

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И
ДАВЛЕНИЯХ**

Специальность: 2003.01- Механика жидкости, газа и плазмы

Отрасль науки: Техника

Соискатель: **Азизова Лала Алисаттар гызы**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора наук по технике

БАКУ-2025

Диссертационная работа выполнена в Азербайджанском
Техническом Университете

Научные консультант: заведующий кафедрой «Физической и
органической химии» Дагестанского
Государственного университета
Российской Федерации, г. Махачкала,
доктор технических наук, профессор
Абдулагатов Ильмутдин Магомедович

Официальные оппоненты:

Диссертационный совет ВЕД 2.09 Высшей
Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской
Республики, действующий на базе FD 2.09 Азербайджанского
Технического Университета

Председатель диссертационного совета: д.т.н., профессор
_____ **Гусейнов Алекбер Гюльяхмед оглу**

Ученый секретарь диссертационного совета: к.т.н., доцент
_____ **Алиев Эльшан Наджафали оглу**

Председатель научного семинара: д.т.н., профессор,
_____ **Панахов Гейлани Минхадж оглу**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень разработанности.

Актуальность проблемы обусловлена потребностью современных технологий в точных эмпирических теплофизических данных для водных систем в широком диапазоне изменения температур и давлений, а также основанных на них уравнениях состояния, которые используются для описания процессов в термодинамике и механике жидкостей.

Основными механическими свойствами жидкой (сплошной) среды являются вязкость, плотность, которые в свою очередь изменяются в зависимости от температуры, давления. В этой связи возникают сложности в вопросе характера распространения тепла в среде исследуемых веществ и это является стимулом для изучения другого важного теплофизического свойства сплошных сред – теплопроводности.

Влияние параметров состояния, распределения температур, концентраций компонентов смеси, позволяет определить процессы, проходящие в сплошных средах и дать их полный расчет. Процессы, происходящие в термодинамических системах, описываются макроскопическими величинами, такими как температура, давление, концентрации компонентов, которые вводятся для описания механических систем, состоящих из большого числа частиц, и применимы к отдельным молекулам и атомам, а также к величинам, вводимым в механике или термодинамике.

Точные данные о транспортных (теплопроводность), объемных свойствах (плотность, вязкость) избыточный молярный объем, кажущийся молярный объем, и парциальный молярный объем) и акустических свойствах водных растворов крайне важны для глубокого понимания многих природных и технологических процессов. К примеру, процессы фотосинтеза и основные химические осадки формулируются с участием карбоната кальция, натрия, магния, доломита, гипса, галоидов и сульфатов. Водные растворы при высоких температурах и

давлениях имеют фундаментальное значение в геологии и минералогии (для гидротермального синтеза), химии, нефтегазовой промышленности (например, в добыче углеводородного сырья), в геотермальных системах и биологических процессах в живых организмах, для некоторых новых методов сепарации. Температура поверхностных (реки, озера) и океанских вод близка к комнатной, в то время как водные растворы с высокой температурой и при гидростатических давлениях от 10 до 60 МПа находятся в глубоких геологических формированиях. Широкое применение водные системы находят в парогенераторах геотермальных электростанциях, гидротермальном синтезе, в процессах опреснения морской воды и других промышленных операциях, которые происходят при высоких температурах и высоких давлениях. Термодинамические свойства водных растворов электролитов при высоких давлениях и температурах важны для понимания взаимодействий между породообразующими формированиями и геотермальными флюидами в глубоких геохимических процессах.

Свойства тройной системы вода + спирт + электролит могут также быть использованы для изучения кинетики и механизма процессов кристаллизации (получения кристаллов). Знание точных значений тепловых свойств геотермальных рассолов является предпосылкой для моделирования геотермального коллектора и основой для понимания различных физическо-химических процессов, происходящих в естественной среде.

В работе большое место занимает обсуждение проблем влияния температуры и давления на объемные свойства бесконечно разбавленных растворов. Не менее важной проблемой является разработка надежного уравнения состояния для водных растворов при высоких температурах и давлениях. Вода, соль, спирты и их смеси являются сложными соединениями со сложным характером межмолекулярных взаимодействий, а, следовательно, затрудняют

экспериментальные и теоретические исследования. Анализ имеющихся литературных данных в этих областях, дал возможность обосновать актуальность темы исследования.

Данная диссертационная работа посвящена актуальной проблеме исследования теплофизических свойств водных растворов многокомпонентных систем электролитов при высоких температурах и давлениях, которые являются важным инструментом для теоретического анализа процессов, взаимодействий между молекулами в геотермальных и искусственных растворах, для анализа положений переноса тепла в жидкостях, являются одними из основополагающих для изучения механики сплошных сред, процессов образования и разрушения молекулярных комплексов, с их помощью можно решить проблемы смешиваемости и растворимости, выяснить изменение степени ассоциации компонентов при смешении и т.д. имеют прикладное значение в технике, в том числе необходимы для составления справочных данных. Не менее актуальной проблемой является разработка надежного уравнения состояния для водных растворов при высоких температурах и давлениях.

Объект и предмет исследования.

Объектом исследования являются водные растворы многокомпонентных систем электролитов, бинарные и тройные системы водных+спирт+электролит при высоких температурах и давлениях, геотермальные системы месторождений Юга России.

Предметом исследования являются транспортные (теплопроводность), объемные (плотность, вязкость, коэффициенты расширения и сжатия), акустические (скорость звука) и энергетические свойства многокомпонентных водных растворов электролитов, в том числе природных геотермальных флюидов месторождений Юга России (Дагестан), а также механизм структурных изменений в жидкой многослойной среде.

Цель и задачи исследования.

Главной целью исследования является совершенствование существующих и разработка новых научных

основ для прогнозирования термодинамического состояния бинарных и многокомпонентных смесей электролитов, спиртов в широком диапазоне изменения параметров состояния, которые в свою очередь характеризуют механические свойства среды. Они необходимы для изучения механики сплошных сред и теплофизики как науки. Для достижения этой цели требуется экспериментально и аналитически исследовать термодинамические свойства многокомпонентных растворов.

Одним из важных теплофизических свойств жидкостей являются теплопроводность и плотность, параметры, которые входят в критериальные уравнения теплообмена и отражают особенности термодинамической поверхности. Согласно основным положениям статистической механики, термодинамические функции системы, в частности, уравнение состояния, можно определять, если известны структура, внутренние движения частиц и закон взаимодействия между ними. Основным источником информации о теплофизических свойствах растворов являются экспериментальные данные. Экспериментальные исследования транспортных, объемных и акустических свойств системы помимо практической ценности имеют исключительно важное научное значение, так как развитие и совершенствование расчетно-теоретических методов исследования термодинамических свойств веществ всегда сопровождаются точными экспериментами, способствуют развитию и совершенствованию современной теории жидкого состояния. Механизм межмолекулярного взаимодействия в жидкостях дает возможность объяснить ряд физико-химических и тепловых явлений, связанных с молекулярным переносом.

Для выполнения поставленных целей были использованы неисследованные или мало исследованные ранее объекты в широком диапазоне изменения параметров состояния.

Выполнение поставленной цели включало проведение следующих экспериментальных и аналитических исследований:

1. Получение точных экспериментальных данных о транспортных (теплопроводность) объемных (плотность,

вязкость, избыточный молярный объем, кажущийся молярный объем и парциальный молярный объем), акустических свойствах водных растворов многокомпонентных систем вода+электролит, вода+ спирт + электролит, а также геотермальных систем.

2. Нахождение барических, температурных и концентрационных зависимостей плотности, вязкости и скорости звука исследуемых геотермальных систем в широком интервале изменения параметров состояния.

3. Разработка надежного широкодиапазонного уравнения состояния для водных растворов при высоких температурах и давлениях для теплопроводности бинарных и многокомпонентных систем в зависимости от концентрации, температуры и давления.

4. Разработка корреляционной модели для описания экспериментальных данных по объемным свойствам в зависимости от параметров состояния систем.

Проведенные в работе исследования направлены на решение следующих задач:

1. Создание надежной установки для экспериментального исследования теплопроводности жидкостей.
2. Получение точных экспериментальных данных по теплопроводности, вязкости, плотности, скорости звука исследованных природных и искусственных растворов.
3. Описание процессов и механизма межмолекулярных взаимодействий и моделей структуры растворов, процессов образования и разрушения молекулярных комплексов.
4. На основе статистического метода исследования аналитической обработки данных разработка корреляционной модели для описания экспериментальных данных по объемным и транспортным свойствам в зависимости от параметров состояния, в том числе, при известных свойствах чистой воды.
5. Изложение динамики развития процессов в среде с точки зрения механики сплошных сред.

Методы исследования

Экспериментальное исследование, сравнительный и теоретический анализ, статические методы, методы теоретической механики, аналитические и логические методы прикладной математики, методы регрессивного анализа (метод наименьших квадратов), методы математического и компьютерного моделирования.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Большой массив экспериментальных данных по транспортным, объемным, акустическим свойствам многокомпонентных растворов электролитов природных и искусственных систем.
2. Широкодиапазонное корреляционное уравнение для теплопроводности бинарных и многокомпонентных систем в зависимости от концентрации, температуры и давления (уравнение состояния).
3. Концентрационная зависимость приведенной теплопроводности водных растворов.
4. Модель для описания комбинированного эффекта температуры, давления и концентрации на приведенную теплопроводность водных растворов.
5. Уравнение состояния, описывающее зависимость удельного объема от параметров состояния (p, V, T, m), которое может быть применено для прогнозирования плотности, вязкости, парциальных и кажущихся молярных объемов и других термодинамических свойств для других водных растворов в широкой области изменения параметров состояния.
6. Изменение молярного объема тройной смеси для каждой изобары-изотермы (при постоянных P и T) описано полиномиальной функцией от концентраций компонентов.
7. Уравнение регрессии, описывающее данные по плотности геотермальных систем в зависимости от температуры.
8. Корреляционное уравнение, описывающее экспериментальные данные по плотности, вязкости и скорости звука от температур и давления при известном опорном значении для чистой воды при атмосферном давлении.
9. Корреляционная модель, описывающая экспериментальные

данные по геотермальным системам при известном значении свойства при опорном атмосферном давлении. Модель прогнозирует данные для высоких давлений и температур.

10. Важные для механики сплошных сред термодинамические характеристики: коэффициент адиабатической сжимаемости; коэффициент изотермической сжимаемости; коэффициент теплового расширения; термический коэффициент давления; энтальпия; изохорная и изобарическая теплоемкость; частная производная энтальпии по давлению; частная производная внутренней энергии.

Научная новизна исследования:

1. Создана модифицированная надежная экспериментальная установка для измерения теплопроводности жидкостей, основанная на методе коаксиальных цилиндров (стационарный метод)

2. Получен новый массив экспериментальных данных по теплопроводности для бинарных водных растворов $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , Na_2CO_3 , CaCl_2 , K_2CO_3 , NaBr , KBr и тройных систем $\text{H}_2\text{O}+\text{NaBr}+\text{KBr}$ в неисследованных ранее диапазонах изменения параметров состояния.

3. Предложено широкодиапазонные эмпирические уравнения для теплопроводности бинарных и многокомпонентных систем в зависимости от концентрации, температуры и давления.

4. Разработана модель для описания комбинированного эффекта температуры, давления и концентрации на приведенную теплопроводность исследованных водных растворов.

5. Впервые получен новый массив (p, V_m, T, x) экспериментальных данных для бинарных и многокомпонентных смесей $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3$, $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}+\text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}+\text{KNO}_3$ в широком диапазоне изменения параметров состояния.

6. Выявлено влияние температуры и давления на объемные свойства бесконечно разбавленных растворов и особенности их поведения для данных систем.

7. На основе измеренных значений для (p, V_m, T, m) свойств

бинарных водных растворов электролитов было разработано уравнение состояния полиномиального типа зависимости удельного объема от параметров состояния. Уравнение может быть применено для расчетов плотности, вязкости, парциальных и кажущихся молярных объемов и для других термодинамических свойств других водных растворов в широкой области температур (до 600 К), давлений (до 40 МПа) и концентраций (до 5 моль·кг⁻¹ H₂O).

8. Впервые проведен химический анализ (анализ катионов и анионов) 8 природных геотермальных флюидов месторождений Юга России (Дагестан)

9. Впервые проведено исследования объемных (плотность), акустических (скорость звука), и транспортные (вязкость) свойств 8 природных геотермальных флюидов месторождений Юга России (Дагестан) при атмосферном давлении.

10. Разработана корреляционная модель, которая описывает экспериментальные данные о плотности, вязкости и скорости звука для высоких давлений и температур при известном опорном атмосферном давлении и при известных свойствах чистой воды. Модель воспроизводит измеренные значения плотности, вязкости и скорости звука в пределах 0,03%, 2,55% и 0,06% соответственно.

11. Измеренные значения вязкости, плотности и скорости звука геотермальных систем были использованы для расчета важных для механики сплошных сред характеристик, таких как, коэффициент адиабатической сжимаемости, коэффициент изотермической сжимаемости, коэффициент теплового расширения, термический коэффициент давления, энтальпия, изохорная и изобарическая теплоемкость, частная производная энтальпии по давлению, частная производная внутренней энергии. Измеренные свойства при атмосферном давлении могут быть использованы в качестве эталонных значений для прогнозирования свойств геотермальных флюидов при высоких давлениях.

Теоретическая и практическая ценность

исследования.

Авторская экспериментальная установка может быть успешно использована для исследования теплопроводности других бинарных и многокомпонентных водных и водно-спиртовых систем.

Разработаны таблицы рекомендуемых данных по теплофизическим свойствам водных растворов многокомпонентных систем электролитов при высоких температурах и давлениях, которые использовались затем для нахождения основных показателей механики жидкостей.

Полученные точные данные об объемные свойства (плотность, избыточный молярный объем, кажущийся молярный объем, и парциальный молярный объем) водных растворов крайне важны для глубокого понимания многих технологических и природных процессов, и они имеют прикладной характер.

Водные растворы при высоких температурах и давлениях имеют фундаментальное значение в энергетике, геологии и минералогии (для гидротермального синтеза), химии, нефтегазовой промышленности (например, в добыче углеводородного сырья), для новых методов сепарации, парогенераторах геотермальных электростанциях, гидротермальном синтезе, хладотехнике, в процессах опреснения морской воды в процессе моделирования кристаллов и других промышленных операциях, которые происходят при высоких температурах и высоких давлениях, в биологических процессах.

Особое внимание в данной работе уделяется термодинамическим (объемным) и транспортным (теплопроводности) свойствам водных систем (бинарных и тройных водных растворов) при высоких давлениях (до 60 МПа) и температурах (до 600 К). В работе дается несколько аналитических зависимостей, прогнозирующих теплофизические свойства для других растворов и термодинамических систем в широком диапазоне изменения параметров состояния.

Апробация и внедрение работы.

Основное содержание диссертационной работы

опубликовано в 60 печатных работах, в том числе 21 статья в входящих Web of Science и Scopus, из них 2 работы - коллективная монография, а также в республиканских научных журналах и международных (17), представлены в материалах международных и республиканских научных конференций (22). Результаты работ внедрены:

1. Полученные экспериментальные результаты по теплофизическим свойствам бинарных систем и тройных систем представленные в 12 публикациях в журналах с высоким рейтингом были включены в Банк Данных «Thermo Data Engine standard reference data base (NISTSRD 103b) and SOURCE DATA Archival System of the U.S.A.» (National Institute of Standards and Technology).

2. Полученные экспериментальные данные по теплофизическим свойствам геотермальных вод Юга России (Дагестана), подробные данные о химическом анализе, а также корреляционные уравнения, позволяющие моделировать процессы с учетом механики среды, переданы ООО «Геоэкопром» (РФ) для дальнейшего использования при проектировании и создании новых производственных технологических процессов (Свидетельство о внедрении).

Выполнение работы.

