экономически целесообразно.

Использование воды (традиционного рабочего тела в энергетических установках), содержащей небольшое количество ($x=0.2$ мол.доли) 1-пропанола, может повысить эффективность преобразователей тепловой энергии в электрическую.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждаются применением фундаментальных термодинамических законов и использованием в эксперименте сертифицированных измерительных средств, современных компьютерных программ для обработки экспериментальных данных.

Личный вклад автора. Участие в проведении эксперимента, самостоятельная обработка экспериментальных данных о p, ρ, T, x -зависимостях, разработка единого уравнения состояния для смесей вода–алифатический спирт, расчет термодинамических свойств и энергетических характеристик данных систем.

Результаты исследований, выносимые на защиту.

1. Экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости смесей вода–спирт в диапазоне температуры 373.15–623.15 К, плотности 3-820 кг/м³, давления до 50 МПа для значений концентрации x : 0.2, 0.5, 0.8;
2. Параметры фазовых превращений жидкость \rightleftharpoons пар $(p_s, \rho_s, T_s)_x$ и критического состояния $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ смесей вода–спирт;
3. Полиномиальное уравнение состояния – разложение фактора сжимаемости $Z=p/RT\rho_m$ в ряды по степеням приведенной плотности, приведенной температуре и состава.
4. Термодинамические свойства систем вода–спирт:
 - дифференциальные термические свойства ($V_m^E, \bar{V}_{m1}, \bar{V}_{m2}$);
 - термические коэффициенты (K_T, α, β);
 - основные интегральные термодинамические свойства;
5. Сравнительный расчет цикла Ренкена на воде и на смеси вода–1-пропанол.

Апробация результатов исследования и публикации. Основные результаты работы были представлены и доложены на конференциях: III, IV, V, VI, XI Школа молодых ученых «Актуальные проблемы освоения

возобновляемых энергоресурсов» (Махачкала 2010, 2011, 2012, 2013, 2018); VII Всероссийская научная молодежная школа с международным участием «Возобновляемые источники энергии» (Москва, 2010); XVIII, XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Самара, 2011 и Москва, 2013); VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (Санкт-Петербург 2012); VII Международный симпозиум по фундаментальным и прикладным проблемам науки (Миасс, 2012); Научной секции Института проблем геотермии, посвященной Дню Российской науки «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» (Махачкала, 2014); III, IV, V Международная конференция «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» (Махачкала 2014, 2015, 2017); XIV, XV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (Казань, 2014 и Москва, 2018); Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы прикладной математики и современной науки: теория и практика актуальных исследований», посвященная 80-летию профессора Магомедова М.-К.М. (Махачкала, 2016); II, III Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва 2017, 2020); X Научно-практическая конференция (с международным участием) «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Ростов-на-Дону, 2019); XXXV International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, Kabardino Balkaria, Russia, 2020); IX Rostocker International Conference: «Technical thermodynamics: Thermophysical properties and energy systems» (Rostock, Germany, 2020); VI Международная конференция «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» (Махачкала, 2020); III Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем» (Москва, 2020).

Основное содержание диссертации опубликовано в 43 работах из которых 11 – в научных журналах из перечня ВАК и 4 в зарубежном издании.

Соответствие паспорту специальности.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» в части пункта 1– «Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния», пункта 2– «Аналитические и численные исследования теплофизических свойств веществ в различных агрегатных состояниях» и пункта 3– «Исследование термодинамических процессов и циклов применительно к установкам производства и преобразования энергии».

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 272 страницах и включает введение, главы 1-5, заключение, список использованных источников из 149 наименований, 109 иллюстрации, 19 таблиц и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, научная новизна, цель и задачи исследования, практическая значимость, перечень выносимых на защиту результатов.

В **первой главе** проанализированы имеющиеся литературные данные по термодинамическим свойствам воды, спиртов и их смесей. Проанализированы работы по использованию уравнений состояний различной структуры для описания термодинамических свойств индивидуальных веществ и смесей. В настоящее время все разработанные уравнения состояния получены на основе уравнения в вириальной форме и как модификации уравнения Ван-дер-Ваальса – кубические уравнения состояния. Сделан вывод о том, что большинство выполненных экспериментальных и расчетно-теоретических исследований термодинамических свойств смесей вода–спирт проведены при температурах до 573.15 К и недостаточно исследована их концентрационная зависимость. Ограниченное количество работ посвящено экспериментальному исследованию термических свойств (p, ρ, T, x -измерениям) смесей воды с метанолом, этанолом, 1-пропанолом в широком диапазоне параметров состояния, включая околокритическую и сверхкритическую области для ряда значений состава. Для описания сверхкритических смесей постоянного состава использовано уравнение Редлиха–Квонга. В известных работах не получена аналитическая зависимость термических свойств водно-спиртовых смесей от их состава в широком диапазоне параметров состояния.

Во **второй главе** описана экспериментальная установка и методика проведения измерений p, ρ, T, x -зависимостей смесей вода–алифатический спирт в широком диапазоне параметров состояния p, ρ, T, x -измерения проведены на пьезометрической установке методом определения сжимаемости по изохорам и изотермам на экспериментальной установке, основным узлом которой является безбалластный пьезометр постоянного объема (32.4 см³), изготовленный из жаропрочного коррозионно-стойкого сплава марки ХН77ТЮРУ-ВД (ТУ 14-1-684-73) в виде цилиндра с внутренним диаметром 20 мм и наружным 100 мм (рис.1), установленный горизонтально в центре воздушного термостата. Внутри пьезометра помещен шарик 4 диаметром 18 мм из того же сплава для механического перемешивания исследуемого вещества путем качания

термостата вокруг горизонтальной оси. На торцах корпуса пьезометра установлены дифференциальный мембранный разделитель 2 и запорно-регулировочный вентиль 3. Такая особенность конструкции пьезометра и расположение его в объеме термостата позволяют уменьшить гидростатический градиент давления, вызывающий неоднородность плотности исследуемого вещества по высоте. В отличие от аналогов в данной конструкции пьезометра отсутствуют "балластные" объемы, и все количество исследуемого вещества находится при температуре опыта. Это позволяет значительно снизить погрешность определения измеряемых и определяемых параметров, что очень важно при проведении измерений в околокритическом состоянии. В таблице 1 приведены данные о погрешностях измеряемых и определяемых параметров, характеризующих экспериментальную установку.

