



004617580

На правах рукописи

**Абдурашидова  
Аида Айдемировна**

**p, p, T, x-ИЗМЕРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ**

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

16 ДЕК 2010

Махачкала – 2010 г.

Работа выполнена в учреждении Российской академии наук  
«Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра»

- Научный руководитель: доктор технических наук  
**Базаев Ахмед Рамазанович**
- Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
**Неручев Юрий Анатольевич**  
  
доктор технических наук, профессор  
**Вердиев Микаил Гаджимагомедович**
- Ведущая организация: УРАН «Объединенный институт  
высоких температур РАН»

Защита состоится 23 декабря 2010 г. в 15.00 ч. на заседании объединенного диссертационного совета ДМ 002.071.01 при учреждении Российской академии наук «Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра» по адресу: 367030, г. Махачкала, просп. Имама Шамиля, д.39-а, актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УРАН «ИПГ ДНЦ».

Автореферат разослан 19 ноября 2010 г.

Ученый секретарь  
объединенного диссертационного  
совета ДМ 002.071 д.т.н.



Базаев А.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность исследования.* Знание физико-химических свойств водных растворов алифатических спиртов (метанола, этанола, н-пропанола и т.д.) в широком диапазоне параметров состояния необходимо для расчетов различных технологических процессов и оборудования химической, нефтехимической, фармацевтической и энергетической отраслей промышленности. Смеси воды с алифатическими спиртами в сверхкритическом состоянии являются универсальными и экологически чистыми растворителями многих веществ. Водные растворы спиртов при определенных температуре и давлении растворяют органические вещества, в том числе нефтяные фракции. Сверхкритические водные растворы спиртов растворяют также высокотоксичные и вредные промышленные отходы (СКВО–технология). Другая область применения водных растворов спиртов - это извлечение ценных компонентов из растительного сырья (сверхкритическая флюидная экстракция - СКФЭ). Водные растворы алифатических спиртов могут быть использованы в качестве смесевых теплоносителей (рабочих веществ) для увеличения эффективности тепловых схем энергопреобразователей и унифицирования их тепломеханического оборудования. Экспериментальные данные о термических свойствах бинарных полярных систем растворитель (вода) + соразтворитель (спирт) в широком диапазоне параметров состояния представляют интерес и для термодинамической теории растворов.

Несмотря на то, что водные растворы алифатических спиртов являются объектом изучения со времен Д.И.Менделеева, большинство проведенных исследований термодинамических свойств ограничено температурой 573.15 К, а окологритическая и сверхкритическая области исследованы недостаточно. Результаты исследования критического состояния данного класса растворов разными авторами различными методами плохо согласуются между собой. Сведения о термическом разложении молекул спиртов при сверхкритических температурах противоречивы. Этим инициирована необходимость продолжения экспериментальных исследований теплофизических свойств систем вода–спирт в различных агрегатных состояниях.

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию  $p, \rho, T, x$ -зависимостей ( $x$ –молярная доля спирта) водных растворов алифатических спиртов (метанола, этанола и *n*-пропанола) в диапазоне параметров, включающем субкритическую, окологкритическую и сверхкритическую области состояния, и изучению их термодинамических свойств.

**Цель и задачи исследования.** Экспериментальное исследование  $p, \rho, T, x$ -зависимостей водных растворов алифатических спиртов (метанола, этанола, *n*-пропанола) в широком диапазоне параметров состояния, выявление особенностей их термодинамического поведения в различных агрегатных состояниях, аналитическое описание их термических свойств уравнениями состояния, пригодными для расчета изменения термодинамических свойств.

В связи с этим определены основные задачи исследования:

- разработка методики проведения  $p, \rho, T, x$ -измерений для гомогенных бинарных систем вода–спирт методом пьезометра постоянного объема;
- получение прецизионных экспериментальных данных о  $p, \rho, T, x$ -зависимостях смесей вода–спирт (метанол, этанол, *n*-пропанол) в диапазоне температуры 373.15–673.15 К, давления до 60 МПа, плотности 35–737 кг/м<sup>3</sup> для значений концентрации  $x$ : 0.001–0.01, 0.2, 0.5, 0.8;
- построение диаграмм в различных сечениях термодинамической поверхности (поверхности состояния)  $p, \rho, T$  смесей;
- определение по экспериментальным данным о  $p, \rho, T, x$ -зависимостях интегральных (молярные объемы смесей  $V_m = M_{cm}/\rho$ , где  $M_{cm} = M_1 \cdot (1-x) + M_2 \cdot x$ –молярная масса смеси, фактор сжимаемости  $Z = pV_m/RT = p/RT\rho_m$ , термические и калорические коэффициенты) и дифференциальных (избыточные молярные объемы  $V_m^E$  и парциальные молярные объемы компонентов смеси  $\bar{V}_{m1}, \bar{V}_{m2}$ ) термических свойств систем вода–спирт;
- аналитическое описание экспериментальных данных о  $p, V_m, T, x$ -зависимостях уравнениями состояния различной структуры (кубическими уравнениями, вириальным уравнением, уравнением в полиномиальной форме и т.д.);

- расчет изотермических изменений термодинамических функций смесей вода–спирт.