Диссертационная работа выполнена в научной лаборатории Азербайджанского университета нефти и промышленности, на кафедре «Энергоэффективность и технологии зеленой энергетики» Азербайджанского Технического Университета. Химический анализ объектов третьей главы, экспериментальные исследования по плотности, вязкости и скорости звука «Техническая термодинамика» Ростокского Университета (Германии).

Объем и структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и выводов. Работа изложена на 369 страницах компьютерного текста, в том числе, приложения и свидетельства о внедрении данных, 328 наименований научных источников,

включает 124 рисунка и 52 таблиц. Объем диссертации по разделам: введение 28376 знаков; I глава 117052 знаков; II глава 146609 знаков; III глава 34637 знаков; выводы и заключение 24667 знаков. Общий объем диссертации: 446769 знаков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, проанализированы вопросы объекта и предмета исследования, сформулированы цель и задачи исследования, показаны методы исследования и основные положения, выносимые на защиту, приведены научная новизна, теоретическая и практическая ценность исследования, апробация и внедрение работы, а также короткое содержание диссертационной работы.

В первой главе дается анализ имеющихся в литературе данных по теплопроводности, существующих методов исследования, теорий и корреляционных уравнений для исследования теплопроводности водных растворов многокомпонентных смесей. Приводятся экспериментальные данные по транспортным (теплопроводность) свойствам водных растворов многокомпонентных смесей. Модифицированная экспериментальная установка, основанная на методе коаксиальных цилиндров (стационарный метод), успешно применялась ранее. Опыты проводились по изотермам с шагом по температуре 20 К и по давлению 10 МПа. Полная погрешность измерений теплопроводности, давления, температуры и концентрации с доверительной вероятностью 95% составляет 2%, 0.05%, 30 мК, и 0.02%, соответственно.

В данном методе, тепло, генерированное во внутреннем цилиндре распространяется радиально через узкий, заполненный исследуемым раствором зазор к коаксиальному внешнему цилиндру-получателю тепла.

Теплопроводность исследуемой жидкости при заданной температуре и давлении рассчитывалась по соотношению

(рабочее уравнение метода):

$$\lambda = \frac{Q \ln(d_2 / d_1)}{2\pi l \Delta T}, \quad (1)$$

где $Q = Q_{meas} - Q_{los}$ - количество тепла, проходящее через слой образца между цилиндрами путем передачи тепла;

Q_{meas} - количество тепла, выделяемое калориметрическим микронагревателем; Q_{los} - количество тепла, потерянное через концы измерительной ячейки (за счет краевых эффектов); d_1 - внешний диаметр внутреннего цилиндра; d_2 - внутренний диаметр внешнего цилиндра; l - длина измерительной части цилиндра; ΔT - разность температур между внутренним и внешним цилиндрами (вдоль слоя раствора).

После учета всех поправок рабочее уравнение может быть записано как в уравнении (2):

$$\lambda = A \cdot \frac{Q_{meas} - Q_{los}}{\Delta T_{meas} - \Delta T_{corr}}, \quad (2)$$

где $A = \ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right) / 2\pi l$ - геометрическая постоянная установки,

которая определяется через геометрические характеристики измерительной ячейки. Значения постоянной измерительной ячейки, определенные через ее геометрические характеристики и калибровочным путем по воде при температуре 293.15 - 750.15 К, при давлениях 0.101 и 60 МПа.

Экспериментально исследованы теплопроводности системы $H_2O + Sr(NO_3)_2$, $H_2O + LiNO_3$, $H_2O + Na_2CO_3$, $H_2O + K_2CO_3$, $H_2O + CaCl_2$, $H_2O + NaBr$, $H_2O + KBr$ и тройных систем $H_2O + NaBr + KBr$, в широком диапазоне изменения параметров состояния. Экспериментальная установка схематически показана на рис. 1.

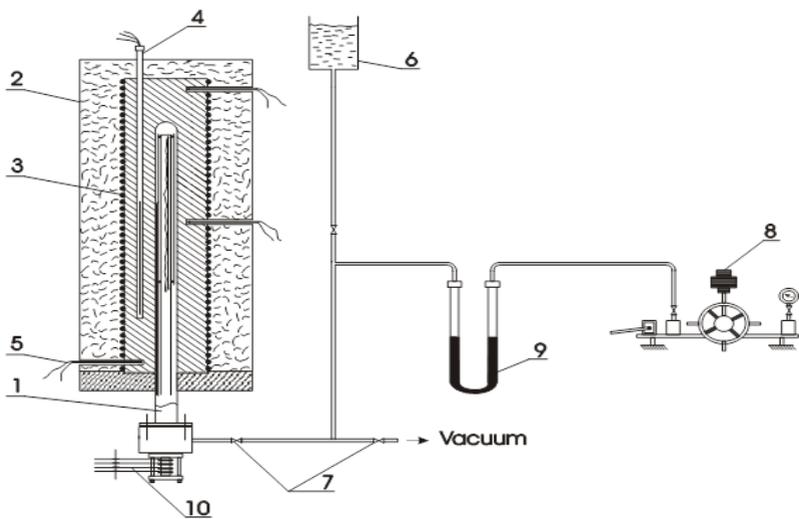


Рисунок 1. Схематическое изображение экспериментальной установки для измерения теплопроводности водных растворов солей при высоких температурах и давлениях, используя метод коаксиальных цилиндров. 1- автоклав высокого давления ; 2-термостат; 3-нагреватель; 4-ПТС; 5-термопара; 6-система заполнения ; 7-набор вентилей; 8-грузопоршневой манометр (MP-600); 9-U-образная капиллярная трубка (разделитель); 10-электрические провода.

Очень трудно реализовать однородность распределение температуры вдоль длины внутреннего цилиндра, когда отношение $l/d_2 > 15$. Если же $l/d_2 < 10$, то влияние краевых эффектов становится существенным. Графо-аналитическая обработка данных о коэффициенте теплопроводности растворов выявила закономерности температурной, барической и концентрационных зависимостей, которые можно представить уравнения в виде (λ, P, T, m) для бинарных водных растворов и тройных систем были представлены уравнением (3):

$$\lambda = \sum_{i=0}^1 \sum_{j=0}^1 \sum_{k=0}^2 a_{ijk} m^i P^j t^k \quad (3)$$

где λ - теплопроводности раствора и t -температура в °C; P -давление в МПа. Среднее абсолютное отклонение AAD

экспериментальных и расчетных значений теплопроводности составляет в пределах от 0.5 до 0.7 %. Полученное уравнение (3) справедливо для исследованных растворов в диапазоне температур от 290.15 до 595.15 К, давлениях до 40 МПа, и концентраций до 4 моль·кг⁻¹.

Подробно исследованы температурная, барическая и концентрационная зависимости теплопроводности (рисунки 2-4). Измерения теплопроводности водных растворов Sr(NO₃)₂ были проведены вдоль 5 изобар (0.1, 10, 20, 30, 40) МПа в интервале температур от 294.11 до 591.06 К, для пяти концентраций, (0.249, 0.525, 1.181, 2.025, 3.150) моль·кг⁻¹. Для водных растворов LiNO₃ измерения были проведены по четырем изобарам (0.1, 10, 20, 30) МПа для четырех концентраций (1.0, 1.7, 2.8, 3.9) моль·кг⁻¹ в интервале температур от 293.15 до 573.15 К. Статистика отклонений между экспериментальными и рассчитанными значениями теплопроводности из уравнения (3) для H₂O+Sr(NO₃)₂ приведена на рис. 5 для каждой измеренной концентрации. Получены новые экспериментальные данные о теплопроводности водных растворов CaCl₂ для концентраций (5, 10, 15, и 20 масс%) в интервале температур от (293 до 573) К и при давлениях до 40 МПа. Исследованы температурная, барическая и концентрационная зависимости теплопроводности водных растворов CaCl₂. Температурный максимум теплопроводности вблизи 423 К был обнаружен для каждой измеренной изобары-изоплета. Также максимум теплопроводности водных растворов CaCl₂ был обнаружен при низких концентрациях (разбавленного раствора) около концентрации 5 масс% для высоких температур.

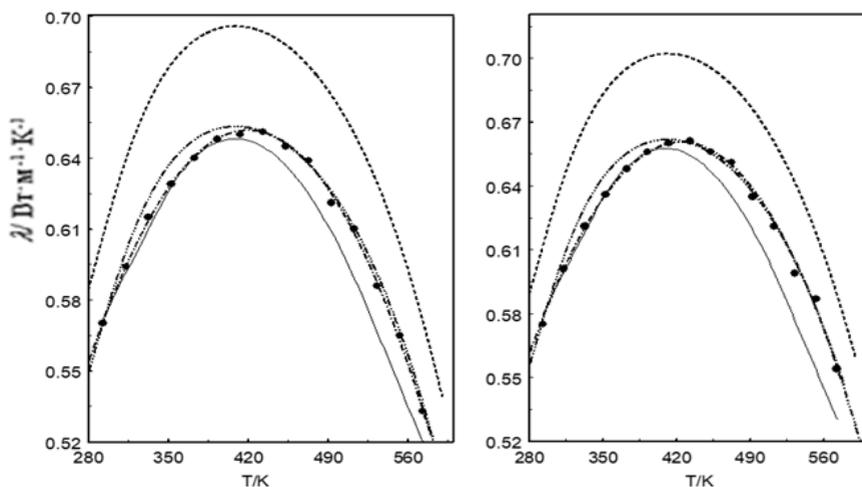


Рисунок 2. Измеренные значения теплопроводности $\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$ растворов в зависимости от температуры для различных давлений и концентраций вместе с данными для чистой воды, рассчитанными из IAPWS уравнения и данными других авторов из литературы для чистой воды.

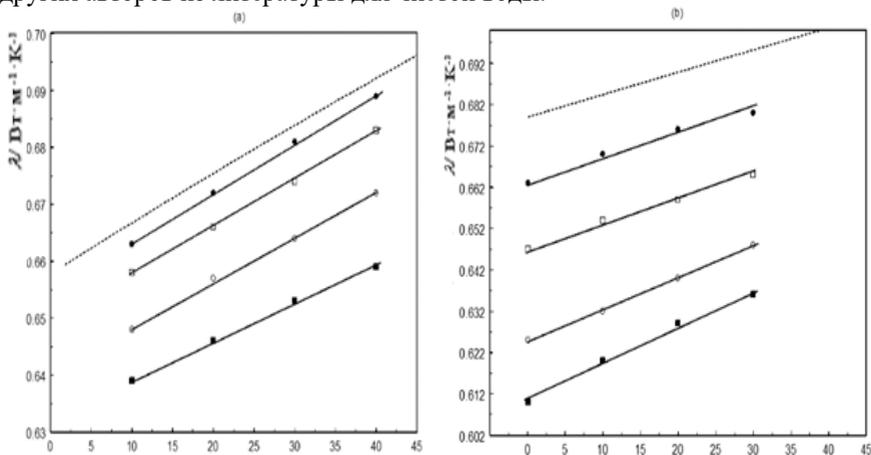


Рисунок 3. Измеренные значения теплопроводности *a)* $\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и *b)* $\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$ растворов в зависимости от давления для различных температур и концентраций вместе с данными для чистой воды, рассчитанными из IAPWS уравнения. (а) $\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $T=479.55 \text{ K}$: ●, $0.249 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; □, $0.525 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; ○, $1.181 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; ■, $2.015 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; (б) $\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$; $T=373.15 \text{ K}$: ●, $1.0 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; □, $1.7 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; ○, $2.8 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; ■, $3.9 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; —, расчет из уравнения (2), ---, расчет из IAPWS уравнения для чистой воды.

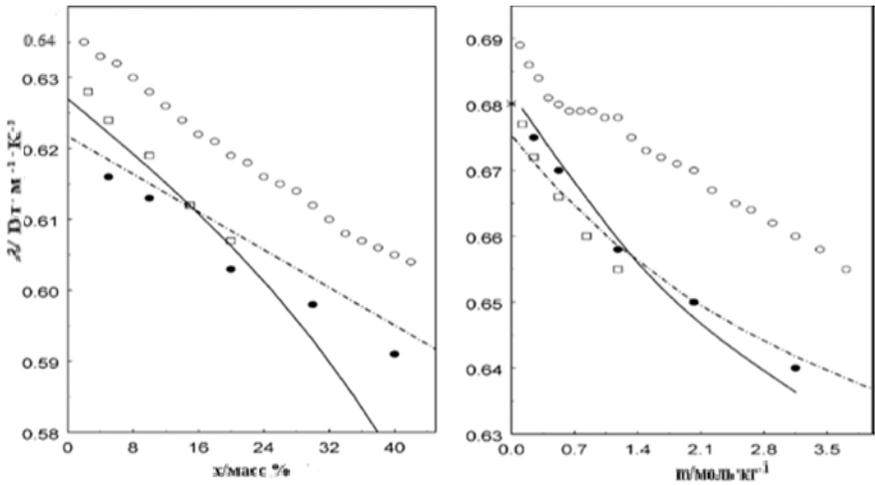


Рисунок 4. Измеренные значения теплопроводности водного раствора $\text{H}_2\text{O}+\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в зависимости от концентрации вдоль двух выбранных изотерм 353.15 К (слева) и 473.15 (справа) для давлений (20 и 40) МПа. ●, данная работа; □, Abdulagatov и Magomedov, ○, Aseyev; —, расчет из уравнения (3).

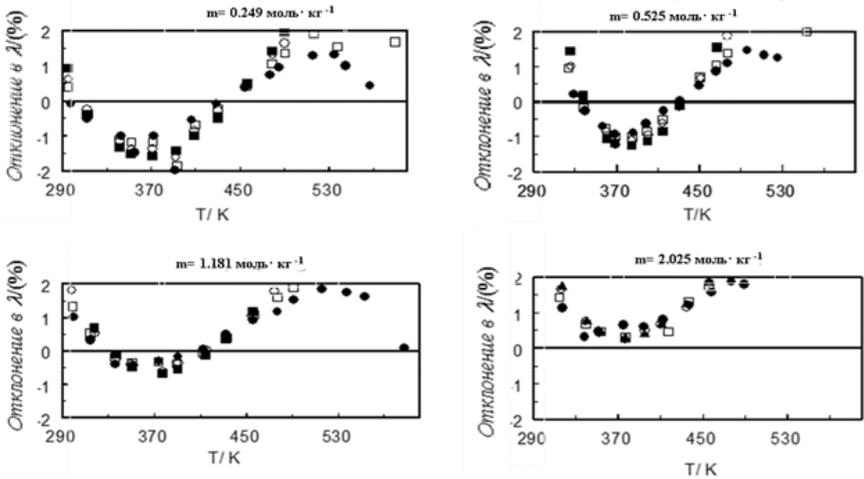


Рисунок 5. Относительное отклонение $\delta\lambda=100(\lambda_{\text{экс}}-\lambda_{\text{рас}})/\lambda_{\text{рас}}$, измеренных и рассчитанных из уравнения (1) значений теплопроводности водного раствора $\text{H}_2\text{O}+\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в зависимости от температуры при различных давлениях. ●, 10 МПа; □, 20 МПа; ○, 30 МПа; ■, 40 МПа.

Концентрационная зависимость приведенной теплопроводности водных растворов представлена в виде уравнения (4). Поведение концентрационной зависимости теплопроводности водных растворов существенно зависит от природы ионов растворяемых веществ:

$$\lambda_r = 1 + A_\lambda \sqrt{m} + B_\lambda m + B_\lambda m^{3/2}, \quad (4)$$

где $\lambda_r = \lambda_{sol} / \lambda_{H_2O}$, приведенная теплопроводность водных растворов, значения A_λ и B_λ коэффициентов для растворов электролитов очень полезный инструмент для исследования структурных взаимодействий (ион-ион, ион-растворитель, и растворитель - растворитель) в растворе. Значение параметра коэффициента зависит от дальнедействующих Кулоновских сил взаимодействия между ионами. Коэффициент, при заданной концентрации, может быть интерпретирован в терминах специальных взаимодействий вкладов разного рода эффектов, влияющих на транспортные свойства электролитов, таких как Кулоновские взаимодействия, влияния размеров и форм ионов или так называемый Эйнштейновский эффект, расстановка или ориентация полярных молекул в усредненном поле других молекул, искажение структуры растворителя. Эти эффекты управляют поведением транспортных свойств водных растворов электролитов.