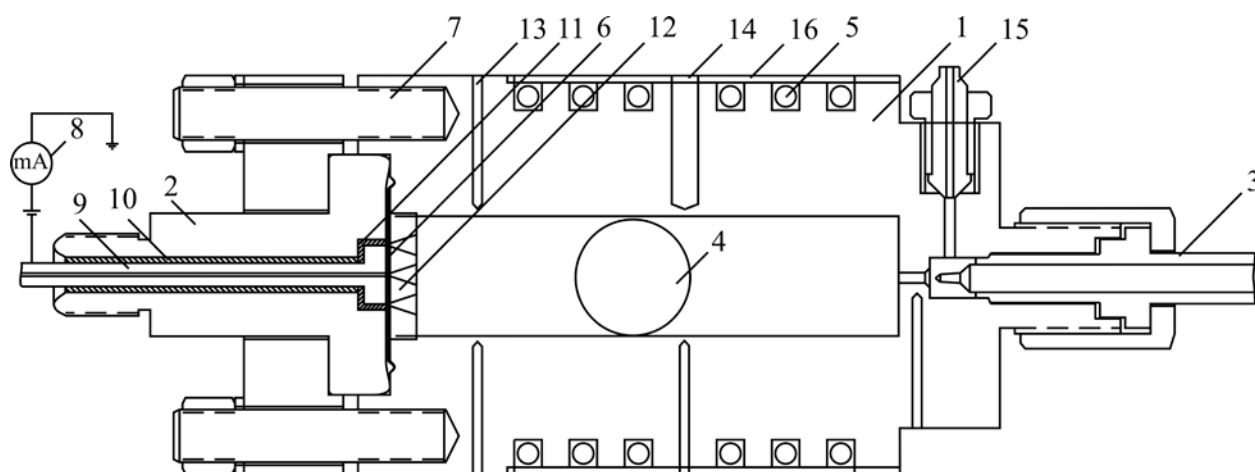


Рис. 1. Пьезометр постоянного объема: 1–корпус пьезометра; 2–дифференциальный мембранный разделитель; 3–запорно-регулировочный вентиль; 4–шарик; 5–электронагреватель; 6–мембрана; 7–болт; 8–микроамперметр; 9–токоввод контакт; 10–керамическая трубка; 11–слюда; 12–диск с отверстиями; 13–отверстие (карман) для термопары; 14– карман для термометра сопротивления; 15 – ниппель линии заполнения (отбора); 16–кожух

Таблица 1.

Параметры	Область измерений	Относительная погрешность, %
Температура (Т), К: – измеряемая термостатирования	373.15 – 673.15	0.002
	373.15 – 673.15	0.003
Давление (р), МПа	0.1 – 6.0	0.020
	6.0 – 50	0.050
Масса (m), г	1 – 25	0.003
Объем пьезометра при р и Т, см ³	32.38 – 32.80	0.060
Состав, мол.доли	0 – 1	0.003
Плотность (ρ), кг/м ³	35 – 700	0.150

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных p, ρ, T, x -измерений для смеси вода–1-пропанол в диапазоне температур 373.15–623.15 К, давлений до 50 МПа, плотности 3–820 кг/м³ для значений концентрации x : 0.2, 0.5, 0.8. Результаты измерений приведены на диаграммах в различных сечениях термодинамической поверхности (● – собственные экспериментальные данные, × - экспериментальные данные полученные ранее) и в таблицах.

Как видно из рис.2-4 характер p, ρ, T -зависимостей во всем исследованном диапазоне параметров состояния и состава смесей вода–1-пропанол аналогичен характеру поведения p, ρ, T взаимозависимостей чистых веществ.

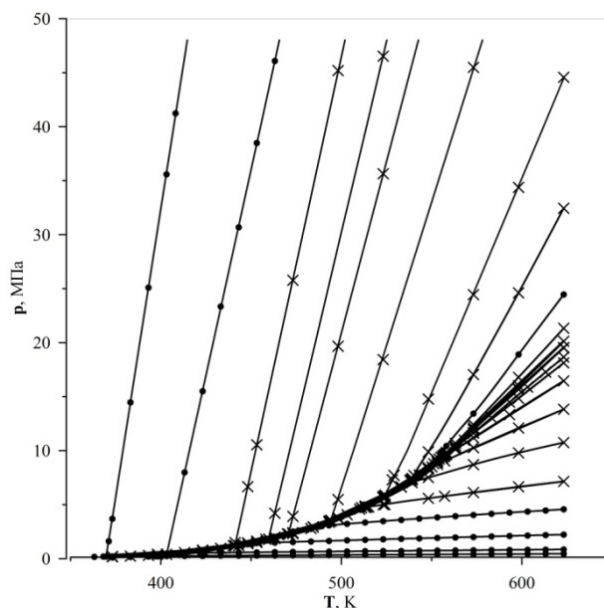


Рис.2. Изохоры (3.2, 6.9, 18.5, 38.5, 63.5, 111.5, 164.8, 225.2, 271.1, 288.2, 304.5, 307, 320.6, 342.9, 391.5, 465.9, 523.5, 598.6, 642.5, 660.7) зависимости давления от плотности смеси вода–1-пропанол состава 0.5 мол.доли 1-пропанола.

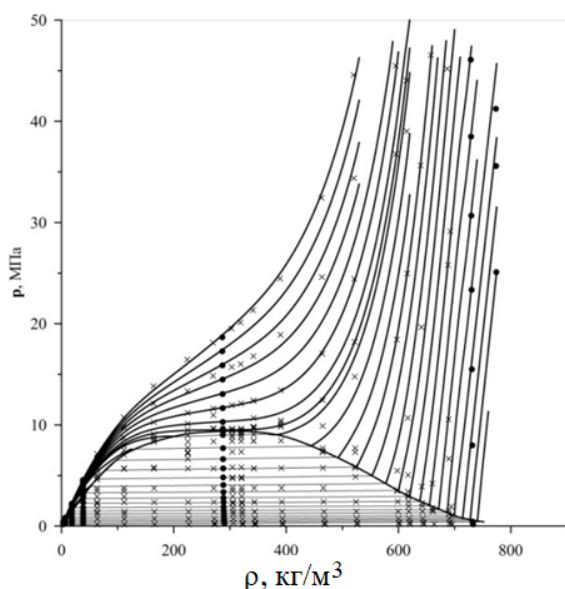


Рис.3. Изотермы (393.15–623.15 К) зависимости давления от плотности смеси вода–этанол состава 0.5 мол.доли этанола.

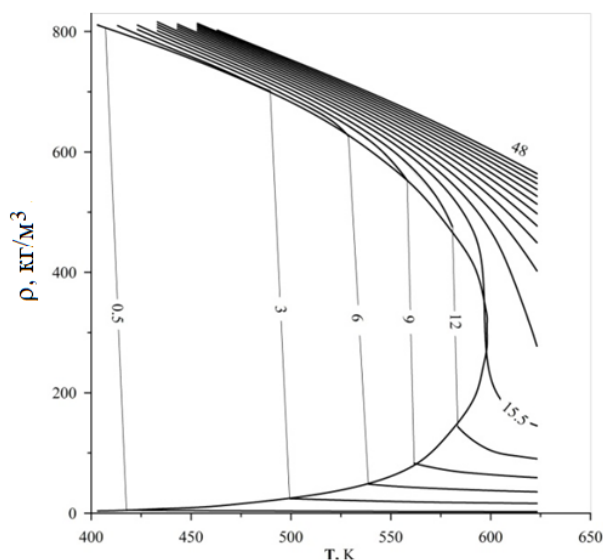


Рис.4. Изобары (3–48 МПа) зависимости температуры от плотности смеси вода–1-пропанол состава 0.5 мол.доли 1-пропанола.