*Научная новизна результатов исследования.*

- Методом безбалластного пьезометра постоянного объема получен массив новых прецизионных экспериментальных  $p, \rho, T, x$ -зависимостей (около 2650 экспериментальных точек) для систем вода–метанол, вода–этанол, вода–*n*-пропанол в двухфазной, однофазной (жидкой, газовой), окологрнической и сверхкритической области в диапазоне температуры 373.15–673.15 К, давления до 60 МПа, плотности 35–737 кг/м<sup>3</sup> для значений концентрации  $x$ , мол.доли спирта: 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.2, 0.5, 0.8.
- Экспериментально установлено, что характер  $p$ - $T$ ,  $p$ - $\rho$  и  $p$ - $T$  зависимостей и форма кривых сосуществования фаз гомогенных растворов вода–спирт такой же, как у чистых компонентов (воды и спирта), что значительно упрощает описание термических свойств данного класса растворов как аналитическими, так и неаналитическими (скейлинговыми) уравнениями состояния для индивидуальных веществ.
- Оценены значения критических параметров систем вода–спирт и получены их критические кривые. Установлена особенность термодинамического поведения системы вода–*n*-пропанол вдоль критической кривой в  $p, T$ -плоскости. Критическая кривая этой системы, в отличие от критических кривых вода–метанол и вода–этанол, имеет явно выраженную выпуклую вверх форму.
- Выявлено аномальное поведение коэффициента изотермической сжимаемости  $K_T$  и изобарной теплоемкости  $C_p$  в окрестности критических точек исследованных растворов.

*Научные результаты, выносимые на защиту:*

1. Массив новых прецизионных экспериментальных  $p, \rho, T, x$ -зависимостей (таблицы и диаграммы) растворов вода–метанол, вода–этанол, вода–*n*-пропанол в двухфазной, однофазной (жидкой, газовой), критической и сверхкритической области в интервале температуры 373.15–673.15 К,

давления до 60 МПа, плотности 35–737 кг/м<sup>3</sup> для значений концентрации  $x$ : 0.001, 0.002, 0.005, 0.01, 0.2, 0.5, 0.8.

2. Обширная экспериментальная информация по интегральным ( $V_m$ ,  $Z$ , термические ( $K$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ) и калорические ( $C_p$ ,  $C_v$ ) коэффициенты) и дифференциальным ( $V_m^E$ ,  $\bar{V}_{m1}$ ,  $\bar{V}_{m2}$ ) термическим свойствам систем вода–спирт.
3. Значения критических параметров и критические кривые растворов.
4. Таблицы значений коэффициентов уравнений состояния: Редлиха–Квонга, в вириальной и полиномиальной форме.
5. Диаграммы и таблицы значений изотермических изменений основных термодинамических функций растворов вода–спирт.

Вклад в основные положения, выносимые на защиту, принадлежит автору.

*Теоретическая и практическая значимость работы.* Полученные прецизионные экспериментальные  $p, \rho, T, x$ -зависимости бинарных систем вода–спирт в различных агрегатных состояниях, в том числе в околокритических и сверхкритических, содержат фундаментальную информацию о характере межмолекулярных взаимодействий полярных компонентов, и поэтому важны для развития термодинамической теории растворов. Таблицы и диаграммы состояния водных растворов спиртов могут быть использованы для оценки термодинамических свойств (давление, плотность, энтальпия и др.) водноспиртовых растворов в различных состояниях, необходимых для ряда химико–технологических расчетов, промышленного применения экстракционных процессов и новых технологий типа сверхкритического водного окисления (СКВО), для расчета закрытых термодинамических циклов при проектировании геотермальных электростанций (ГеоЭС) и циркуляционных систем (ГеоЦС).

*Апробация результатов исследования и публикации.* Основные результаты работы были представлены и доложены на конференциях: Международная конференция по фазовым переходам, критическим и нелинейным явлениям в конденсированных средах (Махачкала, 2004 и 2007 гг.); 15-я международная конференция по химической термодинамике (Москва,

2005г.); Международная конференция «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» (Махачкала, 2005 г.); 11 Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (Санкт-Петербург, 2005г.); Региональная научно-техническая конференция «Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки теплоты» (Махачкала, 2005г.); Школа молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» (Махачкала, 2006,2008,2010 гг.); Международная конференция, посвященная 100-летию член-корр. АН СССР, Х.И. Амирханова (Баку, 2007 г.); 16-я международная конференция по химической термодинамике (Суздаль, 2007 г.); 12-я Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (Москва, 2008 г.); 6-я Всероссийская научная молодежная школа (Москва, МГУ, 2008г.); Всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, нефтехимии: наука, образование, производство, экология» (Махачкала, 2008г.).

Основные результаты исследования опубликованы в 21 научной работе, из которых 7 – статьи в научных рецензируемых журналах из перечня ВАК.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 130 страницах и включает: введение, главы 1–4, заключение, список использованной литературы из 115 наименований, 60 иллюстраций, 14 таблиц и 1 приложение.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* обосновывается актуальность работы, ее цель, научная и практическая значимость.

*В первой главе* проанализированы имеющиеся литературные данные по термодинамическим свойствам воды, спиртов и их смесей к началу оформления диссертации. Отмечено, что термодинамические свойства, в частности, термические свойства ( $p, \rho, T$ -зависимости) воды исследованы подробно в широком диапазоне параметров состояния, составлены таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара по уравнениям Международной системы уравнений для применения в научных исследованиях

(Формуляция IF-1995) и для промышленных расчетов (Формуляция IF-1997). Подробно исследованы также термодинамические свойства алифатических спиртов.

Исследования термодинамических свойств растворов вода–спирт ограничены в основном температурой 573.15 К. Имеющиеся сведения о критических параметрах растворов вода–спирт, полученные разными методами, плохо согласуются между собой и результатами данной работы. Сделан вывод о недостаточности исследований термодинамических свойств систем вода–спирт в околоскритическом состоянии и отсутствии данных в сверхкритическом. Обоснована необходимость проведения  $p, \rho, T, x$ -измерений систем вода–спирт в широком диапазоне параметров состояния, включающем околоскритическое и сверхкритическое состояния. Сформулированы цель и задачи для ее достижения.