В данной работе разработана модель для описания комбинированного эффекта температуры, давления и концентрации на поведения приведенной теплопроводности водных растворов CaCl₂ на основе соотношения (5):

$$\lambda_r(T, P, x) = 1 + \Phi_0(T, P)x^{1/2} + \Phi_1(T, P)x + \Phi_2(T, P)x^{3/2} \quad (5)$$

где $\lambda_r(T, P, x) = \lambda_{sol}(T, P, x) / \lambda_{H_2O}(T, P)$, x - концентрация в масс%, T - температура в К, P - давление в МПа, $\Phi_0(T, P)$, $\Phi_1(T, P)$ и $\Phi_2(T, P)$ эмпирические функции, в общем, от давления и температуры (T и P). Эти функции отвечают за изменения формы

концентрационного поведения теплопроводности раствора, $\lambda_{sol}(T, P, x)$ с изменением T и P . Приведенная теплопроводность λ_r , водного раствора CaCl_2 почти линейная функция давления. Следовательно, барическое поведение теплопроводности водных растворов CaCl_2 полностью определяется барической зависимостью $\lambda_{H_2O}(T, P)$ для чистой воды. В общем, функциональная форма $\lambda_r(T, P, x)$ должна удовлетворять конечным условиям ($x=0, \lambda_r(T, P, x=0)=1$) теплопроводность чистой воды (IAPWS), т.е., при $x \rightarrow 0$, из уравнения (5) автоматически получаем теплопроводность чистой воды $\lambda_{H_2O}(T, P)$. Так что, структура концентрационной зависимости $\lambda_r(T, P, x)$ уравнения (5) выбрана правильно. Мы проверили различные функциональные формы для $\Phi_i(T, P)$ в уравнении (5). К сожалению, нет теорий, которые в явном виде могут правильно предсказать функциональную зависимость $\Phi_i(T, P)$ от температуры и давления. Явный вид этих функций $\Phi_i(T, P)$ в модели уравнении (5) был определен, используя эмпирические функции, восстанавливающие программы “Eureqa”. Наилучшее (оптимальное) описание наших экспериментальных данных о теплопроводности водных растворов CaCl_2 было достигнуто для функций:

$$\Phi_0(T, P) = a_1 T_r \quad (6)$$

$$\Phi_1(T, P) = a_2 T_r^2 \quad (7)$$

$$\Phi_2(T, P) = a_3 + a_4 T_r^2 \quad (8)$$

где $T_r = T/1000$, T - в К; x - в масс%; P - в МПа. Полученные значения параметров функций (6,7,8) a_i равны:

$$a_1 = -0.941773 \times 10^{-2}; a_2 = 0.113933 \times 10^{-1}; a_3 = -0.35569 \times 10^{-3};$$

$$a_4 = -0.137671 \times 10^{-2}.$$

Зависимость приведенной теплопроводности λ_r от давления очень слабая (λ_r слабо меняется с давлением P). Поэтому, в первом приближении функции $\phi_i(T, P)$ в модели уравнение (4) могут быть рассмотрены как функции температуры только без потери при этом точность описания самих экспериментальных данных (AAD=0.23%).

Разработанная корреляционная модель для теплопроводности исследованных водных растворов справедлива в температурном интервале от (293 до 573) К, для давлений до 40 МПа, и при концентрациях от 0 до 20 масс%, хотя разумная экстраполяция экспериментальных значений теплопроводности вне данного интервала температур и давлений возможна. Среднее абсолютное отклонение между измеренными и рассчитанными значениями теплопроводности составляет 0.21%.

Измерения теплопроводность четырех водных растворов NaBr (10, 20, 30, и 38) масс%, трех водных растворов KBr (10, 20, и 30) масс%, и трех водных растворов тройной системы H₂O + NaBr + KBr (10% NaBr + 5% KBr, 10% NaBr + 10% KBr и 10% NaBr + 20% KBr) были проведены по двум изобарам (10 и 40) МПа и вблизи линии насыщения (0.101 - 2 МПа). Температурный интервал охватывает область от (294 до 577) К. Для чистой воды этот максимум теплопроводности достигается при температурах между 409 - 421 К, когда давление меняется между 20 - 60 МПа. Добавление соли чуть-чуть сдвигает положение температуры, при котором достигается максимум теплопроводности в сторону высоких температур. Экспериментально обнаружили максимумы теплопроводности каждой изобары-изоплета, $\lambda - T$ зависимости, при температурах 400- 427 К для H₂O + NaBr и между 403-410 К для H₂O + KBr в зависимости от давления и концентрации раствора, подобно поведению теплопроводности для чистой воды. Найдена связь положения максимумов

теплопроводности (значения температур, при которых производная $(\partial\lambda/\partial T)_{P,\omega} = 0$) с давлением и концентрацией раствора. Выборочные результаты измерений приведены на рисунке 6 в $\lambda - T$ проекциях.

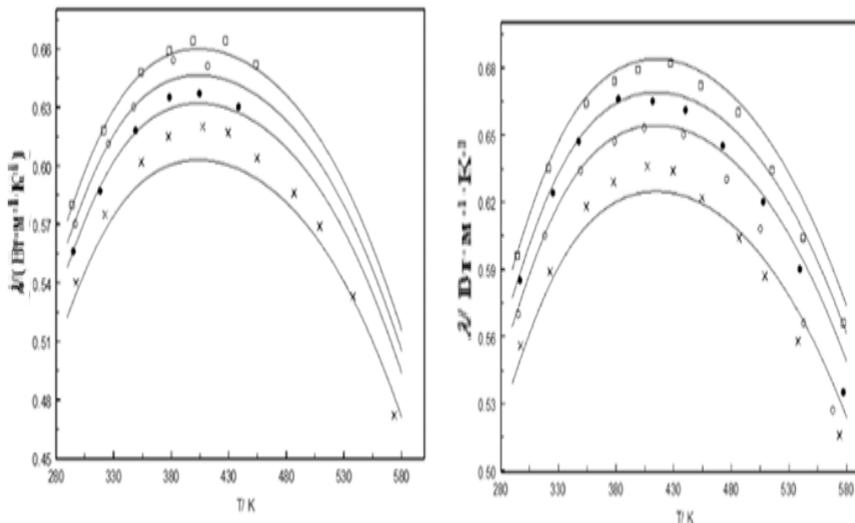


Рисунок 6. Измеренные значения теплопроводности тройных водных растворов $\text{H}_2\text{O}+\text{NaBr}+\text{KBr}$ как функция температуры для различных составов KBr вместе с данными для бинарных растворов $\text{H}_2\text{O}+\text{NaBr}$ и $\text{H}_2\text{O}+\text{KBr}$ (а) $P=0.1-2$ МПа: \square , $\text{H}_2\text{O}+10\%\text{NaBr}+0\%\text{KBr}$; \bullet , $\text{H}_2\text{O}+10\%\text{NaBr}+5\%\text{KBr}$; \circ , $\text{H}_2\text{O}+10\%\text{NaBr}+10\%\text{KBr}$; \times , $\text{H}_2\text{O}+10\%\text{NaBr}+20\%\text{KBr}$. (б) $P=40$ МПа: \square , $\text{H}_2\text{O}+10\%\text{NaBr}+0\%\text{KBr}$; \bullet , $\text{H}_2\text{O}+10\%\text{NaBr}+5\%\text{KBr}$; \circ , $\text{H}_2\text{O}+10\%\text{NaBr}+10\%\text{KBr}$; \times , $\text{H}_2\text{O}+10\%\text{NaBr}+20\%\text{KBr}$. —, Aseyev.

Измерения теплопроводности для водного раствора Na_2CO_3 проводились по трем изобарам (0,1, 10 и 30) МПа между (294,11 и 627,06) К и молярностью (0,4966, 1,0483 и 1,6650) моль \cdot кг^{-1} . Теплопроводность возрастает почти линейно по мере увеличения давления в области температур до 627,15 К и при давлениях до 30 МПа. Теплопроводность раствора монотонно уменьшается с увеличением концентрации.

Были получены новые данные по теплопроводности для 5 водных растворов $\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3$ (5, 10, 15, 20, 25) масс% при давлении вблизи линии насыщения 0-1МПа. Эти данные были

линейно экстраполированы к давлению насыщения. Измерения были проведены в интервале температур 293-573 К.

Настоящие исследования значительно расширяют имеющую базу данных НИСТ США по теплопроводности этих вышеупомянутых систем.

Существующие теоретические результаты, описывающие концентрационную зависимость от транспортных свойств, таких как вязкость и электропроводность ионических растворов, приведенные в работах Falkenhagen-Onsager-Fuoss¹, Onsager and Fuoss², Debye-Hückel-Onsager³, Debye – Hückel⁴ могут определить концентрационную зависимость относительных свойств в бесконечном растворе ($c \rightarrow 0$). Эти теории правильно объясняют концентрационные зависимости транспортных свойств в пределе очень низких концентраций (разбавленные растворы $c < 0,05$ моль⁻¹), но не очень практичны, из-за их лимитированного концентрационного диапазона. Данные для различных значений приведенной теплопроводности A_λ и B_λ , рассчитанных уравнением (4) для каждого измерения, в зависимости от температуры, предложенных на рис. 7, где видно, что при низких температурах (ниже 340 К), значение параметра B_λ всегда отрицательны. Поведение концентрационной зависимости теплопроводности тягучих растворов зависит от ионов раствора. Рисунок 7 демонстрирует влияние различных анионов на данные и температурную зависимость теплопроводностей водных растворов солей. Значения коэффициентов используется как инструмент для описания и

¹ Н. Falkenhagen, М. Dole. Die innere reibung von elektrolytischen losungen und ihre deutung nach der debyeschen theorie // –Berlin: Z. Phys., -1929. №30, -p.611

² L. Onsager, R. Fuoss. Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance, and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes // -Washington: J. Phys. Chem., -1932. №36, -p. 2689-2778

³ L. Onsager. The theory of electrolytes // - Berlin: Z. Phys., 1926. № 27, -p. 388-392

⁴ P. Debye, H. Hückel. Bemerkungen zu einem satze über die kataphoretische wanderungsgeschwindigkeit suspendierter teilchen // - Berlin: Z. Phys., - 1924. № 25, -p. 49-52.

строительства структуры ион-ион, ион-раствор, раствор-раствор.

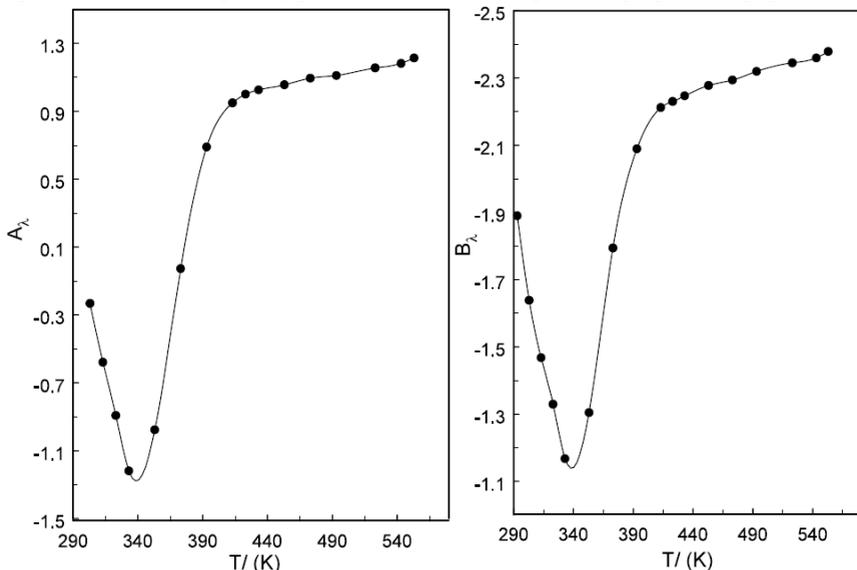


Рисунок 7. Значения коэффициентов A_λ (левый) и B_λ (правый) для $H_2O+K_2CO_3$ в зависимости от температуры.

Во второй главе приведен обзор литературных работ по исследованию объемных свойств (PVT данные) водных растворов искусственных многокомпонентных смесей, проведенный на базе TRC/NIST Базе Данных (США). Число публикаций, где приводятся измерения плотности (PVT данные) и других объемных свойств водных растворов спиртов под давлением и при высоких температурах, очень ограничен. Спирт является стандартным представителем ассоциированных жидкостей. Молекулы спирта сильно влияют на структуру воды, что приводит к аномалии многих термодинамических и транспортных свойств водных растворов спиртов. Молекулы спирта перестраивают структуру воды в смеси. Исследование избыточных, кажущихся и парциальных молярных объемов водных растворов важны для проверки и изучения природы межмолекулярных (структурных) взаимодействий растворитель - растворяемое вещество, растворитель - растворитель,

растворяемое вещество – растворяемое вещество.

Экспериментальные (P, V_m, T, x) данные для водно-спиртовых растворов бинарных и тройных систем $H_2O+C_2H_5OH$, $H_2O+C_2H_5OH+LiNO_3$, $H_2O+C_3H_7OH+KNO_3$, $H_2O+C_3H_7OH+Li_2SO_4$ были получены методом пьезометра постоянного объема, помещенного в жидкостной термостат. Термостат с высокой точностью (± 0.02 К) контролирует постоянство температуры. Погрешность измерений плотности, давления, температуры, и концентрации при 95% конфиденциальном уровне и $k = 2$ равны 0.06%, 0.05%, 15 мК, и 0.015%, соответственно. Полное описание и принцип работы экспериментальной установки дается в работе.

Экспериментально и теоретически исследована плотность, (PVTx) свойства и другие объемные свойства (избыточные, кажущиеся и парциальные молярные объемы), полученные из PVTx измерений для бинарных $H_2O+C_2H_5OH$ и тройных $H_2O+C_2H_5OH+LiNO_3$ смесей, для четырех составов 0.0168, 0.0368, 0.0855, и 0.1166 молярные доли этанола в интервале температур от 298 К до 448 К и давлений до 40 МПа, используя пьезометр постоянного объема. Для тройной системы $H_2O+C_2H_5OH +LiNO_3$ измерения проводились в одном и том же интервале температур и давлений для 12 концентраций.

Концентрационная зависимости тройной смеси вода+этанол+ $LiNO_3$ приведены на рисунок 8, 9 вместе с значениями для бинарной смеси вода+этанол. Эти рисунки демонстрируют то, как добавление электролита $LiNO_3$ влияет на поведение плотности бинарной системы смеси вода+этанол. Добавление этанола уменьшает плотность тройной системы, в то время как добавление $LiNO_3$ увеличивает. Избыточные (V_m^E), кажущиеся (V_Φ), и парциальные (\bar{V}_2^∞) молярный объемы были рассчитаны на основе измеренных значений плотностей для бинарной вода+этанол смеси и чистых компонентов (вода и этанол). Концентрационная зависимость кажущегося (V_Φ)

молярного объема была экстраполирована к нулю ($x \rightarrow 0$) для расчета парциальных молярных объемов этанола при бесконечном разбавлении (\bar{V}_2^∞).