Значения параметров точек фазовых переходов жидкость↔пар и критических точек, определены по точкам изломов изохор p, T, x -зависимости.

Температурные зависимости плотности исследуемых смесей вдоль кривой сосуществования фаз и в окрестности их критической точки были описаны степенными функциями с нецелочисленными показателями степени – критическими показателями (КП):

$$\rho_{ж,н} = \rho_k (1 \pm B_0 \tau^{\beta_0} + B_1 \tau^{\beta_1} \pm B_2 \tau^{\beta_2} + \dots), \quad (1)$$

$$(\rho_{ж} - \rho_n) / 2\rho_k = B_0 \tau^{\beta_0} + B_2 \tau^{\beta_2} + B_4 \tau^{\beta_4} + \dots. \quad (2)$$

Здесь $\tau = (T_k - T) / T_k$ – приведенное отклонение температуры от критического значения T_k ; $\beta_i = \beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$ – КП параметра порядка; $B_i = B_0, B_1, B_2, \dots$ – коэффициенты (амплитуды). Уравнения (1) и (2) описывают экспериментальные данные воды с погрешностью менее 0.5% при $\beta_0 = 0.365$ и $B_0 = 2.653$, а смесей – 2–3% при значениях $\beta_0 = 0.365 \pm 0.002$ и $B_0 = 2.471 - 2.803 \pm 0.005$ в зависимости от концентрации спирта и числа атомов углерода.

Зависимость приведенной плотности растворов $\omega = (\rho - \rho_k) / \rho_k$ от приведенного отклонения давления $\pi = (p - p_k) / p_k$ при подходе к критической точке сверху вдоль критической изотермы описывает уравнение

$$\omega = A \pi^{1/\delta_0} \quad (3)$$

при значении КП критической изотермы $\delta_0 = 4 \pm 0.1$ и значениях амплитуды $A = 0.7 - 0.9$ в зависимости от числа атомов углерода и состава раствора.

Так же рассчитаны величины избыточных и парциальных молярных объемов для смесей вода–спирт (рис.5 и 6).

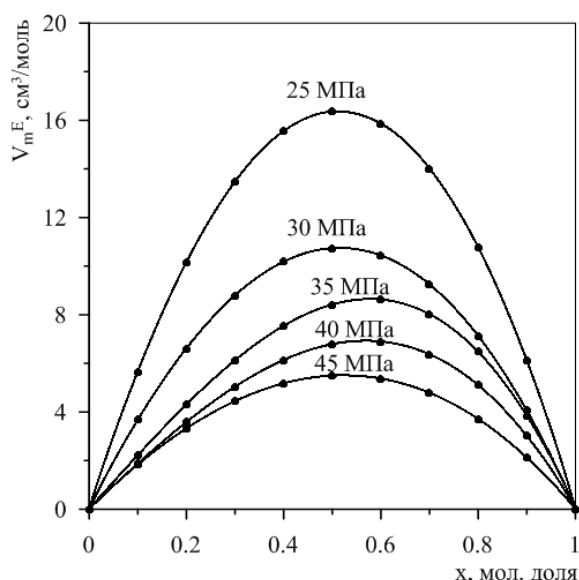


Рис.5. Зависимость величины избыточных молярных объемов смеси вода–1-пропанол от состава.

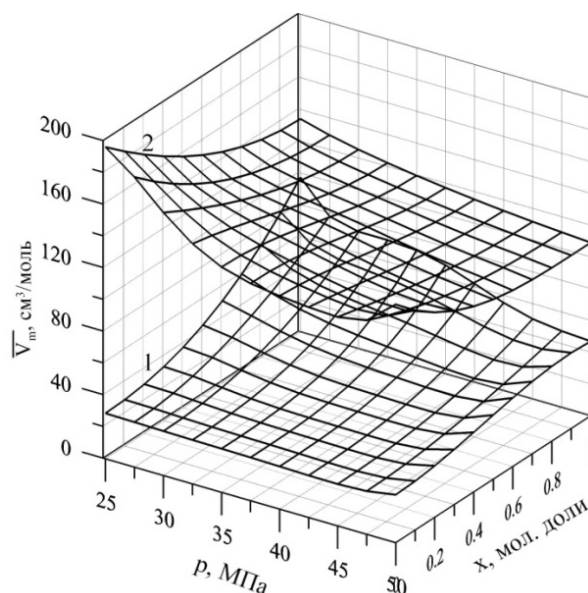


Рис.6. Зависимость парциальных молярных объемов компонентов смеси вода–1-пропанол от давления и концентрации: 1 - вода; 2 - 1-пропанол.

В четвёртой главе экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости описаны уравнениями состояния различной структуры в диапазоне температур 373.15–673.15 К, давлений до 50 МПа и плотностей 3–820 кг/м³ методом пьезометра постоянного объема. Приведены результаты описания смесей вода–спирт 17 уравнениями состояния, широко используемыми для инженерных расчетов. Коэффициенты уравнений рассчитаны методом наименьших квадратов. Зависимость давления одновременно, как от температуры, так и от плотности, лучше остальных описывает уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости $Z = p/RT\rho_m$ в ряды по степеням плотности и температуры:

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j, \text{ откуда } p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \right], \quad (7)$$

где ρ_m – молярная плотность (моль/м³); $\omega = \rho/\rho_k$, $\tau = T/T_k$ – приведенная плотность и приведенная температура соответственно; ρ_k, T_k – критическая плотность и критическая температура; $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная (молярная) газовая постоянная. Среднее относительное отклонение рассчитанных значений давления по уравнению (7) от экспериментальных для сверхкритической области составляет 1.1 %, а для жидкой и газовой – 1.6% (рис.7, 8).

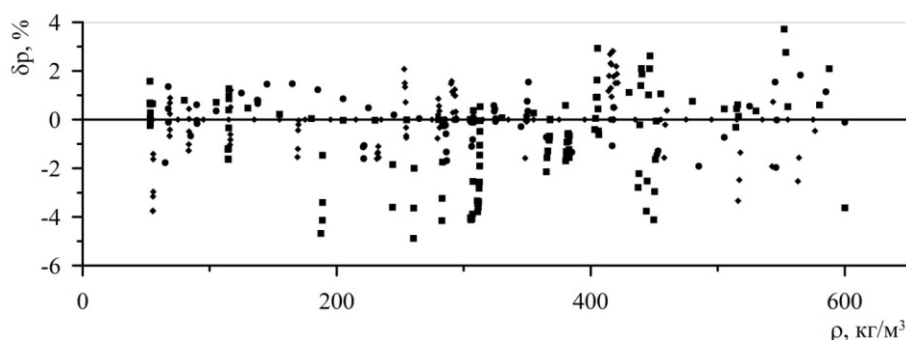


Рис.7. Относительное отклонение расчетных величин давления от экспериментальных для смесей вода–этанол состава x (мол.доли спирта): ● – 0.2; ♦ - 0.5, ■ – 0.8 в сверхкритическом состоянии.