Во второй главе описана экспериментальная установка и методика проведения измерений  $p, \rho, T, x$ -свойств гомогенных растворов вода–спирт в различных агрегатных состояниях.

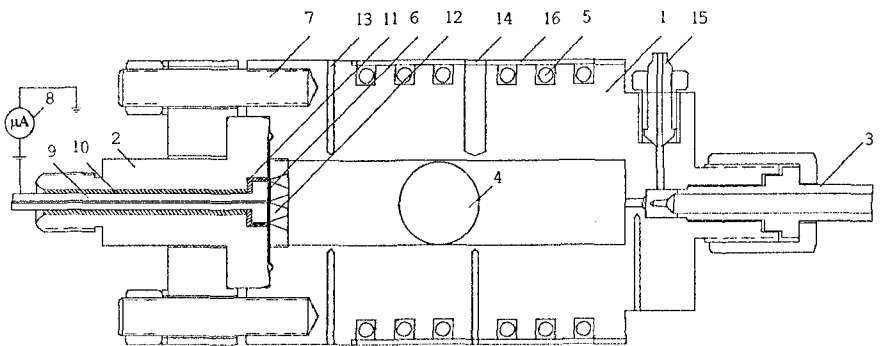


Рис. 1. Пьезометр постоянного объема: 1–корпус пьезометра; 2– дифференциальный мембранный разделитель; 3– запорно-регулирующий вентиль; 4–шарик; 5–электронагреватель; 6–мембрана; 7–болт; 8–микроамперметр; 9–токоввод-контакт; 10–керамическая трубка; 11–слюда; 12–диск с отверстиями; 13–отверстие (карман)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



$p, \rho, T, x$ -измерения проведены по изохорам на экспериментальной установке, основным узлом которой является безбалластный пьезометр постоянного объема ( $32.4 \text{ см}^3$ ), 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-регулирующий 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.

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 (p), МПа	0.1 – 6.0	0.020
	6.0 – 50	0.050
Масса (m), г	1 – 25	0.003
Объем пьезометра при p и T, $\text{см}^3$	32.38 – 32.80	0.060
Состав, мол.доли	0 – 1	0.003
Плотность ( $\rho$ ), $\text{кг/м}^3$	35 – 700	0.150

В третьей главе приводятся результаты  $p, \rho, T, x$ -измерений систем вода-спирт, представленные диаграммами в различных сечениях термодинамической поверхности (поверхности состояния)  $p, \rho, T$  (рис.2) и таблицами.

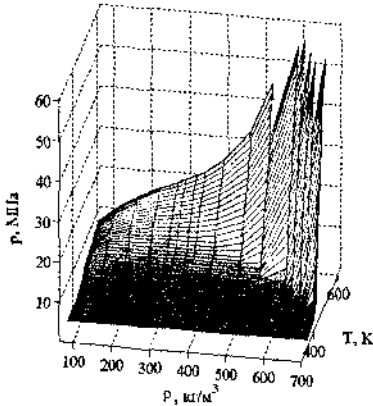


Рис.2. Термодинамическая поверхность  $p, \rho, T$  системы вода-пропанол состава 0,5 мол. доли

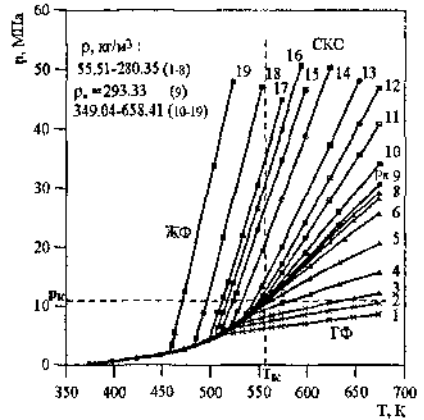


Рис.3. Изохоры 1-19 зависимости давления от температуры системы вода-этанол состава 0,5 мол. доли

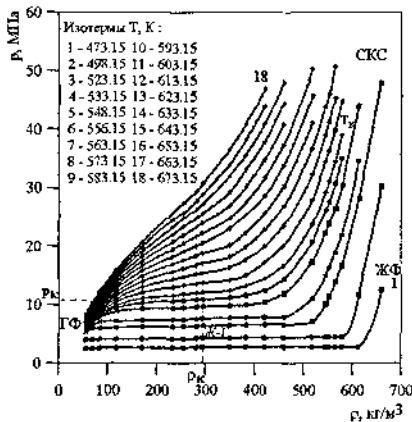


Рис.4. Изотермы зависимости давления от плотности системы вода-этанол состава 0,5 мол. доли

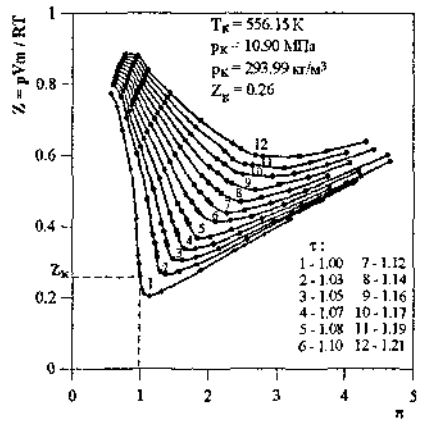


Рис.5. Изотермы зависимости  $Z$  системы вода-этанол состава 0,5 мол. доли от  $\pi = \rho/\rho_k$  и  $\tau = T/T_k$

Как видно, характер зависимостей  $p=p(T)_{T,x}$  (рис.3),  $p=p(\rho)_{T,x}$  (рис.4) и  $Z=Z(\rho)_{T,x}$  (рис.5) гомогенного раствора постоянного состава вода–спирт такой же, как у чистых компонентов (воды и спирта).