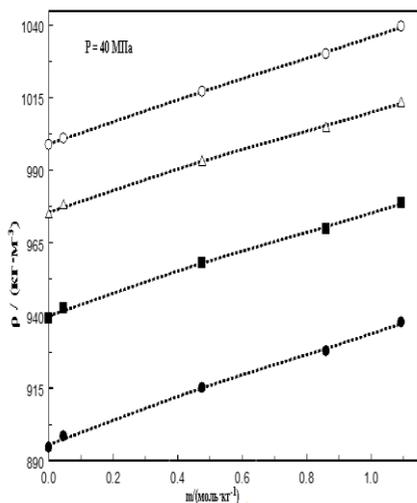


Рисунок 8. Измеренные значения плотности тройной системы вода+этанол+LiNO₃ в зависимости от концентрации (молярности LiNO₃) для выбранной изобары 40 МПа и различных изотерм и при фиксированной концентрации этанола (9.32 масс%). ● - 448.15 К; ■ - 398.15 К; △ - 348.15 К; ○ - 298.15 К;

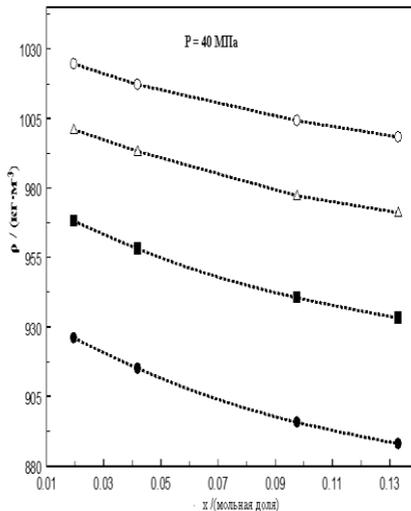


Рисунок 9. Измеренные значения плотности тройной системы вода+этанол+LiNO₃ как функция концентрации (молярные доли этанола) для выбранной изобары 40 МПа и различных изотерм и при фиксированной концентрации LiNO₃ (0.4387 моль·кг⁻¹). ●, 448.15 К; ■, 398.15 К; △, 348.15 К; ○, 298.15 К;

Были исследованы температурная, барическая и концентрационная зависимости плотности и на этой основе рассчитаны объемные свойства ($V_m^E, V_\Phi, \bar{V}_2^\infty$) исследуемых растворов. Все измеренные и рассчитанные ($V_m^E, V_\Phi, \bar{V}_2^\infty$) свойства были подробно сравнены с имеющимися в литературе

данными для бинарной системы вода + этанол, с целью показать точность измеренных и рассчитанных данных и, оценить достоверность наших и опубликованных данных. Выявлено, что избыточный молярный объем бинарной системы вода + этанол очень маленький и отрицательный для всех исследованных областей концентраций, температур и давлений. Мы также выявили, что избыточный молярный объем бинарной системы вода + этанол имеет минимум при концентрации 0.4 молярные доли этанола. Был выявлен минимум кажущего молярного объема V_ϕ вблизи концентрации 2 мол·кг⁻¹ (разбавленная смесь).

Новые данные о плотности тройной системы вода+1-пропанол+KNO₃ были экспериментально получены при температурах от (298 до 448) К и давлениях до 40 мПа для шести концентраций, а именно: KNO₃ (0.261 моль·кг⁻¹ H₂O)-C₃H₇OH (5 масс%); KNO₃ (0.261 моль·кг⁻¹ H₂O) – C₃H₇OH (20 масс%); KNO₃ (0.261 моль·кг⁻¹ H₂O) – C₃H₇OH (15 масс%); KNO₃ (0.435 моль·кг⁻¹ H₂O) – C₃H₇OH (15 масс%); KNO₃ (1.130 моль·кг⁻¹ H₂O)- C₃H₇OH (15 масс%); KNO₃ (0.261 моль·кг⁻¹ H₂O) – C₃H₇OH (25 масс%). Измеренные значения плотности тройной системы вода+1-пропанол+KNO₃ были использованы для расчета парциальных молярных объемов электролита (KNO₃) и спирта (1-пропанол) при бесконечном разбавлении как функцию температуры, давления и концентрации компонентов. Максимум парциального молярного объема был обнаружен при температуре около 323 К при низких (разбавленных) концентрациях электролита и значительно смещается в сторону высоких температур (до 373 К) при высоких концентрациях электролита 1.13 моль·кг⁻¹. Влияние давления на парциальный молярный объем электролита \bar{V}_2^0 очень слабое при низких температурах 350 К, а при высоких температурах наклон $\bar{V}_2^0 - p$ изотерм резко меняется.

При присутствии спирта в бинарной системе вода +KNO₃ при одних и тех же T и P условиях парциальный молярный объем электролита (KNO₃) увеличивается по сравнению со значением в

смеси вода+KNO₃ свободной от спирта (при отсутствии спирта). Добавление 15 масс% спирта (1-пропанол) в бинарную смесь вода+KNO₃ на 7.5% увеличивает парциальный молярный объем электролита (KNO₃). Коэффициенты термического расширения $(\partial \bar{V}_2 / \partial T)_{PTx}$ парциального молярного объема электролита (KNO₃) были рассчитаны на основе измерений молярного объема тройной смеси.

Получены новые данные о объемных свойствах (вязкость, PVT свойства) для сложных тройных жидких смесей вода + 1-пропанол + Li₂SO₄ для девяти составов (четыре состава 0.0155, 0.0254, 0.0322 и 0.0502 молярной доли 1-пропанола и четыре состава соли 0.0062, 0.0124, 0.0199 и 0.0274), в температурном диапазоне от (303 до 448) К и при давлениях до 40 МПа, используя метод пьезометра постоянного объема. Парциальные молярные объемы соли (Li₂SO₄) \bar{V}_2 и спирта (1-пропанол) \bar{V}_1 были рассчитаны на основе измеренных значений плотности тройной смеси вода + 1-пропанол + Li₂SO₄ в зависимости от температуры, давления и концентраций обоих растворенных веществ. Максимум парциального молярного объема соли \bar{V}_2 был обнаружен в низкотемпературном диапазоне температур (около комнатной температуры). Влияние давления на положения температурного максимума соли \bar{V}_2 незначительное. Концентрационные зависимости полученных парциальных молярных объемов соли и спирта были экстраполированы к нулевой концентрации ($x_1 = 0$ и $x_2 = 0$), чтобы получить парциальные молярные объемы при бесконечном разбавлении соли (\bar{V}_1^0 и \bar{V}_2^0). Подробно исследованы зависимости плотности и полученных парциальных молярных объемов тройной смеси от температуры, давления и концентрации. Парциальные молярные объемы соли при бесконечном разбавлении \bar{V}_2^0 мало зависят от температуры в области низких температур (ниже 350 К) и быстро снижаются при

высоких температурах (выше 350 К). Зависимость \bar{V}_2^0 от давления очень слабая при низких температурах 350 К, в то время как при высоких температурах угловой коэффициент изотерм $\bar{V}_2^0 - P$ значительно изменяется. В присутствии спирта в бинарном растворе вода + Li_2SO_4 при тех же условиях T и P парциальный молярный объем соли (Li_2SO_4) увеличивается по сравнению со значениями для безводных бинарных растворов вода + Li_2SO_4 . Рассчитаны значения парциальных молярных объемов спирта \bar{V}_1^{00} и соли \bar{V}_2^{00} , в тройной смеси, при бесконечном разбавлении ($x_1 = x_2 = 0$) обоих растворенных веществ (соли и спирта одновременно). Обнаружен очень ярко выраженный температурный максимум \bar{V}_2^{00} (особенно при высоких давлениях) около 325 К, в то время как \bar{V}_1^{00} монотонно увеличивается с температурой. Также мы обнаружили, что зависимость $\bar{V}_1 - x_2$ для всех измеренных изотерм проявляют минимум при концентрациях около $x_2 = 0.017$ молярной доли соли. Положение концентрационного минимума \bar{V}_1 слегка смещается в область высоких концентраций при повышении температуры. Кажущийся молярный объем соли \bar{V}_2 является линейной функцией от x_2 с почти одинаковыми угловыми коэффициентами для всех измеренных изотерм. Полученные значения \bar{V}_1^0 и \bar{V}_2^0 представлены в таблице 1 при $P = 5$ МПа. Рассчитаны парциальные молярные объемы 1-пропанола (\bar{V}_1^0) и Li_2SO_4 (\bar{V}_2^0) при бесконечном разбавлении обоими растворенными веществами (спиртом и солью) ($x_1 \rightarrow 0$ и $x_2 \rightarrow 0$, одновременно) в зависимости от температуры для трех выбранных изобаров 5, 20 и 40 МПа на рисунке 10.

Таблица 1.

Рассчитанные значения парциальных молярных объемов ($\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1}$)

1-пропанол (\bar{V}_1^0) и Li_2SO_4 (\bar{V}_2^0), при бесконечном разбавлении $x_1 \rightarrow 0$, для различных концентраций соли в тройной системе вода+1-пропанол+ Li_2SO_4 в зависимости от температуры и давления.

$$u(p)=0.025\%; u(\rho)=0.03\%; u(T)=0.02 \text{ К}; u(x)=5 \times 10^{-5};$$

$$u(\bar{V}_2^0)=0.2\% - 0.3\%.$$

P=5 МПа ($x_2=0.00623$ м.д.)			P=5 МПа ($x_2=0.0124$ м.д.)	P=5 МПа ($x_2=0.0274$ м.д.)	P=5 МПа ($x_2=0.0199$ м.д.)
T, К	\bar{V}_1^0	\bar{V}_2^0	\bar{V}_1^0	\bar{V}_1^0	\bar{V}_1^0
303.15	67.29	22.77	65.29	68.51	65.48
323.15	69.09	22.49	66.87	69.40	66.73
348.15	71.22	20.70	68.85	70.84	68.47
373.15	73.49	17.95	70.99	72.57	70.42
398.15	75.98	14.70	73.32	74.40	72.52
423.15	78.85	11.09	75.86	76.33	74.71
448.15	82.10	6.760	78.69	78.43	77.13

Парциальные молярные объемы спирта (1-пропанол, \bar{V}_1^0) и соли (Li_2SO_4 , \bar{V}_2^0) при бесконечном разбавлении соли ($x_2 \rightarrow 0$) в тройных смесях воды+1-пропанол+ Li_2SO_4 в зависимости от температуры для выбранной изобары 5 МПа для четырех фиксированных концентраций спирта (0.01553, 0.02541, 0.03224, 0.05024) показаны на рисунке 11. Мы обнаружили максимум температуры \bar{V}_2^{00} (особенно при высоких давлениях) около 325 К, как и для бинарных растворов вода + соль, \bar{V}_1^0 монотонно увеличивается с ростом температуры. Влияние давления на значения \bar{V}_1^0 , полученные из данных измерений, для тройной смеси показано на рисунке 12. Полученные значения \bar{V}_2^{00} слегка увеличиваются с давлением (почти линейно, особенно при

низких температурах). Влияние давления на \bar{V}_1^{00} очень мало.

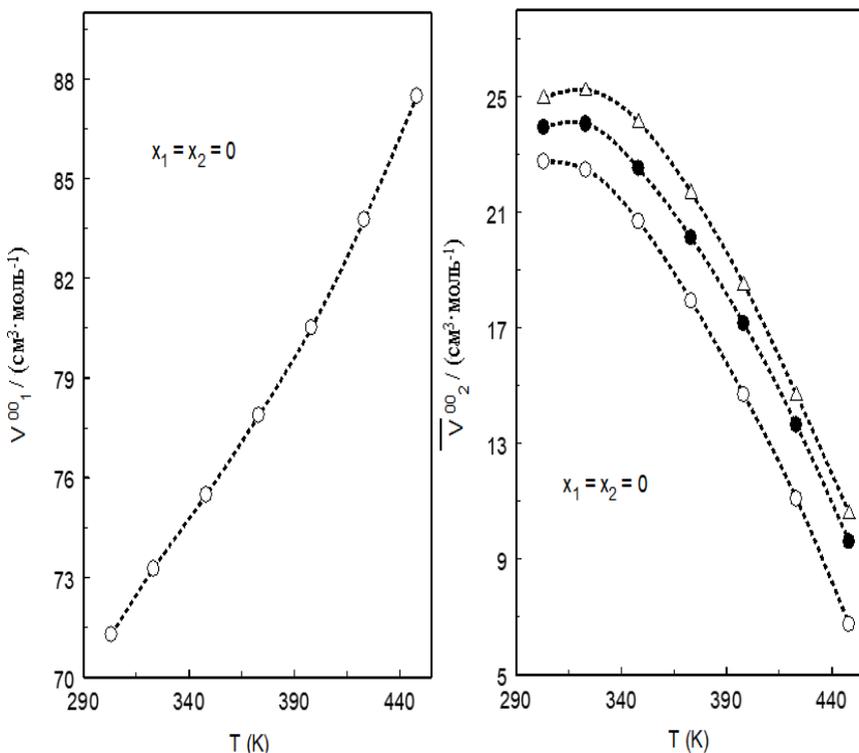


Рисунок 10. Значения парциальных молярных объемов спирта (1-пропанол, \bar{V}_1^{00}) и соли (Li_2SO_4 , \bar{V}_2^{00}) при бесконечном разбавлении обеих

растворяемых веществ (спирта $x_1 \rightarrow 0$ и соли $x_2 \rightarrow 0$), рассчитанные из экспериментальных значений молярных объемов тройной системы вода+1-пропанол + Li_2SO_4 в зависимости от температуры для фиксированных изобар. Слева: \circ , 5 МПа; Справа: \circ , 5 МПа; \bullet , 20 МПа; и \triangle , 40 МПа.

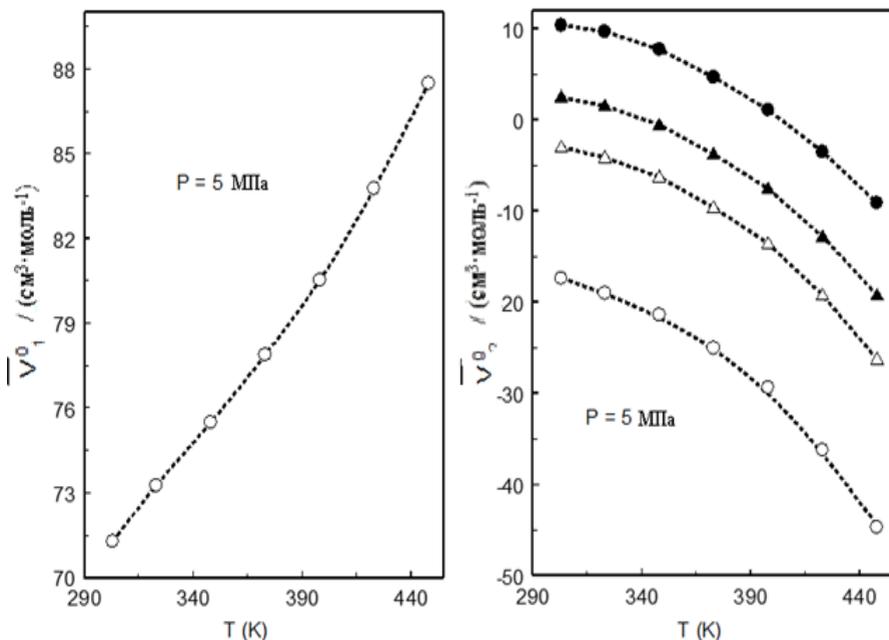


Рисунок 11. Значения парциальных молярных объемов спирта (1-пропанол) (\bar{V}_1) и соли (\bar{V}_2) при бесконечном разбавлении соли ($x_2 \rightarrow 0$), рассчитанные из экспериментальных значений молярных объемов тройной системы вода+1-пропанол + Li_2SO_4 в зависимости от температуры для постоянной концентрации спирта 1-пропанол фиксированной изобары 5 МПа.
 ●, $x_1 = 0.0155$; ○, $x_1 = 0.0502$; ▲, $x_1 = 0.0254$; △, $x_1 = 0.0322$.

Температурный коэффициент парциальных молярных объемов (парциальная молярная расширяемость) $(\partial \bar{V}_i / \partial T)_{P, x_j}$, является чувствительной мерой структурного взаимодействия растворенных веществ с водой и, может быть хорошим инструментом для фундаментальных исследований структурных и термодинамических свойств сложных растворов.

