

4. Nedostup V.I., Ba Raadi Thermodynamic theory of phase transitions in gas hydrates. XI IUPAC Conf. on Chemical Thermodynamics Abstracts, Como, Italy, 1990, p.199.
5. Information system for calculation of thermodynamical characteristics of gases and fluids-working media of chemical engineering processes/V. Nedostup, Z. Gal'keviche, E. Kominsky, M. Bekker, S. Pochkina, Yu. Kalenderyan, E. Stepanenko, A.A. Ba Raadi//Abst. of Thermophysical Prop., Vienna, Austria, 1990, p.6.29
6. Недоступ В.И., А.А.Ба-Раади. Межмолекулярные взаимодействия и фазовый переход в водных клатратах/УШ Всесоюзный симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул. Тезисы докладов.-Новосибирск, 1990г. с.87-88.

Обозначения

$I_{A,B,C}$ - главные моменты инерции молекул,
 R - радиус вращения,
 E_i - энергия внутреннего вращения,
 V_f - свободный объём,
 $\Phi(r)$ - потенциал межмолекулярного взаимодействия,
 ϵ, r_e, α - параметры потенциала,
 P, V, T, U, H, F - давление, объём, температура, внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца.

г.Одесса, ротاپронт ОИНТЭ. Подписано к печати 26.II.90.
Объем 1,0 н.л. Тираж 100. Заказ 1890-90.

Автореф
Б12

МЕССО УССР

ОДЕССКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕХНИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ

На правах рукописи

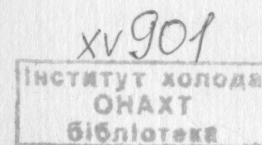
БА-РААДИ Абдулла Ахмед

МЕТОДЫ РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАБОЧИХ
ТЕЛ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОГИДРАТНЫХ
УСТАНОВОК

Специальность 05.14.05 - Теоретические основы
теплотехники

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук



Одесса - 1990

Работа выполнена в Одесском институте низкотемпературной техники и энергетики

Научный руководитель - доктор технических наук,
профессор НЕДОСТП В.И.

Официальные оппоненты: - доктор технических наук,
профессор МАЗУР В.А.
- кандидат технических наук,
с.н.с. ОНУФРИЕВ И.В.

Ведущая организация - Одесский институт инженеров
морского флота

Защита диссертации состоится 22 декабря 1990 г. в
часов на заседании специализированного совета К.068.27.01 при
Одесском институте низкотемпературной техники и энергетики по
адресу: 270057, г.Одесса, ул.Петра Великого, 1/3, ОИИТЭ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института,

Автореферат разослан 26 ноября 1990 г.

Учёный секретарь
специализированного совета
к.т.н., доцент

Р.К.Никульшин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Современный уровень развития промышленности, сельского хозяйства, коммунальной инфраструктуры характеризуется чрезвычайно высоким уровнем энергопотребления. Одновременно с этим возрастает и водопотребление, которое в свою очередь увеличивает количество промышленных и бытовых стоков, сбрасываемых в поверхностные водоёмы. Борьба с этим требует ещё большей энерговооружённости промышленности. Возникает парадоксальная ситуация, когда решение экологических проблем требует большого количества энергии, производство которой является наиболее экологически вредным.

Отсюда возникает проблема в освоении экологически чистых возобновляемых источников энергии и использовании этой энергии для создания источников пресной воды, кондиционирования воздуха и т.д. Это особенно актуально для стран с жарким климатом, у которых на покрытие дефицита пресной воды и создание искусственного холода потребляется от 60% до 90% производимой энергии. Поэтому во многих странах ведутся работы по созданию энерготехнологических систем, использующих солнечную и другие источники энергии. В ряду этих систем определёнными достоинствами отличаются кристаллогидратные установки, позволяющие использовать тепло различного потенциала (в том числе термическую неравновесность морской воды) для опреснения воды и производства технологического холода.

Использование этих систем для различных природных условий требует применения разных рабочих тел. В свою очередь это обстоятельство требует сведений о термодинамических свойствах большого числа веществ - хладонов и газовых гидратов, в том числе неизученных экспериментально, без чего невозможны разработка и проектирование этих установок.

Целью настоящей работы является создание методов расчёта свойств газов и газовых гидратов - рабочих тел кристаллогидратных установок, не требующих экспериментальных данных о свойствах и использующих лишь информацию о молекулярной структуре.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Предложена схема и программа термодинамического расчёта двух циклов кристаллогидратных установок и определены оптимальные параметры процесса.

2. Разработана методика расчёта термодинамических свойств газобразных хладагентов, использующая в качестве определяющего критерия подобия радиус вращения молекул. Создана программа расчёта радиуса вращения на основании данных о конформации молекул.
3. Разработана методика и программа расчёта критических параметров галогенпроизводных углеводородов и рассчитаны эти величины для большого числа экспериментально исследованных хладонов.
4. Создана программа расчёта термодинамических свойств, использующая в качестве исходных данных только сведения о структуре молекул.
5. Обоснован молекулярный критерий диссоциации газовых гидратов.
6. Исследованы термодинамические характеристики кривой фазового перехода гидрат-газ-вода и предложены соотношения для их расчёта.

Практическая ценность работы заключается в том, что предложены удобные для практики методы расчёта термодинамических свойств, не требующие исходных экспериментальных данных, созданы программы, пригодные для использования их в информационных системах, САПРах и т.д.