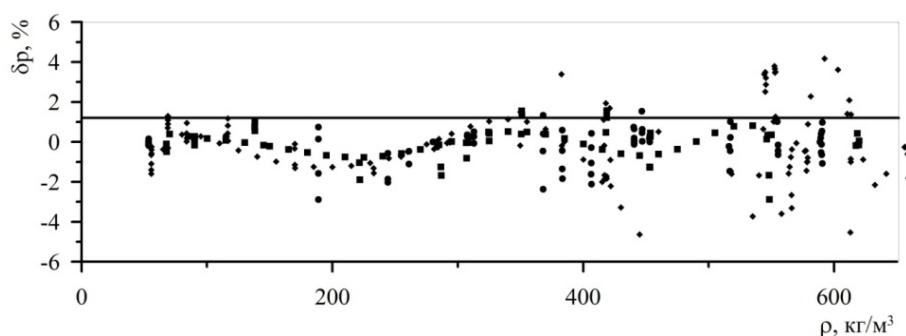


Рис.8. Относительное отклонение расчетных величин давления от экспериментальных для смесей вода–этанол состава x (мол.доли спирта): ● – 0.2; ♦ - 0.5, ■ – 0.8 в жидкой и паровой фазах и на линии сосуществования фаз.

На рис. 9 приведена диаграмма зависимости давления смесей вода–этанол от плотности и температуры для состава $x=0.5$, рассчитанные с помощью уравнения (7). Как видно, характер зависимости давления от плотности и температуры для смесей аналогичен характеру зависимости давления от плотности и температуры для чистых веществ. Смеси вода–метанол и вода–1-пропанол ведут себя идентично смеси вода–этанол.

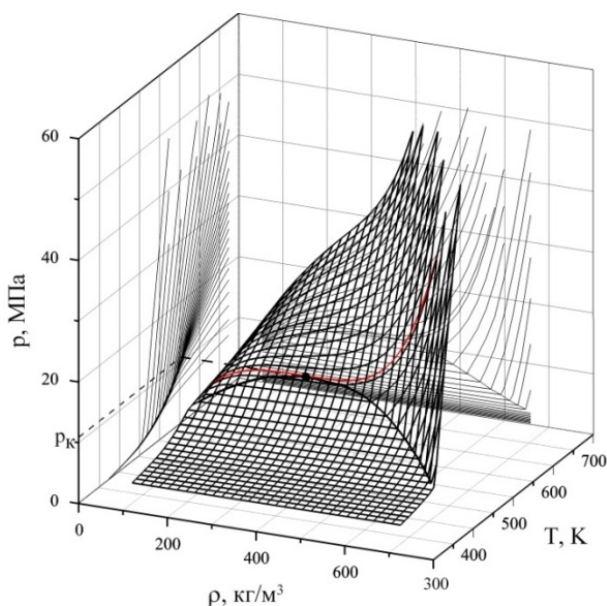


Рис.9. p, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость.

Для практического использования смесей в различных отраслях промышленности необходимо получить уравнение состояния, учитывающее зависимость термодинамических свойств не только от плотности и температуры, но и от их состава. Чтобы учесть концентрационную зависимость в уравнение (7) был добавлен еще один ряд по степеням состава:

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j, \text{ откуда } p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \sum_{k=0}^s a_{ijk} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \right]. \quad (8)$$

Средняя относительная погрешность рассчитанных значений давления по уравнению (8) от экспериментальных для всех смесей составляет: 0.5% (сверхкритический флюид), 0.7% (паровая фаза), 2% (жидкая фаза). На рис. 10 и 11 приведена зависимость рассчитанных по уравнению (8) значений давления от приведенных плотности и температуры, а так же состава смесей вода–этанол. Как видно, давление с ростом концентрации убывает, а с ростом температуры и плотности возрастает. Смеси вода–метанол и вода–1-пропанол ведут себя аналогично смеси вода–этанол.

В **пятой главе** рассчитаны основные термодинамические свойства смесей вода–спирт в широком диапазоне параметров состояния и энергетическая эффективность. На рисунках 12-15 приведена зависимость термических коэффициентов (коэффициент изотермической сжимаемости K_T , коэффициент объемного термического расширения α , коэффициент давления β) и внутреннего давления p_e от плотности и температуры для смеси вода–этанол состава $x=0.5$.

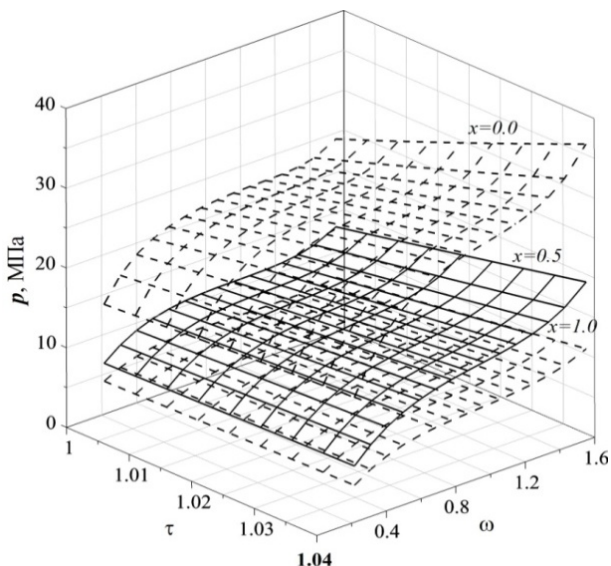


Рис.10. Зависимость давления от приведенной плотности и приведенной температуры для смесей вода–этанол состава $x=0.0, 0.5, 1.0$ мол.доли этанола.

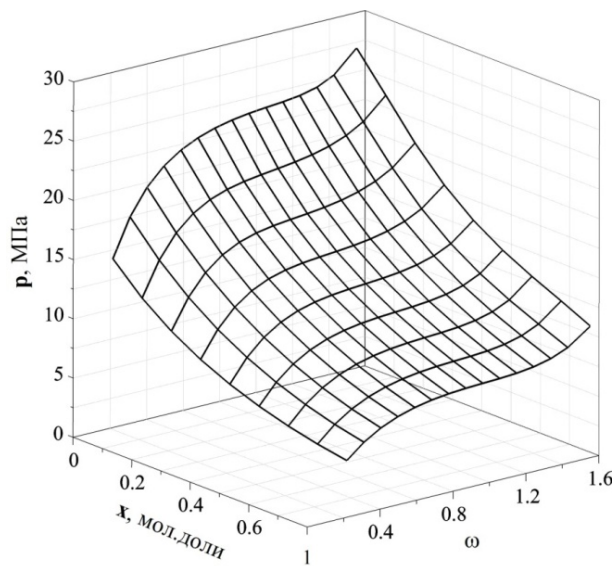


Рис.11. Зависимость давления от приведенной плотности и состава для смеси вода–этанол при $\tau=1.009$.