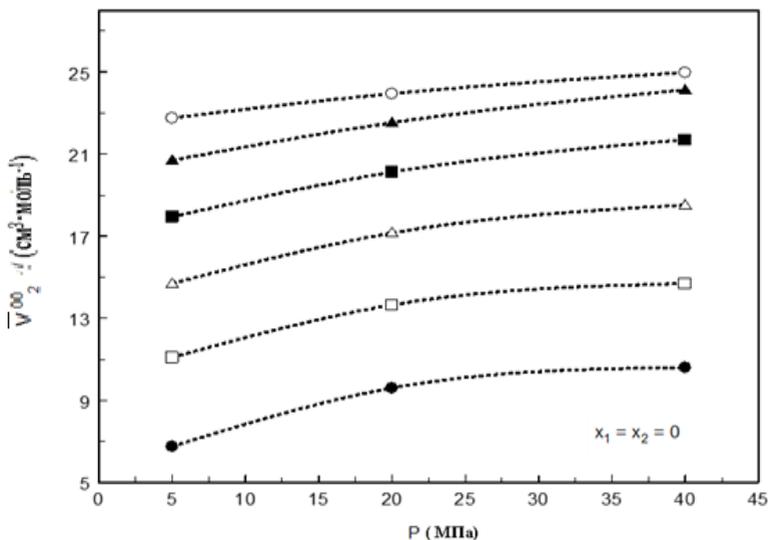


Рисунок 12. Значения парциальных молярных объемов соли (Li_2SO_4) (\bar{V}_2^{00}) при бесконечном разбавлении обеих растворяемых компонентов (спирта $x_1 \rightarrow 0$ и соли $x_2 \rightarrow 0$), рассчитанные из экспериментальных значений молярных объемов тройной системы вода+1-пропанол + Li_2SO_4 в зависимости от давления для экспериментальных изотерм. ○, 303 К; ▲, 348 К; ■, 373 К; △, 398 К; □, 423 К; ●, 448 К.

Молярная расширяемость и коэффициента термического расширения связаны с термодинамическими соотношениями с энтропией и теплоемкостью и содержат информацию о структурных изменениях в системе при термическом расширении. Парциальная молярная расширяемость соли $\left(\partial \bar{V}_2^0 / \partial T\right)_{P,x} < 0$, отрицательна и уменьшается с ростом температуры, а спирта $\left(\partial \bar{V}_1^0 / \partial T\right)_{P,x} > 0$ положительна и увеличивается с ростом температуры, т.е. парциальные молярные расширяемости обоих растворенных веществ имеют противоположный знак и противоположное температурное поведение. Те же результаты были обнаружены для тройного раствора вода + 1-

пропанол + KNO_3 . Вторые производные парциальных молярных объемов соли и спирта по температуре (т.е., кривизна) - $(\partial^2 \bar{V}_2^0 / \partial T^2)_{P_x} < 0$, отрицательные величины и растворенное вещество разрушает структуру раствора и $(\partial^2 \bar{V}_1^0 / \partial T^2)_{P_x} > 0$ положительно и растворенное вещество создает структуру раствора. Молярные расширяемости чистой воды $(\partial V_W / \partial T)_P$ и чистого 1-пропанола $(\partial V_m / \partial T)_P$ при тех же T и P положительны и лежат почти на прямой. Вторая температурная производная зависимости молярных объемов чистой воды $(\partial^2 V_W / \partial T^2)_P$, и 1-пропанола $(\partial^2 V_m / \partial T^2)_P$, являются положительными величинами. Таким образом, соль (Li_2SO_4 разрушает (имеет тенденцию к уменьшению структуры воды) структуру прилегающей к ним молекул воды, в то время как молекулы спирта (1-пропанол) в отличие от соли структурируют воду (оказывают слой повышенной структуры). Таким образом, два противоположных конкурирующих эффекта определяют объемные свойства сложной смеси, такой как вода + 1-пропанол + Li_2SO_4 (рисунок 13).

Парциальные молярные объемы при бесконечном разбавлении и его производные по температуре $(\partial \bar{V}_i^0 / \partial T)_{P_x}$ и $(\partial^2 \bar{V}_i^0 / \partial T^2)_{P_x}$, являются мерой изменения структуры смеси, кривизна $(\partial^2 \bar{V}_i^0 / \partial T^2)_{P_x} > 0$ положительна для гидрофобных растворенных веществ (образовывающих структуру) и отрицательна $(\partial^2 \bar{V}_i^0 / \partial T^2)_{P_x} < 0$ для гидрофильного растворённого вещества (разрывающий структуру). Заметим, что значения $(\partial \bar{V}_2^0 / \partial T)_{P_x}$ и $(\partial^2 \bar{V}_2^0 / \partial T^2)_{P_x}$ также отрицательны и уменьшаются с ростом температуры. Предельные значения коэффициента термического расширения парциального молярного объема соли (Li_2SO_4) $(\partial \bar{V}_2 / \partial T)_{P_x}$ и коэффициента объемного расширения

чистой воды (растворителя) $(\partial V_w / \partial T)_P$, имеют противоположные знаки и противоположные температурные поведения.

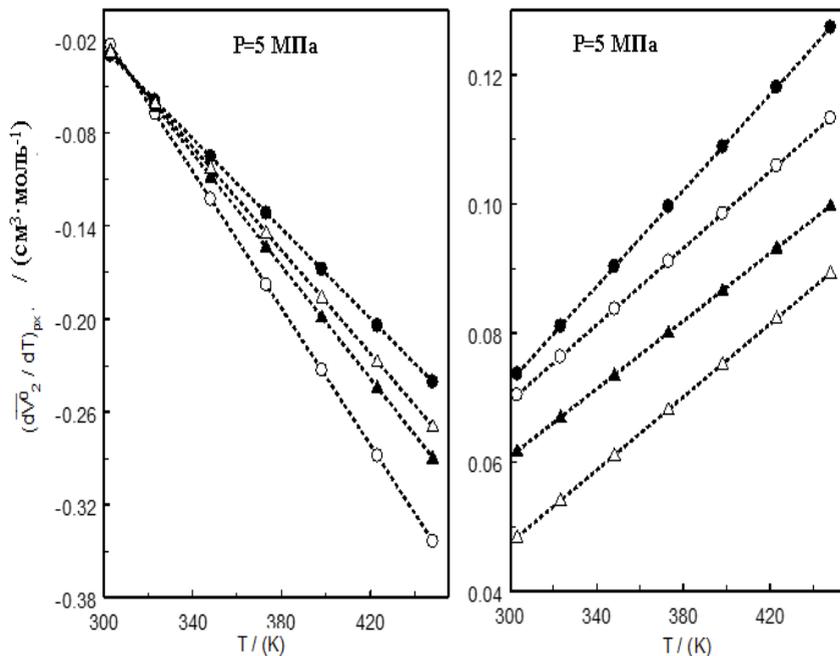


Рисунок 13. Рассчитанные значения коэффициента термического расширения парциальных молярных объемов $(\overline{dV}_2^0 / dT)_{Px}$ соли Li_2SO_4 и $(\overline{dV}_1^0 / dT)_{Px}$ 1-пропанол (справа) при бесконечном разбавлении ($x_2=0$ слева и $x_1=0$ справа) в тройной системе вода+1-пропанол + Li_2SO_4 в зависимости от температуры вдоль изобары 5 МПа и постоянных концентраций соли и спирта. Слева ($x_2=0$): \circ , $x_1=0.0155$; \blacktriangle , $x_1=0.0502$; \bullet , $x_1=0.0254$; \triangle , $x_1=0.0322$. Справа ($x_1=0$): \circ , $x_2=0.00623$; \blacktriangle , $x_2=0.0124$; \bullet , $x_2=0.0274$; \triangle , $x_2=0.0199$.

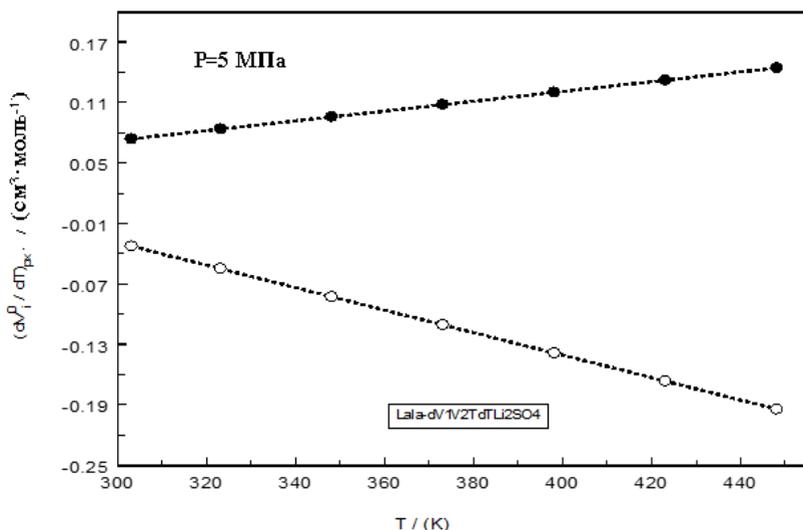


Рисунок 14. Рассчитанные значения коэффициента термического расширения парциальных молярных объемов $\left(\frac{\partial \bar{V}_2^0}{\partial T}\right)_{P_x}$ соли Li_2SO_4 и $\left(\frac{\partial \bar{V}_1^0}{\partial T}\right)_{P_x}$

1-пропанол при бесконечном разбавлении ($x_2=0$ и $x_1 \rightarrow 0$) в тройной системе вода+1-пропанол + Li_2SO_4 в зависимости от температуры вдоль изобары 5 МПа и постоянных концентраций соли и спирта.

○, $x_1=0.0155$ и $x_2=0$; ●, $x_2=0.00623$ и $x_1=0$.

На рисунке 14 приведены коэффициенты термического расширения парциальных молярных объемов $\left(\frac{\partial \bar{V}_2^0}{\partial T}\right)_{P_x}$ и $\left(\frac{\partial \bar{V}_1^0}{\partial T}\right)_{P_x}$ при бесконечном разбавлении $x_2=0$ соли (Li_2SO_4) и $x_1=0$ спирта, 1-пропанола) в тройном растворе вода + 1-пропанол + Li_2SO_4 в зависимости от температуры вдоль выбранной изобары (5 МПа) и при постоянных концентрациях спирта и соли. Коэффициенты термического расширения парциальных молярных объемов обоих растворенных веществ имеют различные знаки и противоположные температурные зависимости.

Значения молярных объемов тройной смеси для каждой изобары-изотермы (постоянных P и T) были отдельно описаны полиномиальными функциями концентраций x_1 и x_2 (уравнение 9):

$$V_m(P, T, x_1, x_2) = V_{m0}(P, T, x_1 = x_2 = 0) + A_1x_1 + A_2x_2 + A_3x_1x_2 + A_4x_1x_2^2 \quad (9)$$

где $V_{m0}(P, T, x_1 = x_2 = 0)$ - молярный объем чистой воды ; x_1 - молярные доли 1-пропанола; x_2 - молярные доли KNO_3 ; $A_i (i=1;4)$ подгоночные параметры, которые являются функцией температуры и давления.

Жидкости по своей молекулярной структуре и тепловому движению занимают промежуточное положение между твердыми и газообразными телами. Существующее представление о модели молекулярной структуры и теплового движения таково, что вокруг некоторой, приобретающей роль центральной, молекулы группируются соседние молекулы, совершающие малые колебания с частотой, близкой к указанной ранее для колебаний молекул твердого тела в решетке, и амплитудой порядка среднего расстояния между молекулами. Центральная молекула либо (при покое жидкости) остается неподвижной, либо мигрирует со скоростью, по величине и направлению совпадающей с местной средней скоростью макроскопического движения жидкости. В молекулярной структуре жидкости потенциальная энергия взаимодействия молекул сравнима по порядку с кинетической энергией их теплового движения; при этом обнаруживается ближний порядок, но отсутствует дальний. Различие в молекулярной структуре и тепловых движениях твердых, жидких и газообразных тел наглядно обнаруживается в явлении диффузии, заключающейся в распространении одного вещества (включения) в другое (носитель). При внедрении молекул спирта в смесь происходит перестройка сетки водородных связей, т.е. молекулы спирта не могут уже уместиться в полостях

пространственной водородной сетки, типичной при водородных связях. Тогда полярные группы ОН этанола замещают молекулы воды, а более протяженные гидрофобные группы этанола входят в полость, образованные молекулами воды. Образуются новые соединения – гидраты первого типа. При концентрациях выше 25 масс. % с повышением температуры образуются гидраты второго типа - молекулы воды образуют две или три водородные связи. В гидратах второго типа происходит ослабление водородных связей по сравнению с чистой водой. Также с ростом температуры наблюдается ослабление водородных связей. Это справедливо для всех исследованных концентраций водно-спиртовых растворов. Наблюдаются слабые или разорванные водородные связи и, следовательно, уменьшении средней энергии водородной связи, с уменьшением температуры увеличивается доля ОН – групп с сильными водородными связями. Сжимаемость жидкости отражает баланс энергий межмолекулярного притяжения и отталкивания. Это свойство жидкости в значительной степени определяет изменение парциального мольного объема соединений в разных средах, изменение при повышенном давлении вязкости, а также позволяет уточнить причины изменения объема активации, объема реакции и эффекта ускорения реакции под давлением. Для оценки сжимаемости веществ в широком диапазоне давлений используют уравнения состояния, выражающие связь между P , V и T .

В инженерных и термодинамических расчетах чаще всего используется удельный объем для прогнозирования поведения жидкостей при изменении условий. На основе измеренных значений для (p, V_m, T, m) свойств бинарных растворов электролитов было разработано уравнение состояния полиномиального типа (10), описывающее удельный объем раствора как функцию от температуры, давления и концентрации:

$$V_{sol} = A + Bt + Ct^2 + Dt^7, \quad (10)$$

где V_{sol} - удельный объем раствора в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (плотность раствора определяется как $\rho_{sol}=1/V_{sol}$), и t температура в $^{\circ}\text{C}$.

Зависимость удельного объема V_{sol} от давления p и концентрации m определяется через коэффициенты A , B , C , и D (11), которые имеют вид квадратичной функции P (МПа) и концентрации m (моль·кг $^{-1}$ H $_2$ O).

$$A = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 a_{ij} P^i m^j, \quad B = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 b_{ij} P^i m^j, \\ C = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 c_{ij} P^i m^j, \quad D = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 d_{ij} P^i m^j \quad (11)$$

Значения подгоночных параметров (11) уравнения состояния (10) a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} и d_{ij} , рассчитанные из наших (p, V_m, T, m) измерений. Уравнение состояния (10) описывает наши экспериментальные значения удельного объема $v_{sol}(p, T, m)$ в пределах 0.02%, что значительно ниже, чем погрешность эксперимента. Статистика отклонений для 195 экспериментальных точек составляет: AAD=0.02%, Bias=0.011%, St.Dev=0.028%, St.Error=0.002%, and MaxDev.= 0.105%. Данное уравнение было использовано для расчетов термодинамических свойств раствора других водных растворов электролитов в широкой области температур (до 600 К), давлений (до 40 МПа) и концентраций (до 5 моль·кг $^{-1}$ H $_2$ O), в том числе, парциальных и кажущихся молярных объемов

В третьей главе приведены результаты исследований объемных (плотность), акустических (скорость звука) и транспортных (вязкость) свойств 8 природных геотермальных флюидов месторождений Юга России в интервале температур от 278 до 353 К при атмосферном давлении Избербаше (№68 и №129), Тернаире (№27т и №38т), Каякенте №4, №5, Кизляр №4, №17т. Оптический эмиссионный спектрометр IRIS Intrepid II и

ионный хроматограф были использованы для количественного определения элементного состава (катионов и анионов) в геотермальных рассолах. Точность измерений химического состава составила от 0,2% до 1,0%. Химический состав и процентное содержание основных ионов в геотермальных образцах подробно представлены в работе в виде таблиц.