По параметрам точек фазовых переходов газ–жидкость и жидкость–газ в  $p,T$ -плоскости (рис.3) получены кривые сосуществования фаз в  $p_s, \rho_s, T_s$  плоскостях (рис. 6,7). Как видно, кривые сосуществования смесей расположены между аналогичными кривыми чистых компонентов и по форме они идентичны. Следовательно, для определения критических параметров гомогенных смесей вода–спирт могут быть применимы математические критерии критического состояния чистых компонентов:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T^k = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T^k = 0, \left(\frac{dp}{dT}\right)_{T=T_k} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=T_k, \rho=\rho_k} \quad (2)$$

В данной работе значения критических параметров растворов оценены графоаналитическим методом (таблица 2).

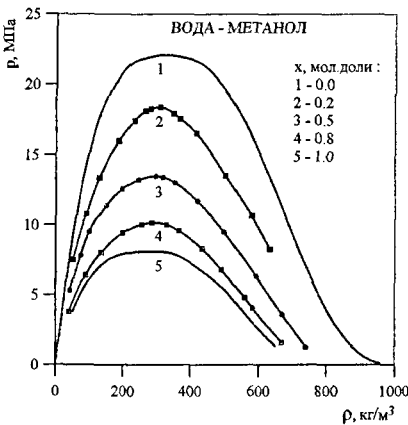


Рис.6. Зависимость давления от плотности вдоль кривых сосуществования фаз: 1-вода; 2,3,4-растворы состава 0.2,0.5 и 0.8 мол.доли спирта; 5-спирт

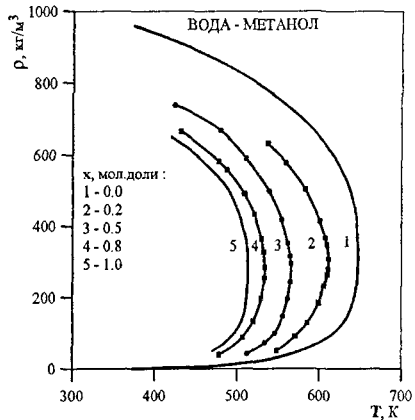


Рис.7. Зависимость плотности от температуры вдоль кривых сосуществования фаз: 1-вода; 2,3,4-растворы состава 0.2,0.5 и 0.8 мол.доли спирта; 5-спирт

По значениям критических параметров растворов построены критические кривые в  $p,T$ -плоскости (рис. 8-9).

Таблица 2.

х, м.д. спирта	$T_{в}$ , К	$p_{к}$ , МПа	$\rho_{к}$ , кг/м <sup>3</sup>
Вода - метанол			
0.2	611.15	18.50	309.07
0.5	565.15	13.45	296.00
0.8	533.15	10.15	285.34
1	512.62	8.11	280.00
Вода - этанол			
0.2	601.15	16.00	307.00
0.5	556.15	10.90	293.99
0.8	530.15	7.90	283.40
1	516.25	6.40	275.00
Вода - н-пропанол			
0.2	598.15	15.05	307.10
0.5	557.15	9.46	291.00
0.8	541.15	6.45	281.00
1	536.85	4.99	275.00

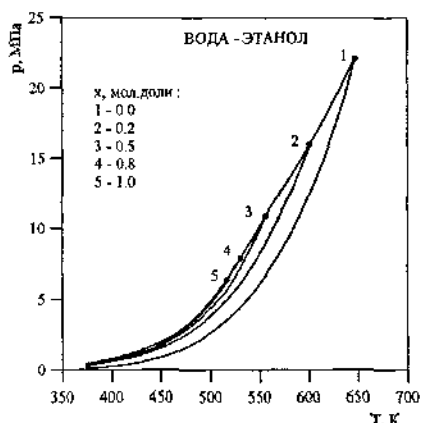


Рис.8. Изохоры (критические) зависимости давления от температуры в двухфазной и критической области системы вода-этанол

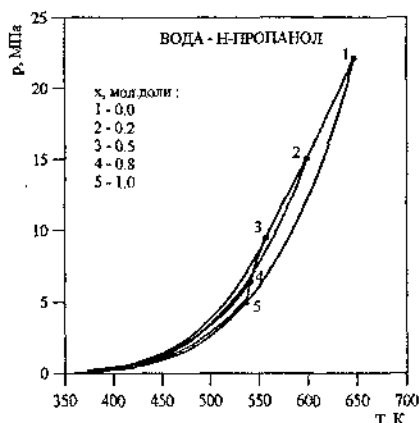


Рис.9. Изохоры (критические) зависимости давления от температуры в двухфазной и критической области системы вода-н-пропанол

Общим для водных растворов метанола и этанола является то, что их критические точки как функции состава находятся между критическими точками чистых компонентов (рис.8). Кривая насыщения н-пропанола  $p_s = p_s(T_s)$  практически совпадает с кривой насыщения чистой воды, а кривые насыщения растворов располагаются выше (рис.9).

**Избыточные молярные объемы.** Характер зависимости величины избыточного молярного объема раствора вода-спирт от состава для жидкой фазы и сверхкритического состояния, рассчитанной по выражению (3), приведен на рис.10,11

$$V_m^E(p, T, x) = V_m(p, T, x) - [(1-x) \cdot V_{m1}^0 + x \cdot V_{m2}^0] \quad (3)$$

Как видно, величина избыточного молярного объема жидкой фазы системы вода-метанол отрицательна и становится положительной при значениях давления больше 15 МПа и концентрации выше 0.7 мол.доли метанола. Величина избыточного молярного объема всех трех систем вода-спирт в сверхкритическом состоянии положительна и уменьшается с ростом давления в соответствии с изменением вклада сил отталкивания и притяжения в межмолекулярное взаимодействие (рис.11).