Как видно из рис.12, 13 величина K_T и α смесей растет с ростом плотности, достигает максимум в окрестности критической точки и далее начинает убывать. С ростом плотности величина β смеси растет для всех изотерм, причем в пределах до критической плотности практически не зависит от температуры, а при больших значениях плотности растет незначительно с ростом температуры (рис. 14). Величина p_c смеси практически не зависит от температуры, убывает с ростом плотности (рис.15).

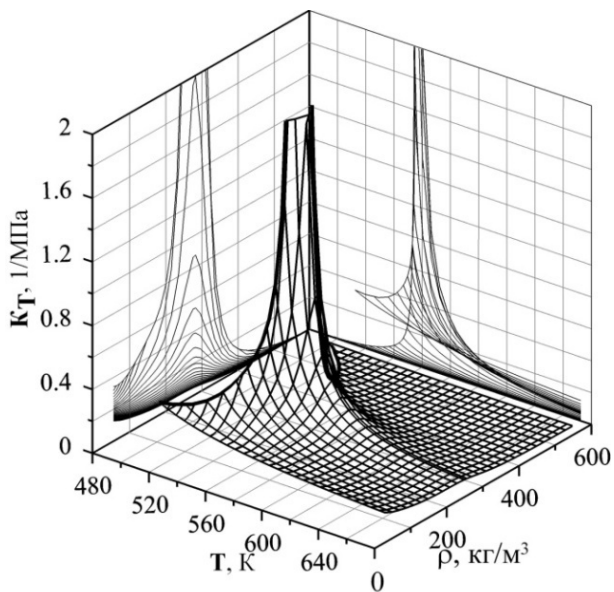


Рис. 12. K_T, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол.доли и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость.

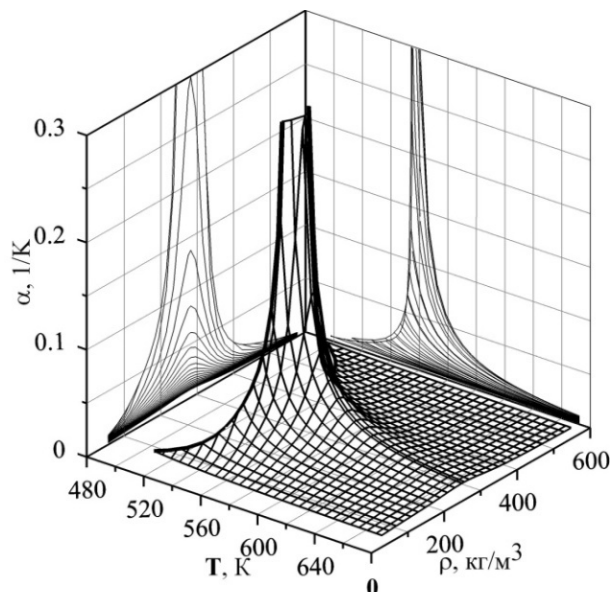


Рис. 13. α, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол.доли и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость.

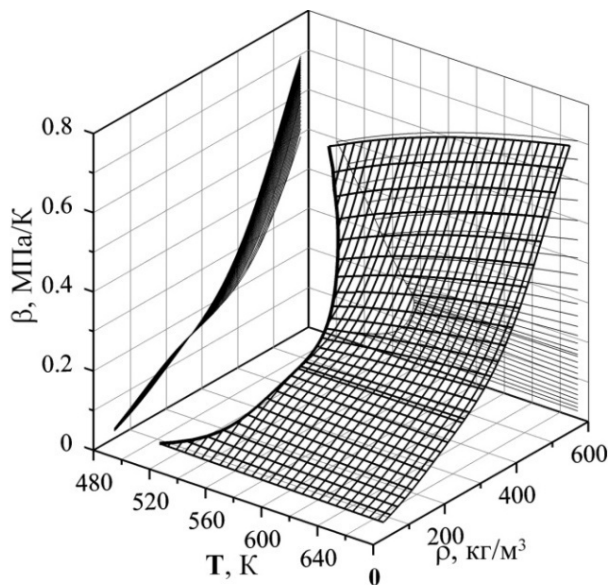


Рис. 14. β, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол.доли и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость.

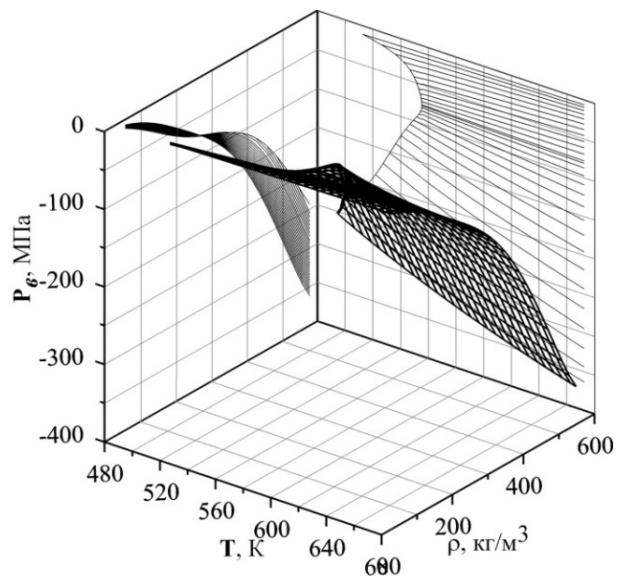


Рис. 15. p, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол.доли и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость.

Также по уравнению (7) и термодинамическим соотношениям рассчитаны основные термодинамические свойства исследованных систем: изохорная теплоемкость C_v , изобарная теплоемкость C_p , скорость звука w , показатель адиабаты k , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S , энтальпия H , внутренняя энергия U , дифференциальный изотермический дроссельный эффект d^{iz} , дифференциальный адиабатный дроссельный эффект d^{ad} . На рис.16-19 представлены диаграммы некоторых из них.

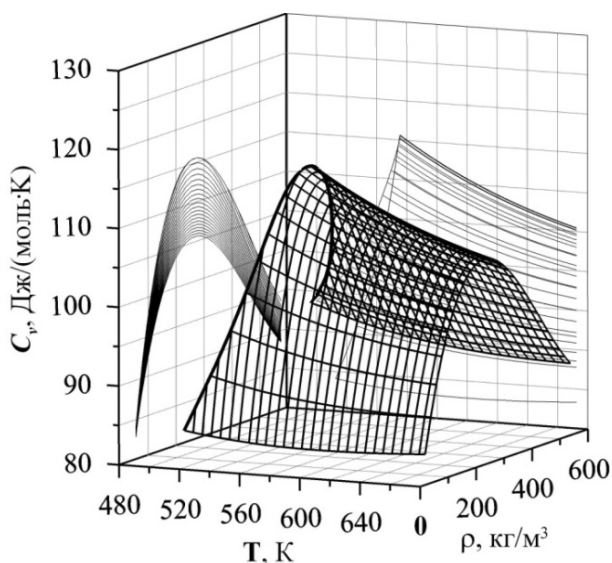


Рис. 16. C_v, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол. доли и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость.