Измерения плотности, скорости звука и вязкости природных растворов проводились с использованием денсиметра Anton Paar DMA 4500, DSA 5000 и вискозиметра Штабингера SVM 3000 . Комбинированная ошибка измерения плотности, вязкости и скорости звука на уровне достоверности 95% с коэффициентом покрытия $k=2$ составила для плотности 0,0005% (DMA4500), 0,02% или $0,5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (для SVM3000) и 0,01% (для анализатора скорости звука DSA5000 M); для вязкости 0,35% (для SVM 3000); и для скорости звука 0,1% (DSA 5000 M).

Экспериментальная установка и ход проведения экспериментов подробно представлены в статьях автора. Скорость звука и плотность среды в геотермальных рассолах при атмосферном давлении была измерена прибором DSA 5000 M фирмы Anton Paar . Прибор одновременно определяет и плотность образца. Диапазоны измерения значений плотности и скорости звука составляют 0-3000 кг/м³ и 1000-2000 м/с, соответственно. Погрешности измерений плотности и скорости звука составляет 0,001 кг/м³ и 0,1 м/с, соответственно. Прибор оснащен измерительными ячейками плотности и скорости звука, таким образом, комбинируя метод колеблющейся U-образной трубки с высокоточным измерением скорости звука. Температура обеих ячеек контролируется встроенным термостатом Пелтье (Peltier). Образец вводится в измерительную ячейку, ограниченную с одной стороны источником ультразвука и приемником, с другой стороны. Передатчик посылает через образец звуковые волны с определенным периодом.

Образцы геотермальной смеси были отобраны при температуре около 59°C и профильтрованы для удаления твёрдых

взвесей.

Принцип работы денсиметра колебательного типа, в котором U-образная трубка полностью заполнена исследуемым образцом и подвержена воздействию электромагнитных сил, основан на законе гармонического колебания. Измерение частоты и продолжительности вибрации трубки, наполненной образцом, позволяет определить его плотность. Измерительная ячейка состоит из осциллятора, образованного пустой U-образной стеклянной или металлической трубкой. Денсиметр вибрационной трубки этого типа успешно использовался в наших предыдущих работах для точного измерения плотности разных жидкостей (ионные жидкости, гидрокарбонаты и их спиртовые растворы). Экспериментальные результаты по плотности, вязкости и скорости звука в зависимости от температуры для четырех скважин представлены в таблице 2, рис. 15.

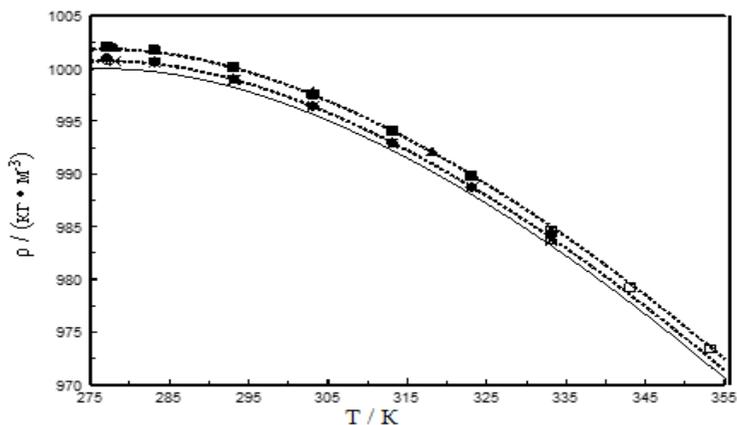


Рисунок 15. Измеренные значения плотности геотермальных флюидов вместе со значениями для чистой воды, рассчитанными по формулам IAPWS. Сплошная линия - для чистой воды, рассчитанные по фундаментальному уравнению состояния IAPWS. Пунктирные линии рассчитываются из корреляционного уравнения (3.7.2) для образцов № 68 и № 129. x- № 68 (DSA); o-№ 68 (SVM); ●- № 68 (DMA); ■- № 129 (DMA); □- № 129 (DSA); ▲ - №129 (DSA).

Таблица 2.

Экспериментальные данные по плотности, скорости звука и вязкости геотермальных растворов при атмосферном давлении

(№ 68) Избербаш (Дагестан)							
T, K	$\rho^a, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	T, K	$\rho^b, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$\eta^c, \text{МПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\rho^c, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$W^c, \text{м}\cdot\text{с}^{-1}$
277.16	1000.97	277.15	1000.78	1.588	278.15	1000.72	1429.79
283.16	1000.65	283.15	1000.55	1.328	283.15	1000.51	1450.32
293.17	999.00	293.15	999.01	1.032	293.15	998.91	1484.84
303.13	996.42	303.15	996.40	0.835	303.15	996.43	1511.31
313.13	992.94	313.15	992.92	0.700	313.15	992.91	1530.94
323.13	988.73	323.15	988.70	0.603	323.15	988.72	1544.64
		333.15	983.69	0.536	333.15	983.72	1553.12
(№ 129) Избербаш (Дагестан)							
T, K	$\rho, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	T, K	$\rho, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\rho, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$W, \text{м}\cdot\text{с}^{-1}$
277.17	1002.02	277.15	1002.04	1.576	278.13	1002.01	1430.42
283.15	1001.71	283.15	1001.69	1.339	283.15	1001.74	1451.31
293.16	1000.13	293.15	1000.17	1.048	293.15	1000.10	1486.27
303.13	997.56	303.15	997.55	0.816	303.15	997.79	1512.68
313.13	994.10	313.15	994.05	0.676	313.15	994.02	1532.20
323.13	989.83	323.15	989.80	0.568	318.15	992.07	1539.74
		333.15	984.60	0.488	323.15	989.76	1545.85
		343.15	979.17	0.421	333.15	984.64	1553.97
		353.15	973.39	0.372			
(№ 27Т) Тернаир (Дагестан)							
T, K	$\rho, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	T, K	$\rho, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\rho, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$W, \text{м}\cdot\text{с}^{-1}$
277.17	1016.60	277.15	1016.4	1.660	278.14	1016.50	1456.68
283.17	1015.82	283.15	1015.87	1.420	283.15	1015.89	1476.34
293.17	1013.75	293.15	1013.73	1.119	293.14	1013.70	1508.65
303.13	1010.80	303.15	1010.78	0.917	303.15	1010.76	1533.06
313.13	1007.06	313.15	1007.03	0.785	313.15	1007.01	1551.46
323.13	1002.84	323.15	1002.81	0.679	323.10	1002.70	1564.20
					333.15	997.98	1571.92
(№ 38Т) Тернаир (Дагестан)							
T, K	$\rho, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	T, K	$\rho, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$\eta, \text{МПа}\cdot\text{с}$	T, K	$\rho, \text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$W, \text{м}\cdot\text{с}^{-1}$
277.16	1017.00	277.15	1017.08	1.618	278.14	1016.82	1455.79
283.17	1016.03	283.15	1016.05	1.373	283.15	1016.03	1475.53
293.16	1014.34	293.14	1014.38	1.089	293.15	1014.36	1507.58
303.13	1011.45	303.15	1011.43	0.885	303.15	1011.47	1532.40
313.13	1007.77	313.15	1007.73	0.756	313.15	1007.80	1550.72
		323.15	1003.45	0.648	318.15	1005.85	1558.02
		333.15	998.65	0.570	323.15	1003.50	1563.40
		343.15	993.47	0.516			

aDMA4500. bSVM3000. cDSA 5000M.

Присутствие растворенных газов в геотермальных флюидах оказывает значительное влияние на термодинамические свойства, следовательно, и на процессы извлечения энергии. Из-за разницы давлений на разных глубинах (около поверхности давление 0,101 МПа) в процессе производства происходит дегазация. Среднее количество растворенных газов в геотермальных пробах (вблизи поверхности, в верхней части скважин): 2,5 м³ (газ) / м³ (рассол) для №27Т и 4,2 м³ (газ) / м³ (рассол) для №38 т. Примерно 90-92 % от общего объема газа составляет углеводородные газы в образцах №27т и №38 т, в то время как в образцах из скважин №68 и №129 их содержание составляет от 95% до 98%. Содержание углекислого газа в образцах (№68 и №129) составляет от 4% до 5%, в то время как в образцах (№27т и №38 т) около 4,6% - 6,8%. Содержание азота и других инертных газов в пределах от 2,6% до 3,3%. Когда состав, температура и давление геотермального рассола в геологической формации жидкости меняется (в процессе эволюции пласта, добычи, извлечения энергии или процесса закачки), то условия состояния, в которых первоначально находились в пластовых условиях, переходят к новым Р, Т, х условиям. В результате этого, некоторые твердые минералы могут выпадать в осадок, присутствуют растворенные газы, таким образом, тепло теряется. Почти во всех геотермальных энергетических операциях наблюдаются эти явления. Вязкость - более чувствительна к концентрации соли, чем другие термодинамические свойства (плотность и скорость звука). Очевидно, что, измеренные свойства геотермальных флюидов, к примеру, № 27т и №38т, значительно (до 1,77% для плотности, 21% для вязкости и 2,04% для скорости звука) отклоняются от значений для чистой воды, чем для других геотермальных образцов (№ 68 и №129). Это является результатом большой разницы в составах между образцами №27т и №38т, (минерализация составляет около 15,5 г/л) и другими образцами №68 и №129 (минерализация 1,8 г/л). Тем не менее, этот эффект зависит не только от концентрации ионов, но и от их химической природы, т.е. химического типа

ионов. Например, образцы из разных геотермальных полей могут иметь одну и ту же минерализацию, и различные концентрации ионов. При этом у них наблюдаются различные свойства. Это демонстрирует, как химическая природа ионов в геотермальном рассоле влияет на их свойства. Оценка вклада отдельного вида иона в многокомпонентных геотермальных растворах на их свойства затруднительна, так как свойства определяются не только взаимодействием между молекулами воды и отдельными ионами, но и ион-ионными взаимодействиями, что усложняет эту проблему. Наличие ионов различного типа в растворе значительно изменяет влияние конкретного типа ионов на их свойства.

Полученные экспериментальные данные по плотности изученных растворов в зависимости от температуры были описаны уравнением регрессии (12):

$$\rho_b(T) = a_0 + a_1 / T_r + a_2 / T_r^2, \quad (12)$$

Здесь $T_r = T/1000$; $a_0 = 296.621299$; $a_1 = 393.834401$; $a_2 = -55.042651$ для образца No.4 и $a_0 = 410.721591$; $a_1 = 327.278915$; $a_2 = -45.315956$ для образца No.5. Это уравнение описывает полученные данные для геотермальных растворов с относительной погрешностью 0.015 - 0.0009 %.

Полученные экспериментальные значения плотности (таблица 2), скорости звука, а также вязкости многокомпонентных систем на основе проб геотермальных флюидов Избербаша, Тернаира, Кизляра, Каякента, были представлены корреляционными уравнениями, которые описывают экспериментальные данные в зависимости от температуры и концентрации, при известном значении плотности, вязкости и скорости звука воды:

$$\rho(T, x_i) = \rho_{H_2O}(t) \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i x_i \right), \quad (13)$$

$$W(T, x_i) = W_{H_2O}(t) \left(1 + \sum_{i=1}^n c_i x_i \right), \quad (14)$$

$$\eta(T, x_i) = \eta_{H_2O}(t) \left(1 + \sum_{i=1}^n b_i x_i \right), \quad (15)$$

Где $\rho_{H_2O}(T)$, $W_{H_2O}(T)$ и $\eta_{H_2O}(T)$ - плотность, скорость звука вязкость (IAPWS) чистой воды, соответственно, при температуре T и при атмосферном давлении; x_i - концентрация ионов (г/л); n - число компонентов; a_i , b_i , c_i - характерная константа ионов (плотность, скорость звука, вязкость) для каждого типа иона. Эти соотношения (13-15) дают хорошее согласование с экспериментальными данными для многих водных растворов солей. Многие авторы проверяли точность и возможности прогнозирования по модели Риделя⁵.

Корреляционные уравнения воспроизводят измеренные значения плотности, скорости звука и вязкости для геотермальных рассолов в пределах AAD=0,03%, 0,06%, и 2,55%, соответственно.

Если вязкость или другие теплофизические свойства (плотность, скорость звука, теплопроводность и т.д.) раствора соли (или геотермальных флюидов) известны при опорном давлении (например, $P_0 = 0,101$ МПа), то свойства при любых давлениях (при которых известно свойство чистой воды) могут быть вычислены по формулам:

⁵ Riedel, L. The heat conductivity of aqueous solutions of strong electrolytes// Chem. Ing. Tech. Wiley, -1951. N23, -p.59-64.

$$\rho(P, T, x_i) = \rho(P_0, T, x_i) \left(\frac{\rho_{H_2O}(P, T)}{\rho_{H_2O}(P_0, T)} \right)_{H_2O}, \quad (16)$$

$$\eta(P, T, x_i) = \eta(P_0, T, x_i) \left(\frac{\eta_{H_2O}(P, T)}{\eta_{H_2O}(P_0, T)} \right)_{H_2O}, \quad (17)$$

$$W(P, T, x_i) = W(P_0, T, x_i) \left(\frac{W_{H_2O}(P, T)}{W_{H_2O}(P_0, T)} \right)_{H_2O}, \quad (18)$$

где $\rho(P_0, T, x_i)$, $\eta(P_0, T, x_i)$, $W(P_0, T, x_i)$ могут быть рассчитаны по формулам (16-18) при $P_0=0,101$ МПа.

Поскольку сжимаемость жидкости отражает баланс энергий притяжения и отталкивания, полезно провести сопоставление величин, рассчитанных разными подходами. Зная плотность, вязкость, скорость звука в системе, а также, рассчитав коэффициент адиабатической сжимаемости, термического (теплового) расширения, термический коэффициент давления можно определить механизм межмолекулярных связей в исследованной системе, найти энергетические свойства среды - энтальпию активации, изохорную теплоемкость, избарную теплоемкость, разность энтальпий, частную производную энтальпии по давлению и частные производные внутренней энергии по объему.

В таблице 3 предложены термодинамические свойства 2-х геотермальных флюидов, рассчитанные на основе измерений значений плотности и скорости звука.

Производные термодинамические свойства для всех исследованных природных исследованных геотермальных

смесей (β_S), (β_T), (α_P), (γ_V), (ΔH), (C_V), (C_P), $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ приведены в работе подробных таблицах.

Все эти термодинамические свойства были рассчитаны с использованием хорошо известных термодинамических соотношений (функций состояния). Измеренные свойства при атмосферном давлении могут быть использованы в качестве эталонных значений для прогнозирования свойств геотермальных флюидов при высоких давлениях.

Таблица 3.