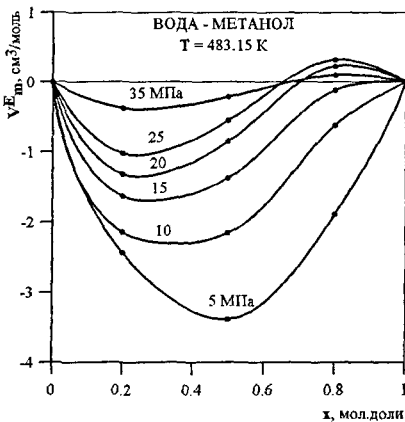


Рис. 10. Изотермы зависимости величины избыточного молярного объема смеси вода-этанол от концентрации и давления

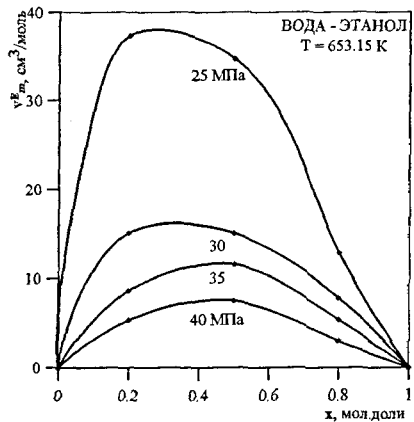


Рис. 11. Изотермы зависимости величины избыточного молярного объема смеси вода-этанол от концентрации и давления

**Парциальные молярные объемы компонентов.** Значения парциальных молярных объемов компонентов растворов рассчитаны по формулам:

$$\begin{aligned}\bar{V}_1 &= V_m - x \left( \frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T,p}, \\ \bar{V}_2 &= V_m + (1-x) \left( \frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T,p}\end{aligned}\quad (4)$$

и характер их концентрационной зависимости иллюстрирует рис. 12.

В четвертой главе проанализированы различные уравнения состояния: в вириальной форме (5), в полиномиальной форме (6) и уравнение состояния Редлиха-Квонга (7):

$$Z = 1 + B(T)\rho_m + C(T)\rho_m^2 + \dots \quad (5),$$

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^n \frac{a_{ij} \rho_m^i}{T^j} \quad (6), \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (7)$$

на предмет пригодности их для описания экспериментальных  $p, V_m, T, x$ -зависимостей исследованных систем.

По экспериментальным  $p, V_m, T, x$ -данным методом наименьших квадратов рассчитаны значения коэффициентов уравнений (5,6,7). Максимальные относительные отклонения расчетных значений давления от экспериментальных составляют: 1% по уравнению (5), 0,4 % по уравнению (6) и менее 3 % по уравнению (7) (рис.13-15).

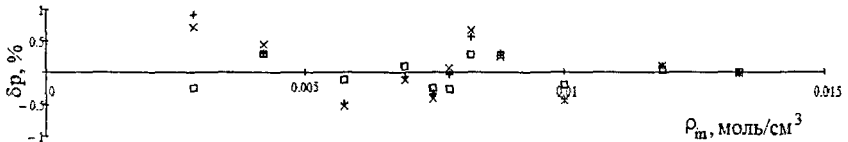


Рис.13. Относительное отклонение расчетных величин давления по уравнению (5) от экспериментальных при температурах 603.15 К, 613.15 К и 623.15 К для системы вода-н-пропанол состава 0.5 мол.доли

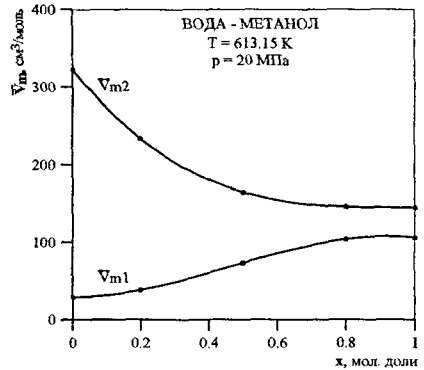


Рис. 12. Зависимости величины парциальных молярных объемов смеси вода-метанол от концентрации

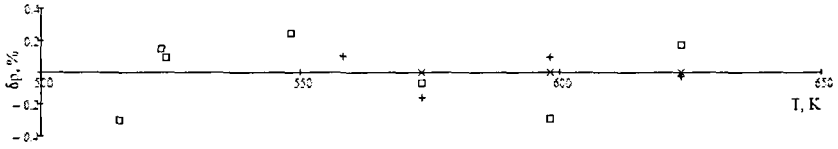


Рис.14. Относительное отклонение расчетных величин давления по уравнению (6) от экспериментальных при значениях плотности (моль/см<sup>3</sup>): 0.0208, 0.0156 и 0.0025 для системы вода-н-пропанол состава 0.5 мол.доли

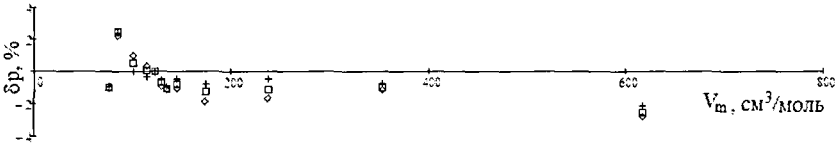


Рис.15. Относительное отклонение расчетных величин давления по уравнению (7) от экспериментальных при температурах 603.15 К, 613.15 К и 623.15 К для системы вода-н-пропанол состава 0.5 мол.доли

**Термические коэффициенты.** Величина коэффициента изотермической

сжимаемости

$\kappa_T = (1/\rho)(\partial\rho/\partial\rho)_T^{-1}$  систем вода-спирт в сверхкритическом состоянии рассчитана по уравнению (5). На рис. 16 приведена зависимость  $\kappa_T$  от плотности и температуры для смеси вода-этанол состава 0.5 мол.доли. Зависимость величин коэффициентов объемного термического расширения  $\alpha = (1/\rho)(\partial\rho/\partial T)(\partial\rho/\partial\rho)_T^{-1}$  и давления  $\beta = (1/p)(\partial p/\partial T)_\rho$  от молярного объема и состава, рассчитанных по уравнению (7), иллюстрируют рис.17,18.