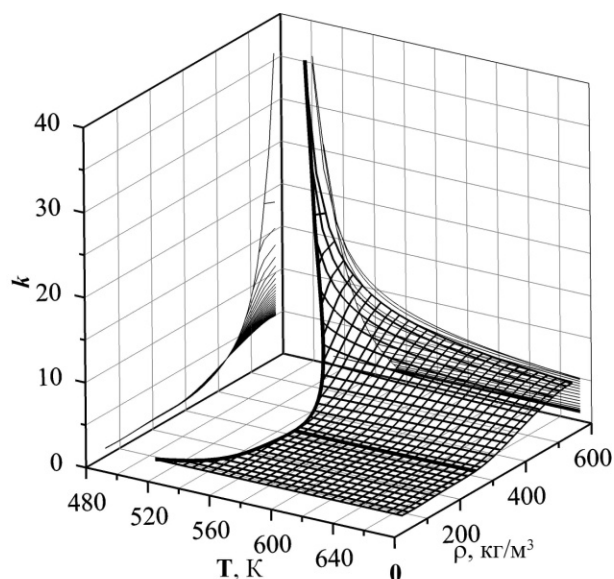


Рис. 17. k, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол.доли и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость.

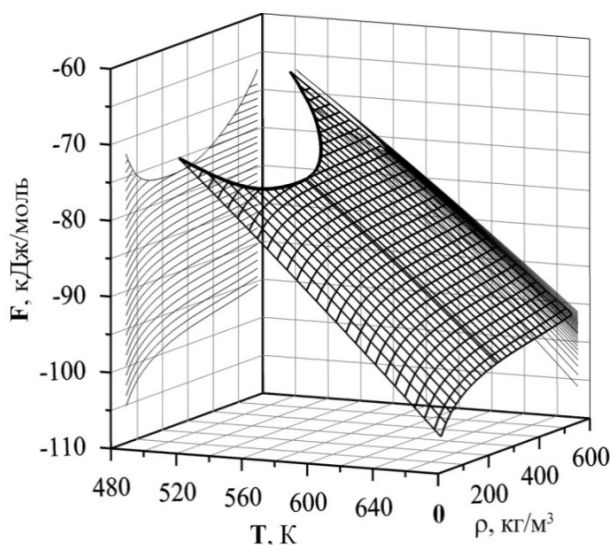


Рис.18. F, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол. доли и её проекции на ρ, T -плоскость и ρ, F -плоскость.

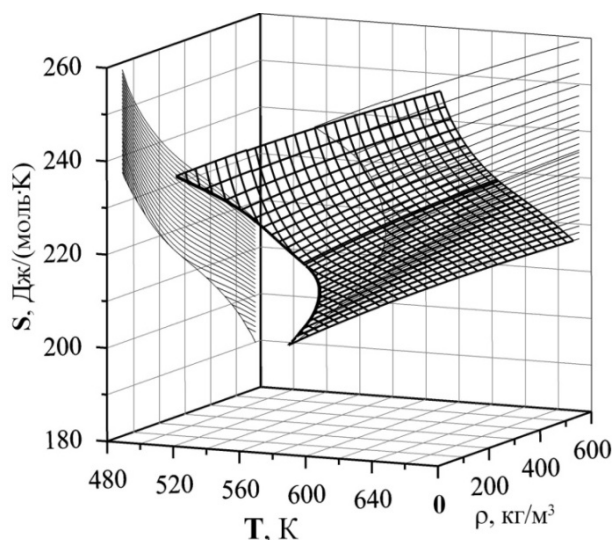


Рис. 19. S, ρ, T -поверхность смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол. доли и её проекции на ρ, T -плоскость и ρ, S -плоскость.

Проведен расчет циклов ПТУ на воде и на смесях вода–1-пропанол в одинаковых условиях (давление $p_1=16$ МПа и температура пара $T_1=623.15$ К на входе в турбину; температура пара в конденсаторе $T_2=403.15$ К; КПД парового котла $\eta_k=0.91$; внутренний относительный КПД турбины $\eta_{oi}^T=0.88$; внутренний относительный КПД насоса $\eta_{oi}^H=0.85$; механический КПД $\eta_M=0.99$; КПД электрического генератора $\eta_r=0.98$). Выбор этой системы обоснован тем, что 1-пропанол образует с водой гомогенную смесь, в отличие от метанола и этанола термически стабилен при температурах выше его критической (536.11 К). Результаты расчета приведены в таблице 2 и рис.20.

Таблица 2

Значения КПД для цикла с водой и со смесью вода–1-пропанол 0.2, 05, 08 мольные доли.

Рабочее вещество	вода	Вода–1-пропанол, $x=0.2$	Вода–пропанол-1, $x=0.5$	Вода–пропанол-1, $x=0.8$
Термическое КПД $\eta_t, \%$	24.4	27.6	22.9	20.9
Внутреннее КПД $\eta_i, \%$	21.3	23.9	19.7	17.8
Эффективный КПД $\eta_e^{ПТУ}, \%$	18.7	21	17.2	15.7

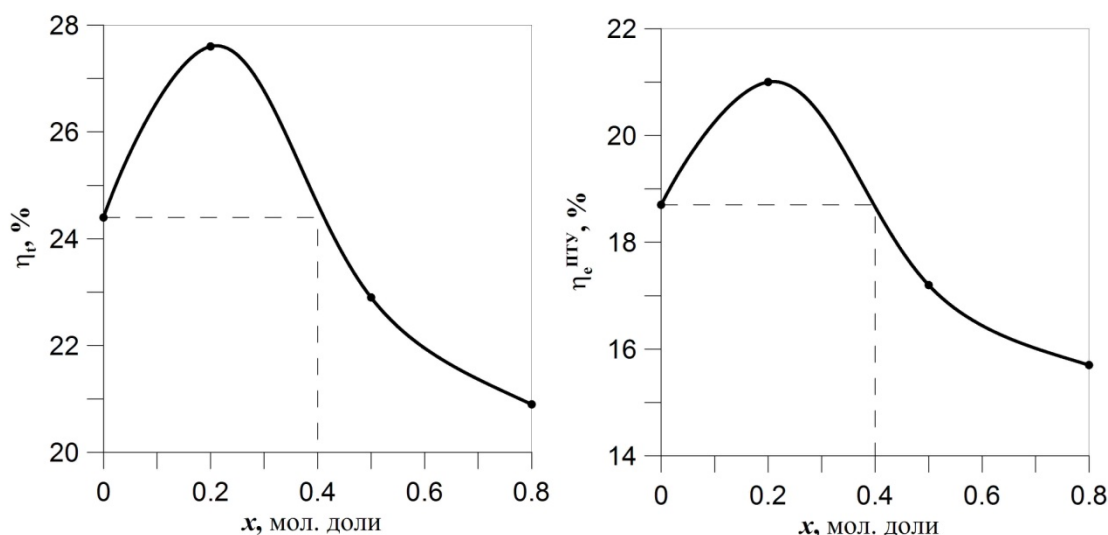


Рис.20. Зависимость термического КПД и эффективного КПД ПТУ от состава x смеси вода–1-пропанол.