Коэффициент адиабатической сжимаемости (β_S), коэффициент изотермической сжимаемости (β_T), коэффициент термического расширения (α_P), термический коэффициент давления (γ_V), энтальпия (ΔH), изохорная теплоемкость (C_V), изобарная теплоемкость (C_P), рассчитанные на основе измерений значений плотности и скорости звука

T, K	$\beta_S \times 10^3, \text{ МПа}^{-1}$	$\alpha_P \times 10^3, \text{ К}^{-1}$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, \text{ МПа}$	$\beta_T \times 10^3, \text{ МПа}^{-1}$	$\gamma_V, \text{ МПа} \cdot \text{К}^{-1}$	$C_V, \text{ кДж} / \text{кг} \cdot \text{К}$	$C_P, \text{ кДж} / \text{кг} \cdot \text{К}$
(№ 68) Избербаш (Дагестан)								
278.15	0.4888	0.0637	0.9816	36.12	0.4891	0.1302	4.259	4.262
283.15	0.4752	0.1089	0.9687	64.68	0.4760	0.2287	4.217	4.224
293.15	0.4541	0.1996	0.9425	127.95	0.4569	0.4368	4.163	4.188
303.15	0.4394	0.2908	0.9151	197.73	0.4455	0.6525	4.121	4.179
313.15	0.4297	0.3828	0.8864	271.85	0.4408	0.8684	4.080	4.185
323.15	0.4239	0.4758	0.8559	348.14	0.4415	1.0776	4.031	4.198
333.15	0.4214	0.5702	0.8235	424.47	0.4474	1.2744	3.990	4.236
(№ 129) Избербаш (Дагестан)								
278.13	0.4878	0.0964	0.9712	54.82	0.4884	0.1974	4.282	4.288
283.15	0.4739	0.1356	0.9600	80.73	0.4752	0.2854	4.257	4.268
293.15	0.4526	0.2140	0.9372	137.52	0.4558	0.4694	4.209	4.238
303.15	0.4380	0.2929	0.9132	199.77	0.4442	0.6593	4.163	4.222
313.15	0.4285	0.3724	0.8887	265.60	0.4389	0.8484	4.110	4.209
318.15	0.4252	0.4125	0.8757	299.44	0.4381	0.9415	4.092	4.217
323.15	0.4228	0.4528	0.8625	333.50	0.4387	1.0323	4.070	4.223
333.15	0.4206	0.5344	0.8348	401.43	0.4434	1.2052	4.020	4.238

Стандартные ошибки полученных данных: $u(T) = 0.01\text{K}$; $u(\beta_s) = 0.008\%$;
 $u(\alpha_p) = (0.05-0.10)\%$; $u(\beta_T) = (0.2-0.4)\%$; $u(C_V) = (2-3)\%$; $u(C_P) = (3-4)\%$.

Основные выводы и результаты работы

Диссертационная работа посвящена исследованию теплофизических свойств водных растворов многокомпонентных систем электролитов при высоких температурах и давлениях. Для глубокого понимания на микроскопическом уровне природы и физико-химического механизма аномалии свойств водных растворов электролитов крайне необходимы точные экспериментальные данные о теплофизических свойствах. Математические модели сплошных сред, широко применяемые для решения различных задачи физики, химии и технологий содержат, как правило, упрощающие гипотезы и эмпирические параметры. На основании общих уравнений сохранения гетерогенных многокомпонентных смесей может быть построена математическая модель равновесной смеси. Система законов сохранения в равновесной математической модели многокомпонентной смеси может быть сведена к системе законов сохранения для смеси, когда замыкающими уравнениями являются уравнения состояния для удельной внутренней энергии и давления фаз, а также обычные для гетерогенных смесей соотношения.

В данной работе были экспериментально и аналитически исследованы термодинамические свойства многокомпонентных растворов, которые в свою очередь характеризуют механические свойства среды.

При решении этой проблемы получены следующие результаты:

1. Создана модификация экспериментальной установки для

исследования теплопроводности водных растворов электролитов при высоких давлениях и температурах методом коаксиальных цилиндров, которая позволяет свести до минимума влияние конвекции и радиации.

2. Получены новые надежные экспериментальные данные о теплопроводности водных растворов $\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$, $\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBr}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{KBr}$ и тройных систем $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBr} + \text{KBr}$, в широком диапазоне изменения параметров состояния, используя метод коаксиальных цилиндров (стационарный метод):

а) $\text{H}_2\text{O} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ вдоль 5 изобар (0,1, 10, 20, 30, 40) МПа, для пяти концентраций (0,249, 0,525, 1,181, 2,025, 3,150) моль·кг⁻¹, в интервале температур от 294,11 до 591,06 К;

б) $\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$ четырех изобар (0,1, 10, 20, и 30) МПа, концентраций (1,0, 1,7, 2,8, и 3,9) моль·кг⁻¹, температур 293,13 до 591,06 К.

в) $\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3$ для различных изотерм между 293-573 К вдоль линии насыщения (0-1 МПа) для пяти концентраций (5, 10, 15, 20 и 25) масс%.

д) $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ на трех изобарах 0,1, 10 и 30 МПа моляльностью (0,4966, 1,0483 и 1,6650) моль·кг⁻¹, в диапазоне температур 293,15 - 627,06 К.

е) $\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$ при давлениях до 40 МПа, для концентраций (5, 10, 15, и 20 масс%) в интервале температур от (293 до 573) К

ф) $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBr}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{KBr}$, $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBr} + \text{KBr}$. Измерения проводились для NaBr (10, 20, 30 и 38 масс.%), и KBr (10, 20, 30 масс.%) для концентраций и тройных водных растворов $\text{H}_2\text{O} + \text{NaBr} + \text{KBr}$ (10NaBr+5KBr, 10NaBr+10KBr, и 10NaBr+20KBr) масс% вблизи линии насыщения 0,1 - 2 МПа и по двум изобарам (10 и 40) МПа при температурах между (294 и 577) К, при высоких температурах (от комнатных до 593 К) и давлениях до 40 МПа.

3. Получено широкодиапазонное эмпирическое уравнение состояния для теплопроводности бинарных и

многокомпонентных систем в зависимости от концентрации, температуры и давления. Подтверждена закономерность поведения концентрационной зависимости теплопроводности водных растворов от природы ионов растворяемых веществ.

4. Разработано уравнение для приведенной теплопроводности исследованных водных бинарных растворов в широком диапазоне изменения параметров состояния. Это уравнение универсально и справедливо для других водных систем в упомянутом диапазоне изменения параметров состояния. Измерения теплопроводности были использованы для нахождения A_λ и B_λ коэффициентов, с помощью которых можно изучать изменения, происходящие в структуре раствора.

5. Подробно исследованы барические, концентрационный и температурные зависимости бинарных многокомпонентных систем. Определены максимумы теплопроводности водных растворах от температуры. Для чистой воды этот максимум теплопроводности достигается при температурах между (409 и 421) К, когда давление меняется между (20 и 60) МПа. Положение максимума теплопроводности сильно зависит от давления и концентрации. Следовательно, добавление соли чуть-чуть сдвигает положение максимума температуры для растворов в сторону высоких температур. Теплопроводности для растворов в виде функции от давления возрастает почти линейно по мере увеличения давления в области температур до 627,15 К и при давлениях до 30 МПа. Зависимости измеренных теплопроводностей для всех изотерм и изобар показывает, что теплопроводность раствора монотонно уменьшается с концентрацией. Концентрационная зависимость теплопроводности выражается малой кривизной при высоких концентрациях ($m > 1$ моль·кг⁻¹). Величина роста теплопроводности при давлении 40 МПа и температуре 373 К для разбавленных растворов составляет от 2 до 2.5%. Наклоны изотерм для чистой воды выше, чем соответствующие наклоны изотерм для раствора, особенно при высоких концентрациях, т.е., это означает, что теплопроводность чистой воды быстрее растет

с давлением, чем у раствора. При высоких давлениях 40 МПа и высоких концентрациях (20 масс.%) , абсолютное значение теплопроводности чистой воды выше, чем у раствора на приблизительно 8-12%. При низких давлениях (10 МПа) и низких концентрациях (10 масс%) разница между теплопроводностью чистой воды и раствора составляет в пределах от 5 до 8%.

б. Получены новые экспериментальные (P,V,T,x) данные для водно-спиртовых растворов бинарных и тройных систем $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiNO}_3$, $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}+\text{KNO}_3$, $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}+\text{Li}_2\text{SO}_4$ методом пьезометра постоянного объема, помещенного в жидкостной термостат:

а) Проведены измерения PVT свойств для системы вода+этанол были проведены для четырех составов 0.0168, 0.0368, 0.0855, и 0.1166 молярные доли этанола в интервале температур 298 К - 448 К и давлений до 40 МПа.

б) Получены данные по PVT свойствам вода+этанол+ LiNO_3 измерения PVT свойств проводились в интервале температур (298.15-448.15) и давлений (5,10,20 ,30,40МПа) для 12 концентраций, а именно: LiNO_3 (0.520 моль·кг⁻¹ H_2O)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4.67 масс%); LiNO_3 (0.940 моль·кг⁻¹ H_2O)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4.67 масс%); LiNO_3 (0.0457 моль·кг⁻¹ H_2O) – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (9.32 масс%); LiNO_3 (0.4757 моль·кг⁻¹ H_2O) – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (9.32 масс%); LiNO_3 (0.8599 моль·кг⁻¹ H_2O)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (9.32 масс%); LiNO_3 (1.0931 моль·кг⁻¹ H_2O) – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (9.32 масс%); LiNO_3 (0.0422 моль·кг⁻¹ H_2O)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (18.53 масс%); LiNO_3 (0.4387 моль·кг⁻¹ H_2O)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (18.53 масс%); LiNO_3 (0.7930 моль·кг⁻¹ H_2O)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (18.53 масс%); LiNO_3 (1.1870 моль·кг⁻¹ H_2O)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (18.53 масс%); LiNO_3 (0.5200 моль·кг⁻¹ H_2O)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (23.09 масс%); LiNO_3 (0.9400 моль·кг⁻¹ H_2O)- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (23.09 масс%).

с) Получены данные по PVT свойствам для системы $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}+\text{KNO}_3$ в интервале температур 303.15 до 448.15 К, давлений до (5-35) МПа, при концентрациях KNO_3 (0.261 моль·кг⁻¹ H_2O)- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (5 масс%); KNO_3 (0.261 моль·кг⁻¹ H_2O) – $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (20 масс%); KNO_3 (0.261 моль·кг⁻¹ H_2O) – $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

(15 масс%); KNO_3 ($0.435 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) – $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (15 масс%); KNO_3 ($1.130 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$)- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (15 масс%); и KNO_3 ($0.261 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$) – $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (20 масс%).

d) Получены данные по PVT свойствам для системы $\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{Li}_2\text{SO}_4$ при давлениях 5-40 МПа, температурах 303.15 - 448.15 К, для девяти составов четыре состава 0.0155, 0.0254, 0.0322 и 0.0502 молярной доли 1-пропанола и четыре состава соли 0.0062, 0.0124, 0.0199 и 0.0274),

7. Разработано уравнение состояния полиномиального типа как функция удельного объема от температуры, давления и концентрации. Данное уравнение может быть использовано для расчетов плотности, вязкости, парциальных и кажущихся молярных объемов и других термодинамических свойств других водных растворов во в широкой области температур (до 600 К), давлений (до 40 МПа), и концентраций (до $5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$).

8. Полученные значения молярных объемов тройной смеси вода-соль-спирт для каждой изобары-изотермы описаны полиномиальными функциями от концентраций компонентов с учетом молярных объемов чистой воды. Они могут быть использованы для расчета парциальных молярных объемов компоненты бинарных систем.

9. На основе экспериментальных данных рассчитаны избыточный, кажущийся и парциальный молярные объемы многокомпонентных смесей, а также при бесконечном разбавлении, как функция температуры, давления и концентрации и выявлены особенности их поведения. Изучены на молекулярном уровне процессы, идущие при смешивании растворов в единую многокомпонентную систему. Выявлено влияние параметров состояния на термодинамические свойства комбинированных систем.

Рассчитаны значения коэффициента термического расширения парциальных молярных объемов для тройных систем вода-соль-спирт при бесконечном расширении. Молярная расширяемость и термический коэффициент расширения связаны с термодинамическими соотношениями с энтропией и

теплоемкостью и содержат информацию о структурных изменениях в системе при термическом расширении. Соль (Li_2SO_4) разрушает (имеет тенденцию к уменьшению структуры воды) структуру прилегающей к ним молекул воды, в то время как молекулы спирта (1-пропанол) в отличие от соли структурируют воду (оказывают слой повышенной структуры). Два противоположных конкурирующих эффекта определяют объемные свойства сложной смеси, такой как вода + 1-пропанол + Li_2SO_4 . Температурный коэффициент парциальных молярных объемов (парциальная молярная расширяемость) $(\partial \bar{V}_i / \partial T)_{P, x_j}$, является чувствительной мерой структурного взаимодействия растворенных веществ с водой и, может быть хорошим инструментом для фундаментальных исследований структурных и термодинамических свойств сложных растворов.

10. Впервые проведен химический анализ (анализ катионов и анионов), а также получены экспериментальные данные по объемным (плотность), акустическим (скорость звука), и транспортным (вязкость) свойствам 8 природных геотермальных флюидов месторождений Юга России, взятых из скважин в Избербаше, Тернаире, Кизляре, Каякенте (Россия).

11. Разработана корреляционная модель, которая описывает экспериментальные данные по плотности, вязкости и скорости звука в зависимости от температуры и концентрации раствора при известных свойствах чистой воды. Модель воспроизводит измеренные значения плотности, вязкости и скорости звука в пределах 0,03%, 2,55% и 0,06% соответственно. Определен вклад основных ионов (характеристических констант Риделя) исследованных геотермальных флюидов. Когда состав, температура и давление геотермального рассола в геологической формации жидкости меняется (в процессе эволюции пласта, добычи, извлечения энергии или процесса закачки), то условия состояния, в которых первоначально находились в пластовых условиях, переходят к новым P, T, x условиям. В результате этого, некоторые твердые минералы могут выпадать в осадок,

присутствуют растворенные газы, таким образом, тепло теряется. Почти во всех геотермальных энергетических операциях наблюдаются эти явления. Наличие ионов различного типа в растворе значительно изменяет влияние конкретного типа ионов на их свойства. Присутствие растворенных газов в геотермальных флюидах оказывает значительное влияние на термодинамические свойства, следовательно, и на процессы извлечения энергии. Из-за разницы давлений на разных глубинах (около поверхности давление 0,101 МПа) в процессе производства происходит дегазация.

12. Разработано уравнение для нахождения вязкости, плотность, скорость звука растворов солей, геотермальных флюидов при высоких давлениях при известном опорном давлении ($P_0 = 0,101$ МПа) и свойств чистой воды. Измеренные значения плотности и скорости звука были использованы для расчета других, важных для геотермальной энергетики, термодинамических свойств геотермальных флюидов: коэффициент адиабатической сжимаемости, коэффициент изотермической сжимаемости, коэффициент теплового расширения, термический коэффициент давления, энтальпия, изохорная теплоемкость, изобарическая теплоемкость, частная производная энтальпии по давлению, частная производная внутренней энергии.