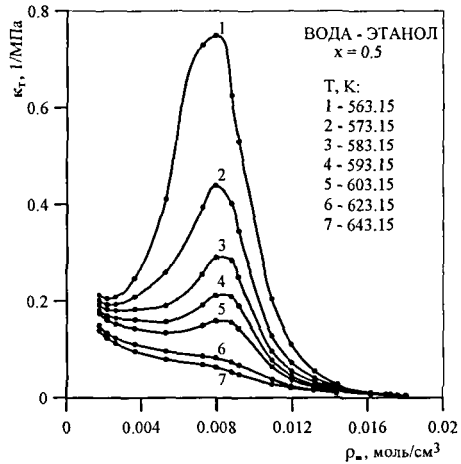


Рис. 16 Изотермы зависимости величины  $\kappa_T$  от молярной плотности системы вода-этанол.

рассчитанных по уравнению (7), иллюстрируют рис.17,18.

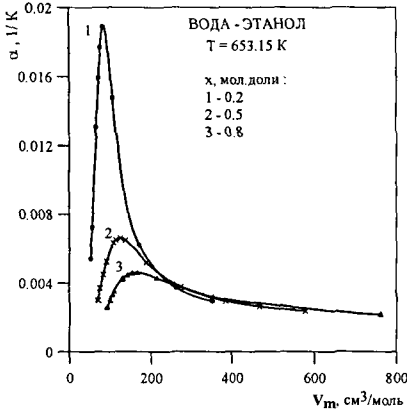


Рис.17. Зависимость коэффициента объемного термического расширения  $\alpha$  от молярного объема и состава смеси вода-этанол при температуре 653.15 К

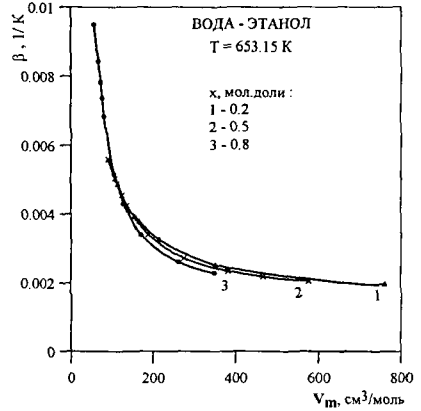


Рис.18. Зависимость термического коэффициента давления  $\beta$  от молярного объема и состава смеси вода-этанол при температуре 653.15 К

**Изотермическое изменение термодинамических функций.** Несмотря на большую погрешность описания экспериментальных  $p, V_m, T, x$ -зависимостей уравнением Редлиха-Квонга (7), в работе для расчета изотермических изменений термодинамических функций сверхкритических смесей из соображений удобства использовано именно это уравнение. Расчет изменений функций по известным термодинамическим соотношениям выполнен относительно стандартного состояния с параметрами:  $p_0 = 0.1$  МПа,  $V_m^{st} = RT/p_0$ ,  $T$ -температура опыта. Рис. 19,20 иллюстрируют зависимость

изменений энтропии  $S - S_0 = - \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{\rho^2}$  и энергии Гиббса

$G - G_0 = \int_{p_0}^p \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \frac{dp}{\rho}$  от молярного объема и состава смеси вода-этанол при

температуре 653.15 К. Характер зависимости изменения величины изохорной теплоемкости  $C_v - C_{v0} = - \int_{p_0}^p T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_p \frac{dp}{\rho^2}$  от молярного объема смесей вода-спирт состава 0.5 мол.доли при температуре 623.15 К иллюстрирует рис.21.

Зависимость изменения величины изобарной теплоемкости смеси вода-этанол состава 0.5 мол.доли от давления и температуры, рассчитанная по



формуле:  $C_p - C_m = C_v - C_m + T \frac{(\partial p / \partial T)_p^2}{\rho^2 (\partial p / \partial p)_T} - T \frac{(\partial p / \partial T)_{p_0}^2}{\rho_0^2 (\partial p / \partial p)_T}$ , приведена на рис.22. Как видно, при значениях  $p \rightarrow p_k$  и  $T \rightarrow T_{кр}$  ( $C_p - C_{p_0}$ )  $\rightarrow \infty$ .

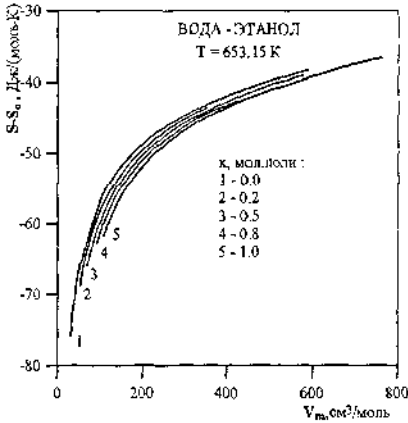


Рис.19. Зависимость изменения энтропии системы вода-этанол от молярного объема и состава при температуре 653.15 К