Таким образом, замещение воды смесью вода–1-пропанол состава до 0.2 мол.доли 1-пропанола в циклах ПТУ позволяет:

- 1.изменением состава понизить нижний предел диапазона рабочих температур установки до 50 К, что оправдано с точки зрения энергосбережения;
- 2.увеличить термический и эффективный КПД;
- 3.унифицировать часть тепломеханического оборудования энергоустановок, что экономически целесообразно.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- 1) Получены новые прецизионные экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости гомогенных бинарных систем вода–спирт (метанол, этанол, 1-пропанол) в диапазоне температуры 373.15–623.15 К, плотности 3-820 кг/м³ давления до 50 МПа для значений концентрации спирта (x) 0.2, 0.5, 0.8 мольных долей (293 точки).
- 2) Сделан вывод о том, что в исследованном диапазоне параметров состояния и состава термодинамическое поведение гомогенных смесей вода–алифатический спирт аналогично термодинамическому поведению индивидуальных жидкостей.
- 3) Определены значения параметров точек фазовых превращений жидкость \rightleftharpoons пар $(p_s, \rho_s, T_s)_x$ и критического состояния $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ систем вода–спирт.

Критические кривые систем вода–метанол и вода–этанол имеют гладкую, слегка вогнутую сверху форму относительно оси давления, а критическая кривая системы вода–1-пропанол, наоборот, имеет выпуклую форму. Это объясняется близостью по значению давлений насыщенных паров воды и 1-пропанола.

4) Получено трехпараметрическое полиномиальное уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости Z в ряды по степеням приведенной плотности и приведенной температуре и составу, описывающее экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости систем вода–спирт со средней относительной погрешностью 1%.

5) Рассчитаны интегральные (изохорная теплоемкость C_v , изобарная теплоемкость C_p , скорость звука w , показатель адиабаты k , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S , энтальпия H , внутренняя энергия U) и дифференциальные (избыточные молярные объемы V_m^E и парциальные молярные объемы компонентов смеси $\bar{V}_{m1}, \bar{V}_{m2}$, коэффициент изотермической сжимаемости K_T , коэффициент объемного термического расширения α , коэффициент давления β , внутреннее давление p_δ , дифференциальный изотермический дроссельный эффект d^{u3} , дифференциальный адиабатный дроссельный эффект $d^{a\delta}$) термодинамические свойства систем вода–алифатический спирт в широком диапазоне параметров состояния.

6) Выполненные исследования имеют непосредственное отношение к решению теоретических и практических задач. Полученные результаты могут быть использованы в химических технологиях типа сверхкритического водного окисления (СКВО) и сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), в качестве рабочих тел для увеличения эффективности КПД в паротурбинных установках, для более глубокого понимания особенностей межмолекулярного взаимодействия смесей полярных компонентов.

7) На основе экспериментальных данных op, ρ, T, x -зависимости системы вода–1-пропанол рассчитан энергетический цикл Ренкена паротурбинной установки (ПТУ).

Сделан вывод о том, что замещение воды смесью вода–1-пропанол состава до 0.2 мол.доли 1-пропанола в циклах ПТУ позволяет понизить нижний предел диапазона рабочих температур установки до 50 К, увеличить термический и эффективный КПД.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Абдурашидова А.А., Карабекова Б.К. Термодинамические свойства смесевых рабочих веществ вода–спирт для бинарной Геотэс // Возобновляемые источники энергии. Материалы VII Всероссийской научной молодежной школы с международным участием. Москва, 2010. С.3–7.

2. Djapparov T.A., Bazaev A.R., Karabekova B.K. Research of thermal stability of water mixtures of aliphatic alcohols // XVIII International Conference on

Chemical Thermodynamics in Russia. Samara, Russian Federation, October 3-7, 2011. P. 75-76.

3. Karabekova B.K., Bazaev A.R., Djapparov T.A. Thermal coefficients of water + aliphatic alcohol mixtures at supercritical state // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Samara, Russian Federation, October 3-7, 2011. P. 151-152.

4. Джаппаров Т.А., Базаев А.Р., Карабекова Б.К.. Оценка величины скорости термического разложения водных растворов алифатических спиртов // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. №21. 2011. С.37-43 **(из перечня ВАК)**.

5. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Карабекова Б.К. Уравнение кривой фазового равновесия в смесях вода-алифатический спирт // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. №22. 2011. С.24-29. **(из перечня ВАК)**

6. Карабекова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Термические коэффициенты водных растворов алифатических спиртов в сверхкритическом состоянии // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. №23. 2011. С. 23-29. **(из перечня ВАК)**

7. Б.К. Карабекова , Э.А. Базаев. Уравнения состояния для жидкой фазы бинарных систем вода-алифатический спирт // Вестник ДНЦ РАН. №43. 2011. С.12-17.

8. Карабекова Б.К. Термодинамические свойства водных растворов алифатических спиртов в сверхкритическом состоянии по экспериментальным p, ρ, T, x -зависимостям // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы IV школы молодых ученых. Махачкала, 2011. С.179-184.

9. Карабекова Б.К. Термические коэффициенты водных растворов алифатических спиртов в широком диапазоне параметров состояния. // Менделеев 2012. Тезисы VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. Санкт-Петербург 3-6 апреля 2012 г. С.332-333.

10. Карабекова Б.К. Базаев А.Р. Термические свойства сверхкритических водных растворов алифатических спиртов. // Материалы VII Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки. Миасс, 2012. С. 103-111.

11. Карабекова Б.К. Оценка величины внутреннего давления растворов вода-алифатический спирт в сверхкритическом состоянии. // Актуальные проблемы

освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы V школы молодых ученых. Махачкала, 2012. С. 269-272.

12. Karabekova B.K., Bazaev A.R. Partial molar volume components of water+aliphatic alcohol mixtures // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Moscow. 24-28 June. 2013.

13. Карабекова Б.К. Базаев А.Р. Уравнение состояния для водно-спиртовых растворов в широком диапазоне параметров. // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Материалы VI школы молодых ученых. Махачкала, 2013. С. 300-307.

14. А.Р. Базаев, Б.К. Карабекова, А.А. Абдурашидова. p, ρ, T, x - зависимости сверхкритических водных растворов алифатических спиртов // СКФ. Т.8. №2. 2013. С.11-37. (из перечня ВАК). Версия на английском: A. R. Bazaev, B. K. Karabekova, and A. A. Abdurashidova. p, ρ, T , and x Dependences for Supercritical Water–Aliphatic Alcohol Mixtures // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2013, Vol. 7, No. 8, pp. 955–967.

15. Б.К. Карабекова. А.Р. Базаев. Парциальные молярные объемы смесей вода-алифатический спирт // Вестник МИТХТ. Т.8. №6. 2013. С.47-53.

16. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Карабекова Б.К. Термодинамические свойства растворов вода-спирт в широком диапазоне параметров. // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Материалы научной секции Института проблем геотермии, посвященной Дню Российской науки. Махачкала. 2014 г. С.131-135.

17. Карабекова Б.К., Базаев А.Р. Уравнение состояния для смесей вода–алифатический спирт // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Материалы III Международной конференции. Махачкала. 2014г. С.181-187.

18. Карабекова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Термодинамические свойства смесей вода–алифатический спирт в широком диапазоне параметров состояния // Материалы XIV Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Казань. 15-17 октября 2014 г. С.165-167.

19. Карабекова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Преобразование тепловой энергии в электрическую с использованием смесевых рабочих веществ вода–спирт // Материалы XIV Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Казань. 15-17 октября 2014 г. С.359-362.

20. Карабекова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Термодинамические свойства смесей вода–алифатический спирт в широком диапазоне параметров состояния // Вестник КТУ. Т.17. №20. 2014 С.109-113. (из перечня ВАК)

21. Карабекова Б.К., Базаев А.Р. Оценка эффективности смесей вода–алифатический спирт, как перспективных рабочих веществ

теплоэнергоустановок // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Материалы IV Международной конференции. Махачкала. 2015г. С.352-360.

22. Карабекова Б.К., Базаев А.Р. Расчет термодинамических свойств систем вода–алифатический спирт p, ρ, T, x – измерений // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Материалы IV Международной конференции. Махачкала. 2015г. С.361-367.

23. Карабекова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Термодинамические свойства систем вода–алифатический спирт в широком диапазоне параметров // СКФ. Т.10. №1. 2015. С.35-60. (из перечня ВАК). Версия на английском: В. К. Karabekova, E. A. Bazaev, A. R. Bazaev. Thermodynamic Properties of Water–Aliphatic Alcohol Systems in a Wide Range of Parameters // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2015, Vol. 9, No. 8, pp. 1–17.

24. Карабекова Б. К., Базаев Э.А. Уравнение состояния для смесей вода-спирт в широком диапазоне параметров состояния // Журнал физической химии. Т. 89. № 9. 2015. С. 1386-1396. (из перечня ВАК). Версия на английском: В. К. Karabekova and E. A. Bazaev. Equation of State for Water–Alcohol Mixtures over a Wide Range of State Variables // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015, Vol. 89, No. 9, pp. 1545–155.

25. Карабекова Б.К., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. Парциальные молярные объемы смесей воды с алифатическими спиртами // материалы всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы прикладной математики и современной науки: теория и практика актуальных исследований», посвященная 80-летию профессора Магомедова М.-К.М. Махачкала 19-21 октября 2016 г.

26. Алхасов А.Б., Базаев Э.А., Базаев А.Р., Османова Б.К. Термодинамические свойства и энергетические характеристики системы вода-1-пропанол // СПТЭ-2017

27. A.B. Alhasov, A. R. Bazaev, E. A. Bazaev, B.K. Osmanova. Thermodynamic properties and energy characteristics of water+1-propanol // Journal of Physics Conference Series No. 1, pp. 891. (рецензируемые БД)

28. Османова Б.К., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. Фактор сжимаемости смесей вода–спирт по данным p, ρ, T, x – измерений // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Материалы V Международной конференции. Махачкала. 2017г. С.282-289.

29. Османова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р., Оценка величины КПД паротурбинной установки на смеси вода-н-пропанол // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Материалы V Международной конференции. Махачкала. 2017г. С.326-332.

30. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Османова Б.К. Экспериментальное исследование критического состояния бинарных систем, состоящих из воды, спиртов и углеводов // Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Материалы V Международной конференции. Махачкала. 2017г. С.253-256.

31. Османова Б.К., Абдурашидова А.А. Избыточные и парциальные молярные объемы смесей вода-спирт в сверхкритическом состоянии // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Махачкала. Материалы XI Школы молодых ученых. 2018. С. 417-424

32. 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

33. Osmanova B.K, Bazaev A.R., Bazaev E.A. Liquid↔Gas Phase Transitions Water+Aliphatic Alcohol Binary Mixtures // Book of Abstracts XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Saint Petersburg, Russia RCCT-2019 June 19-23, 2019. p. 252.

34. Osmanova B.K., Bazaev A.R., Bazaev E.A. Experimental research of thermodynamic properties of water+ aliphatic alcohol mixtures in the wide parameters of state // Journal of Physics: Conf.Series1385 (2019) (**рецензируемые БД**).

35. Osmanova B.K., Bazaev A.R., Bazaev E.A. Energy efficiency of water + 1-propanol supercritical fluid as a working substance of steam power plant // The 10th Scientific and Engineering Conference with International Participation "Supercritical Fluids: Fundamentals, Technologies, Innovations". Rostov-on-Don.2019. P.143-145.

36. Osmanova B.K., Bazaev E.A. and Bazaev A.R. Equation of state for homogeneous systems// Book of Abstracts XXXV International Conference on Equations of State for Matter., Elbrus, Kabardino Balkaria, Russia, March 1–6, 2020. p.86.

37. Dzhabbarov T.A-G., Bazaev A.R. and Osmanova B.K. Equation for determination of decomposition points of pure alcohols and their aqueous mixtures // Book of Abstracts XXXV International Conference on Equations of State for Matter., Elbrus, Kabardino Balkaria, Russia, March 1–6, 2020. p.87.

38. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Османова Б.К., Джаппаров Т.А.-Г. Фазовые превращения и критические свойства бинарных систем, состоящих из воды, спиртов и углеводов // в сборнике тезисов III Международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики». Москва. 2020. С.383-384.

39. Османова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Термические свойства бинарных систем вода–алифатический спирт // в сборнике тезисов III Международной

конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики». Москва. 2020. С.434-435.

40. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Османова Б.К. Фактор сжимаемости модельных систем пластовых газов и жидкостей при высоких температурах и давлениях // Сборник докладов III Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы исследования нефтегазовых пластовых систем» 20-23 сентября 2020 г. г. Москва, ООО Газпром ВНИИГАЗ. С.959-967.

41. Османова Б.К., Базаев А.Р., Базаев Э.А. Фактор сжимаемости модельных систем пластовых газов и жидкостей при высоких температурах и давлениях // Сборник докладов VI международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» 12-15 октября 2020 г, Махачкала, С.216-224.

42. Osmanova B.K., and Bazaev E.A. Thermal Coefficients of the Water–Aliphatic Alcohol Binary System // Journal of Physics: Conference Series (2020 в печати) **(рецензируемые БД)**.

43. Bazaev A.R., Bazaev E.A., Osmanova B.K., and Dzhapparov T.A-G. Phase Transitions and Critical Properties of Binary Systems Consisting of Water, Alcohols, and Hydrocarbons// Journal of Physics: Conference Series (2020 в печати) **(рецензируемые БД)**.