13. В работе выявлен механизм взаимодействия молекул в статической среде, а также изучен процесс межмолекулярного взаимодействия в системе растворитель - растворяемое вещество, определены важные энергетические свойства сплошных систем: коэффициенты сжимаемости, расширения, коэффициент давления, энтальпия, изохорная и изобарическая теплоемкость, частная производная энтальпии по давлению, частная производная внутренней энергии.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Азизов Н.Д, Ахундов Т.С., Азизова Л.А. Плотность водных растворов нитрата цинка при высоких температурах// Теплофизика высоких температур, 1996, том 34, выпуск 6, с. 973–977
2. Азизова Л.А., Азизов Н.Д, Гасанова Н.Э. Парциальные мольные объемы спирта в системе $\text{LiNO}_3\text{--CH}_2\text{OH--H}_2\text{O}$ // “Kimya və Neftkimyası”, Elm. Bakı, №2, 2002, с.46-51.
3. Азизова Л. А., Азизов Н. Д., Гасанова Н.Э. Дифференциальные функции объемных свойств водных растворов MgCl_2 при высоких параметрах состояния// “Kimya və Neftkimyası”, Elm. Bakı, №2, 2002, с.58-64.
4. Азизова Л.А., Ахундов А.М., Бабаев А.М. Теплопроводность водных растворов сульфата цинка при температурах 293-448 К и давлениях 10-40 МПа// “Kimya və Neftkimyası”, Elm. Bakı, №2, 2003, с.56-60
5. Азизова Л.А., Ахундов Р.Т., Азизов Н.Д. Вязкость водных растворов нитрата натрия// “Kimya və Neftkimyası”, Elm. Bakı, №2,2003, с.66-69
6. Азизова Л.А., Бабаев А.М. Теплопроводность системы $\text{LiSO}_2\text{-Zn(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 293-573 К // «Проблемы энергетики», №5, Bakı, Elm, 2003., с. 67-69.
7. Abdulagatov, I. M., Akhmedova-Azizova, L.A., Azizov, N.D., “Thermal Conductivity of Aqueous $\text{Sr (NO}_3)_2$ and LiNO_3 solutions at High Temperatures and High Pressures” // J.Chem Eng.Data, 2004, 49, pp. 688-703, American Chemical Society.
8. Abdulagatov, I. M., Akhmedova-Azizova, L.A., Azizov, N.D., “Thermal Conductivity of Binary Aqueous NaBr and KBr and Ternary $\text{H}_2\text{O+NaBr}$ solutions at temperatures from (294 to 577) K and pressures up to 40 MPa”// J. Chem. Eng. Data, 2004, 49, pp.1727-1737.
9. Азизова Л.А. К вопросу создания банка данных по водно-солевым системам, используемым в геотермальной энергетике// «Проблемы энергетики», №5, Баку, Елм, 2005., с.58-61

10. Akhmedova-Azizova, L.A. Thermal conductivity and viscosity of aqueous of $Mg(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, and $Ba(NO_3)_2$ solutions// *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2006, V.51(6), p.p. 2088-2090.
11. Eldarov V.S., Azizova L.A. ICTPE. The 3rd International Conference on Technical and Physical Problems in Power Engineering, Heat Conductivity of Aqueous systems as a main transport of working fluids of the thermal power industry// Ankara, 2006
12. Эльдаров В.С., Азизова Л.А. Исследование теплопроводности теплоносителей, используемых в энергетической промышленности// НАНА. Экоэнергетика Баку, 2006, №1, с. 25-27
13. Akhmedova-Azizova, L.A., "Thermal Conductivity of Aqueous $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$ and $Ba(NO_3)_2$ solutions at High Temperatures and High Pressures"// *J. Chem Eng.Data*, 2006, 51(2), pp. 510-517.
14. Абдуллаев К.М., Эльдаров В.С., Азизова Л.А. К механизму переноса тепла в водных растворах электролитов// АМЕА, 2007, *Fizika*, 13, Cild 1-2, s. 127-129. Bakı
15. Akhmedova-Azizova, L.A., Babaeva, S.Sh., "Thermal Conductivity of Aqueous Na_2CO_3 at High Temperatures and High Pressures"// *J. Chem Eng.Data*, 2008, V. 53, pp. 462-465.
16. Akhmedova-Azizova, L.A., Abdulagatov, I.M., Thermal Conductivity of Aqueous K_2CO_3 Solutions at High Temperatures // *J. Sol. Chemistry*, 2009, V.38(8), pp.1015-1028.
17. Akhmedova-Azizova, L.A., I.M. Abdulagatov, T.J. Bruno. Effect of RP-1 Compositional Variability on Thermal Conductivity at High Temperatures and High Pressures// *Energy Fuels*. 2009, V.23(9). pp.4522-4528
18. Azizova, L.A. Thermophysical properties of aqueous salt solutions containing in sea and industrial waste water at High Temperatures and High Pressures// *NATO Security of Industrial Water Supply and Management*. Ankara, Turkey. 2010, pp. 12–35

19. Əzizova L.Ə. İES–in çirkab suları və problemlərinin bəzi həlli yolları “Qloballaşma ilə əlaqədar fəvqəladə hallara qarşı mübarizənin müasir problemləri” // Beynəlxalq elmi texniki konfrans. 2012
20. L.Əzizova. Alternativ və bərpa olunan enerji mənbələrinin butonolun termodinamiki xassələri. H.Əliyev və Azərbaycan Təhsili, Respublika elmi-texniki konfransı.AzTU. 2013.s.403-404
21. Talibov M., Azizova L. Babayeva S., Shahverdiev A. and others. Thermophysical Properties of Azerbaijan and Turkish Water Resources // THERMAM. 2014 and 3rd Rostocker symposium on Thermophysical properties for Technical Thermodynamics.12-15 June 2014 Izmir. Turkey
22. L.A. Akhmedova-Azizova, I.M. Abdulagatov, Badavov G. Measurement of the density, speed of sound, viscosity and derived thermodynamic properties of geothermal fluids from South Russia geothermal field // 3rd conference. Renewable energy sources. Problems and prospects. Russia. Mahachkala.2014.
23. L.A. Akhmedova-Azizova, I.M. Abdulagatov, Thermal Conductivity of Aqueous CaCl₂ Solutions at High Temperatures and High Pressures // Journal of Solution Chemistry . March 2014, Volume 43, Issue 3, pp. 421-444.
24. L.A. Akhmedova-Azizova, I.M. Abdulagatov, N.D.Azizov. Experimental study of the density and derived partial molar volumes of complex ternary water + 1-propanol + Li₂SO₄ mixtures at temperatures from (303 to 448) K and pressures up to 40 MPa // Fluid Phase Equilibria , Volume 383, 2014, pp. 78-93.
25. L.A. Akhmedova-Azizova, I.M. Abdulagatov, N.D.Azizov Experimental study of the density and derived (excess, apparent, and partial molar volumes) properties of binary water + ethanol and ternary water + ethanol + lithium nitrate mixtures at temperatures from 298 K to 448 K and pressures up to 40 MPa //Fluid Phase Equilibria ,Volume 376, 2014., pp.1-21,
26. Abdulagatov I.M., Akhmedova-Azizova LA., Azizov N.D. Experimental study of the density and derived partial molar volumes of complex ternary water+i-propanol+Li₂SO₄ mixtures at temperatures from (303 to 448) K and pressures up to 40 mPa //14

Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. октября 2014 г. Казань, Russia.

27. Abdulagatov, L. Akhmedova-Azizova, N. Azizov. Experimental study of density and derived partial molar volumes of ternary water+1-propanol+potassium nitrate mixtures at temperatures from (303 to 448) K and pressures up to 35 МПа // 14 Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. 15-17 октября 2014 г. Казань, Russia.

28. Abdulagatov, L. Akhmedova-Azizova, N. Azizov. Experimental study of density and derived (excess, apparent and partial molar volumes) properties of binary water+ethanol and ternary water+ethanol+lithium nitrate mixtures at temperatures from 298 K to 448 K and pressures up to 40 МПа// 14 Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. 2014 г. Казань, Russia.

29. L. Akhmedova-Azizova, I. Abdulagatov, R. Aliyev, G. Badavov. Measurements of the density, speed of sound and viscosity of geothermal fluids from south Russia (Dagestan)// 14 Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. 2014 г. Казань, Russia.

30. I. Abdulagatov, L. Akhmedova-Azizova, R. Aliev, G. Badavov. Measurements of the Density, Speed of Sound, Viscosity and Derived Thermodynamic Properties of Geothermal Fluids" //Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 61 (1), pp. 234–246

31. I. Abdulagatov I., L. Akhmedova-Azizova, R. Aliev, G. Badavov. Measurements of the Density, Speed of Sound, Viscosity and Derived Thermodynamic Properties of Geothermal Fluids of Russia (Izberbash and Ternair) "// International symposium, Geoenergy. Russia, Grozny. 2016

32. I. Abdulagatov, L. Akhmedova-Azizova, R. Aliev, G. Badavov. Measurements of the density, speed of sound, viscosity and derived thermodynamic properties of geothermal fluids from south Russia Geothermal Field // Part II. Applied Geochemistry, 69, pp.8-41.2016.

33. L. Azizova. Thermam 2017, 6th Rostocker International Conference on Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics. Measurements of the Density, Speed of Sound,

- Viscosity and Derived Thermodynamic Properties of Geothermal Fluids from south Russia geothermal field // 17-18 July 2017.Germany
34. Абдулагатов И., Ахмедова-Азизова Л., Алиев Р., Бадавов Г. Плотность, скорость звука и вязкость геотермальных флюидов Юга России. Часть 1. Кизлярские и Каякентские термы. Грозненский естественнонаучный бюллетень. № 4. 2017. с. 6-10.
35. Азизова Л.А..Экологические преимущества и недостатки геотермальной энергетики// 2-ci beynəlxalq elmi-texniki konfrans «Metallurgiya və materialşünaslığın problemləri» 2017, с. 486-489.
36. Азизова Л., Наджафов Г., Талыбов М. Теплофизические свойства водных растворов электролитов// Материалы XI Школы молодых ученых. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энерго ресурсов» Э.Э.Шпильрайна, Российская Федерация. 2018г. Вып. 7, с. 378
37. Азизова Л.А., Талыбов М.А. Изобарная теплоемкость геотермальных и минеральных вод южных районов Азербайджана и Ставропольского края Российской Федерации Материалы XI Школы молодых ученых. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна, Российская Федерация. 2018г. Вып. 7 с. 303-307.
38. Əzizova L.Ə., Vəşirov M.M Geotermal energetikanın ekoloji cəhətdən müsbət və mənfi tərəfləri // Azərbaycan Texniki Universiteti, Elmi əsərlər, texnika elmləri, № 2 ,2018.101-105.
39. Azizova L. A. Measurements of the density and viscosity of geothermal fluids from Dagestan (South Russia) Geothermal Field// Thermam 7thRostocker international Conferance on Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics.2018, p.56
40. L. Azizova, M. Talıbov, M.Məmmədova, T. Ağayev, O. Şükürov. Absorbsion soyutma sisteminin komponentləri. «Ölçmə və keyfiyyət: problemlər,perspektivlər» mövzusunda Beynəlxalq Elmi-texniki konfrans. AZTU. Baku 2018, s..502-505.
41. Azizova L.A. Приборы для измерения плотности, вязкости, скорости звука геотермальных вод юга России. «Ölçmə və keyfiyyət: problemlər,perspektivlər» mövzusunda Beynəlxalq Elmi-texniki konfrans. AZTU. Baku 2018, s. 509-512

42. I.M. Abdulagatov, L.A. Akhmedova-Azizova. Viscosity of rocket propellant (RP-1) at high temperatures and high pressures //Fuel. 235.2019. pp.703-714
43. Азизова Л.А. Теплопроводность водных растворов $H_2O+K_2CO_3$ при высоких температурах на линии насыщения// Elmi əsərlər. AzTU. Baku. 2019, № 3.
44. M.A.Talybov, I.M. Abdulagatov, L.A. Akhmedova-Azizova. Experimental Vapor-Pressures and Derived Thermodynamic Properties of Geothermal Fluids from Baden-Baden Geothermal Field (Southeastern Germany) //Journal of Energy and Power Technology, p.1-27, 2019.
45. M. Talibov, L. Əzizova, O. Şükürov Şərqi Türkiyənin geotermal sularinin sıxlığının tədqiqi// Azərbaycan və Türkiyə Universitetləri: təhsil, elm, texnologiya”. I Beynəlxalq elmi-praktiki konfransın materialları 2019, 3-cü hissə səh.347-348. Bakı.
46. L. Əzizova, M.Məmmədova, M.Talibov. Stearin turşusunun metil efirinin sıxlığı və səs sürəti. Azərbaycan və Türkiyə Universitetləri: təhsil, elm, texnologiya”. I Beynəlxalq elmi-praktiki konfransın materialları. Bakı.2019, 3 hissə, səh. 355-357
47. L.Azizova. Measurements of the density of geothermal fluids from Dagestan// Azərbaycan və Türkiyə Universitetləri: təhsil, elm, texnologiya”. I Beynəlxalq elmi-praktiki konfransın materialları. Bakı. 2019, 3 hissə, s. 330-344
48. L.Azizova. Экспериментальные и теоретические исследования плотности, (PVTx) свойств бинарной системы $H_2O+LiNO_3$ // Elmi əsərlər. №3, 2019, səh.198-202
49. İ.M. Abdulagatov, M.A. Talybov, L.A. Azizova. Measurements of the density, speed of sound, viscosity and derived key thermodynamic properties of geothermal waters from East Turkey // Geothermics V.88, November 2020, 101884
50. L.Əzizova . Enerji səmərəliliyi. Bioenerji. “Gənclər və elmi innovasiyalar” mövzusunda. Respublika elmi-texniki konfrans. AzTU 2021.
51. L.Akhmedova-Azizova, İ. Abdulagatov. Heat-Mass Transfer and Geodynamics of the Lithosphere. Thermodynamic Properties of

Geothermal Fluids from South Russia: Kayakent and Kizlyar Hot Sources //, Springer, 2021, p. 275-301.

52. L.Akhmedova-Azizova, İ. Abdulagatov. Heat-Mass Transfer and Geodynamics of the Lithosphere Thermodynamic Properties of Geothermal Fluids from South Russia: Izberbash and Ternair Hot Sources// Springer, 2021, p. 303-333.

53. Talybov M.A., Abdulagatov I.M., L.A. Azizova, Mammadova M.A. Study of isobaric heat capacity of geothermal water from «kaklik magara” well spring, Denizli (Turkey)// II Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования» Махачкала, 2022. (SCOPUS)

54 L. Akhmedova-Azizova., M. Talybov, I. Abdulagatov, M. Mammedova G. Nadjafov. Measurements and reference correlation of the density and speed of sound and derived thermodynamic properties of methyl laurate and methyl stearate // Journal of Chemical & Engineering Data. 2022., p. 580-593

55. L. Akhmedova-Azizova, M. Talybov, I. Abdulagatov, M. Mammedova, G. Nadjafov. Measurements and reference correlation of the density and speed of sound and derived thermodynamic properties of methyl laurate and methyl stearate// Thirteen International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications. Baku, Azerbaijan.2022.

56. L.Əzizova, Ü. Əkbərova., İ. Zamanlı. Kəlbəcər rayonunun İstisu bulaqları - alternativ yerli istilik təcizatı mənbəyi// Energy efficiency and green energy technologies.Beynəlxalq konfrans. AzTU .2022

57. L. Azizova, M. Mammadova. Measurements and Reference Correlation of the Density and Speed of Sound and Derived Thermodynamic Properties of Methyl Stearate. “Gənclər və elmi innovasiyalar” mövzusunda Respublika elmi-texniki konfransı. AzTU.Bakı.2022.

58. I. Abdulagatov, L. Akhmedova-Azizova. Thermal Conductivity of Ternary Aqueous H₂O + Li₂SO₄ + Zn(NO₃)₂ Solutions at High Temperatures and Pressures // J. Chem. Eng. Data 2023, V. 68, 6, pp.1279–1290.

59. L. Azizova. Ultrasonic sound velocities, density, adiabatic compressibility, coefficient of thermal expansion of aqueous ethanol at various temperatures (atmospheric pressure)// ANAS Transactions, issue Mechanics, 2023, Vol. 43, №8. Baku
60. L. Akhmedova-Azizova, I. Abdulagatov, M. Mammedova, N. Najafov, M. Talybov. Thermodynamic properties of biofuel components. // AJP C, Fizika, s. 85-89, 2024.

Личный вклад автора

Работы [9,10,13, 18,19, 20, 33, 35, 39, 41, 43, 47, 48, 50,59,60] приведенные в списке научных трудов по докторской диссертации, написаны лично автором. В остальных работах, написанных в соавторстве, постановка научной проблемы, пути и методы ее решения, большой массив экспериментальных данных, их обработка, уравнения состояния принадлежат автору. Работы 37,40,45 выполнены в соавторстве с активным участием автора.

Защита диссертации состоится

года

на заседании Диссертационного совета ВЕД 2.09 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики действующего на базе Диссертационного совета FD 2.09 Азербайджанского Технического Университетана

Азербайджанского Технического Университета

Адрес: Азербайджан, г. Баку, пр. Г.Джавида, 25.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Азербайджанского Технического Университета

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте Азербайджанского Технического Университета

Автореферат разослан

по соответствующим адресам.

Подписано в печать: 15.07.2022

Формат бумаги: А5

Объём:

(количество знаков)

Тираж: 70