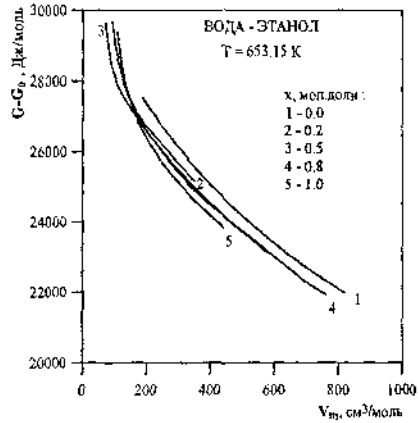


Рис.20. Зависимость изменения энергии Гиббса системы вода-этанол от молярного объема и состава при температуре 653.15 К

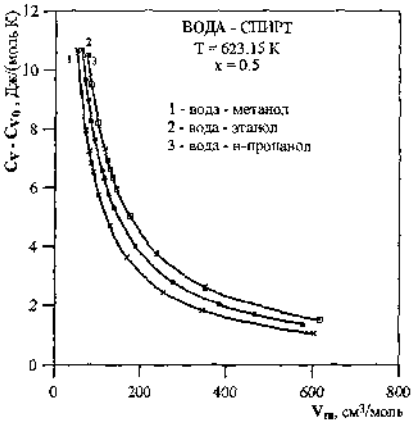


Рис.21. Зависимость изменения изохорной теплоемкости от молярного объема систем вода-спирт при температуре 623.15 К

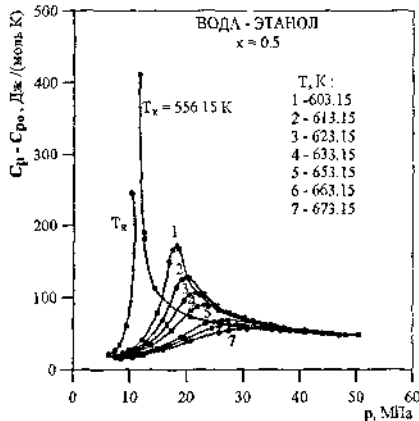


Рис.22. Изотермы зависимости изменения изобарной теплоемкости от давления системы вода-этанол состава 0.5 мол.доли

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получен массив новых прецизионных экспериментальных  $p, V_m, T, x$ -зависимостей (2650 точек) для систем вода–метанол, вода–этанол, вода–н-пропанол в двухфазной, однофазной (жидкой, газовой), околоскритической и сверхкритической области в интервале температуры 373.15–673.15 К, давления до 60 МПа, плотности 35–737 кг/м<sup>3</sup> для значений состава  $x$ : 0.2, 0.5, 0.8 мол. долей спирта, и для бесконечно разбавленных растворов вода–этанол состава  $x$ : 0.001, 0.002, 0.005, 0.01 мол. долей этанола.
2. Определены интегральные ( $V_m, Z, K_p, \alpha, \beta, C_p, C_v$ ) и дифференциальные ( $V_m^E, \bar{V}_{m1}, \bar{V}_{m2}$ ) термические свойства систем вода–спирт.
3. Установлена идентичность в характере термодинамического поведения гомогенных водных растворов алифатических спиртов и их чистых компонентов в исследованном диапазоне параметров состояния. Из этого сделан важный вывод о том, что для определения критических параметров данного класса растворов можно использовать математические критерии критического состояния чистого вещества (2).
4. Оценены значения критических параметров и определены критические кривые растворов. Установлена особенность термодинамического поведения системы вода–н-пропанол вдоль критической кривой. Критическая кривая этой системы в  $p, T$ -плоскости, в отличие от критических кривых вода–метанол и вода–этанол, имеет явно выраженную выпуклую вверх форму.
5. Показано неаналитическое поведение термических и калорических коэффициентов растворов (стремление к бесконечности) в окрестности критических точек.
6. По экспериментальным  $p, V_m, T, x$ -зависимостям методом наименьших квадратов рассчитаны коэффициенты уравнений состояния в вириальной форме (5), в полиномиальной форме (6) и уравнения состояния Редлиха–Квонга (7). Уравнение (6) описывает экспериментальные  $p, V_m, T, x$ -зависимости, измеренные по изохорам, с достаточно высокой точностью (максимальная относительная погрешность 0.4%). Уравнение (5) описывает изотермы зависимости  $p = p(V_m)_{T, x}$  с максимальной относительной погрешностью 1 %, а

уравнение (7) – 2-3% в зависимости от температуры и плотности растворов. Данные уравнения использованы для расчета и составления таблиц изотермических изменений основных термодинамических функций исследованных растворов.

Выполненные исследования имеют непосредственное отношение к решению многих фундаментальных и прикладных проблем. Водные растворы исследованных спиртов могут быть использованы в качестве универсальных растворителей при реализации процессов сверхкритических флюидных технологий СКФТ в целях энерго- и ресурсосбережения, прежде всего через снижение режимных параметров осуществления процессов, и эффективных теплоносителей (смесевых рабочих веществ) в закрытых термодинамических циклах энергоустановок с возможностью регулирования диапазона рабочих параметров путем подбора компонентов и изменения состава растворов.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

1. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдурашидова А.А.. Термические свойства системы вода–метанол состава 0.5 масс.доли при температурах 373.15 – 673.15 К и давлениях до 60 МПа // Теплофизика высоких температур. –2004. – Т.42. – №6. – С.885–89. (из перечня ВАК)

2. Bazaev A.R., Abdulagatov I.M., Bazaev E.A., Abdurashidova A.A. and Ramazanova A.E. PVT measurements for pure methanol in the near-critical and supercritical regions//J. of Supercritical Fluids. –2007. –Vol.41. –№2. –P.217-226. (из перечня ВАК)

3. Абдурашидова А.А., Базаев А.Р., Базаев Э.А. Термические свойства системы вода-этанол в около- и сверхкритическом состояниях // Теплофизика высоких температур. – 2007. – Т.45. – №2. – С.208–216. (из перечня ВАК).

4. Bazaev A.R., Abdulagatov I.M., Bazaev E.A. and Abdurashidova A.A. p,V,T,x Measurements of  $\{(1-x)\text{H}_2\text{O}+x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}$  mixtures in the near-critical and supercritical regions // J. of Chemical Thermodynamics. –2007. –V.39. №3. –P.385–411. (из перечня ВАК)

5. Abdurashidova A.A., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Abdulagatov I. M. The Thermal Properties of Water-Ethanol System in the Near-Critical and Supercritical States // *J. High Temperature*. – 2007. – Vol.45. – №2. – P.178–186. (из перечня ВАК).

6. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов // *Теплофизика высоких температур*. – 2009. – Т.47. – №2. – С.1–6. (из перечня ВАК).

7. Bazaev A.R., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Bazaev E.A., Ramazanova A.E. and Abdurashidova A.A.. PVT $\alpha$  Measurements for H<sub>2</sub>O + Methanol Mixture in the Subcritical and Supercritical Regions // *J. Thermophysics*. – 2004. – Vol.25. – №3. – P.805–838. (из перечня ВАК).

8. Абдурашидова А.А., Базаев Э.А., Базаев А.Р., Рабаданов Г.А.. Исследование критических параметров системы вода-этиловый спирт по данным  $p, \rho, T$  - измерений // *Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: Труды международной конференции*. – Махачкала, 21-25 сентября 2004. – С.239–242.

9. Базаев А.Р., Абдулагатов И.М., Базаев Э.А., Абдурашидова А.А., Маги Д. Влияние термического разложения спирта на термодинамические свойства растворов вода-метанол и вода-этанол в сверхкритической области // *Тезисы 15 международной конференции по химической термодинамике*. – Москва, 27 Июня – 2 Июля 2005.

10. Базаев А.Р., Абдулагатов И.М., Базаев Э.А., Абдурашидова А.А., Дж. Маги. Термические свойства системы вода-этанол в около и сверхкритическом состоянии // *Тезисы 11 международной конференции по теплофизическим свойствам веществ*. – Санкт-Петербург, 4–7 октября 2005.

11. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдурашидова А.А., Рабаданов Г.А. Определение критических параметров смесей вода-этанол по данным  $p, \rho, T, \alpha$  - измерений // *Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы: Труды*

международной конференции / Институт проблем геотермии ДНЦ РАН. – Махачкала, 19-22 сентября 2005. – С.109-114.

12. Абдурашидова А.А., Базаев А.Р., Базаев Э.А. Термодинамические свойства водоспиртовых смесей как альтернативных рабочих тел в геотермальной энергетике // Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки тепла: Тезисы региональной научно-технической конференции / Дагестанский государственный технический университет. – Махачкала, 7-9 декабря 2005.

13. Абдурашидова А.А. Термические свойства водного раствора метанола состава 0.5 мол.доли в широком интервале параметров состояния // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов: Материалы школы молодых ученых / Институт проблем геотермии ДНЦ РАН. – Махачкала, 17–21 сентября 2006. – С.196–199.

14. Абдурашидова А.А., Базаев А.Р. Термические свойства водного раствора метанола состава 0.5 мол.доли в широком интервале параметров состояния. // Физика. – Баку, 2007. – Т 13. – № 1-2. – С. 68–70.

15. Bazaev A.R., Bazaev E.A., Abdurashidova A.A. Experimental Research of Critical States of Water+Alifatic Alcohol and N-Alkane+Alifatic Alcohol Binary Mixtures // Book of abstracts of XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. – Suzdal, July 1-6, 2007. – P.3/S-220,221.

16. Абдурашидова А.А., Джаппаров Т.А., Рабаданов Г.А. Экспериментальное исследование термических свойств водного раствора пропилового спирта в широком диапазоне параметров состояния // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах: Труды международной конференции. Махачкала, 12-15 сентября 2007. С.309–311.

17. Абдурашидова А.А. Водные растворы алифатических спиртов–перспективные теплоносители для энергетических установок // Материалы 6 Всероссийской научной молодежной школы / Московский гос. ун-т.– Москва, 25-27 ноября 2008. – С.3–7.

18. Абдурашидова А.А., Базаев А.Р.. Термические свойства смесей вода–1-пропанол при высоких параметрах состояния // Современные проблемы химии, нефтехимии: наука, образование, производство, экология: Материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Махачкала, 18–20 декабря 2008. – С. 39–42.

19. Абдурашидова А.А. Термодинамические свойства водных растворов пропилового спирта в широком диапазоне параметров состояния // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов: Материалы II школы молодых ученых / Институт проблем геотермии ДНЦ РАН. – Махачкала, 21–25 сентября 2008. –С.210–215. Изд-во «Деловой Мир».

20. Абдурашидова А.А., Базаев Э.А., Базаев А.Р.  $p, \rho, T, \chi$  – измерения для водных растворов алифатических спиртов в широком диапазоне параметров //Тезисы докладов 12 Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. – Москва, 10 октября 2008. – С.64–65.

21. Абдурашидова А.А. Фактор сжимаемости водных растворов алифатических спиртов // Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов: Материалы III школы молодых ученых. /Институт проблем геотермии ДНЦ РАН. – Махачкала, 27–30 сентября 2010. –С.94–99.

Подписано в печать 18.11.2010г.  
Формат 60x84<sub>1/16</sub>. Печать ризографная. Бумага офсетная.  
Гарнитура «Гаймс». Усл. п. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии АЛЕФ, ИП Овчинников М.А.  
Тел.: +7-928-264-88-64, +7-903-477-55-64, +7-988-2000-164