Основные научные положения заключаются

- в выводе о возможности использования радиуса вращения молекул определённого класса соединений в качестве определяющего критерия подобия;
- в впервые введённом молекулярном критерии разложения газовых гидратов.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались: на VI Международной конференции по теплотехнике (Венгрия, Будапешт, 1989г.), на Всесоюзной научно-практической конференции "Пути интенсификации производства с применением искусственного холода в отраслях агропромышленного комплекса, торговли и на транспорте" (Одесса, 1989г.), на VII Всесоюзной конференции "Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях" (Новосибирск, 1989г.), на VI Всесоюзной конференции "Термодинамика органических соединений" (Минск, 1990г.), на XI Международном симпозиуме ИПАК по химической термодинамике (Италия, Рим, 1990г.), на XVI Европейской конференции по те-

плотфизическим свойствам (Австрия, Вена, 1990г.), на VIII Всесоюзном симпозиуме "Межмолекулярное взаимодействие и конформации молекул" (Новосибирск, 1990г.), на Советании в Министерстве энергетики и воды Йемена.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы из 103 наименований, приложений. Работа изложена на 172 страницах, в том числе 26 таблиц и 21 рисунок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе на основании анализа литературных данных делается вывод о целесообразности использования кристаллогидратного метода в циклах многоцелевых установок, работающих на возобновляемых источниках энергии. Кристаллогидратные установки имеют высокую степень энергетического совершенства, отличаются гибкостью и возможностью приспособиться к параметрам окружающей среды. Приведена схема термодинамического расчёта циклов двух кристаллогидратных установок. Первый - это цикл Смирнова-Клименко с рабочим телом - хлор, построенный на малом интервале температур глубинной и поверхностной воды, характерной для Красного моря (22°C-30°C). Во втором цикле объединены эжекторный контур с солнечным коллектором с кристаллогидратным контуром, использующим градиент температуры морской воды. Рабочее тело - хладон R-142.

Разработаны программы термодинамического расчёта циклов. Программа состоит из блока расчёта процессов и блока расчёта термодинамических свойств рабочих тел. В расчётах использовалось уравнение состояния Редлиха-Квонга в модификации Соаве. Константы уравнения получены из условия наилучшего удовлетворения данным на кривой упругости.

В результате проведенных расчётов сделаны следующие выводы:

- применение гелиоэжекторного контура позволяет исключить сжатие газообразного агента компрессором и повысить эксергетический к.п.д. установки;
- максимум эксергетического к.п.д. предложенного гелиоэжекторного цикла достигается при давлении газа на выходе из эжектора, равном давлению насыщения при температуре выхода для R142;

- в зависимости от природных условий в циклах должны использоваться различные рабочие тела. Поэтому для расчёта и оптимизации цикла необходимо располагать программой, позволяющей на основании ограниченной информации определять весь набор термодинамических свойств рабочих тел.

Вторая глава посвящена разработке метода и программы расчёта термодинамических свойств газов, использующих в качестве исходных параметров величины, полученные из структурных характеристик молекул.

Поскольку для определения численных значений критериев подобия необходимы экспериментальные данные о свойствах, а в некоторых случаях подробные данные, то их полезность ограничена группой достаточно изученных веществ. В то же время в круг использования входит большое число новых соединений, в том числе галогенпроизводных углеводородов, неисследованных экспериментально.

Известно, что молекулярная структура является доминирующим фактором, определяющим интенсивность и характер межмолекулярного взаимодействия. Поэтому, опираясь на сведения о структуре молекул, можно получить численные значения величин, которые аналогично экспериментальным критериям подобия будут отражать различия в термодинамических свойствах.

Наиболее простой путь связан с использованием механического строения молекул. При этом молекула рассматривается как конструкция, состоящая из атомов с известными массами, соединённых связями, длины и углы между которыми определяют структуру молекулы. К числу механических свойств такой конструкции относятся главные моменты инерции, которые несут информацию об эффективных размерах молекулы и распределении атомов. Предложенный Томпсоном радиус вращения молекулы, равный:

$$R = \sqrt{2\pi (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/3} / m} \quad (1)$$

где m - масса молекулы, I_A, I_B, I_C - главные моменты инерции, достаточно хорошо коррелирует с критериями подобия. При этом было обнаружено, что для группы веществ, куда входят углеводороды метанового и этиленового рядов и хладоны, радиус вращения сам может быть использован в качестве критерия подобия.

В современной литературе приведены значения радиуса вращения ряда соединений. Однако для большинства галогенпроизводных этана, которые представляют наибольший интерес, в частности, как

экологически безопасные хладоагенты, этих данных нет. Поэтому в настоящей работе была создана программа для расчёта главных моментов инерции и радиусов вращения молекул. Исходными данными, необходимыми для расчёта, являются сведения о структуре молекул. Часть этих данных была получена в итоге обработки результатов экспериментов, выполненных методами микроволновой спектроскопии, которые позволяют провести точное вычисление междядерных расстояний и углов между связями. В диссертации приводится схема расчёта структурных характеристик по результатам спектроскопического эксперимента.

Особое место в программе занимает расчёт концентрации конформера, т.е. поворотных изомеров или устойчивого расположения атомов вокруг одинарной C-C связи. В равновесную смесь, строго говоря, входит большое число конформеров $N = n_1 + n_2 + \dots + n_m$, которым соответствуют энергетические состояния E_1, E_2, \dots, E_m . Доля каждого из них определяется по формуле:

$$n_i / N = \left\{ 1 + \sum_{i=2}^m \exp \left[(E_i - E_1) / RT \right] \right\}^{-1} \quad (2)$$

Для расчёта энергии внутреннего вращения E_i и координат каждого из поворотных изомеров использовался метод MNDO. Определив концентрацию каждого конформера в поворотно-изомерной смеси, момент инерции можно определить по формуле $I = \sum (n_i / N) \cdot I_i$.

Таким образом, при расчёте радиуса вращения использовались фундаментальные сведения о структуре молекул, полученные как экспериментальным, так и расчётным путём. Итоговые результаты для галогенпроизводных этана приведены в табл. I.

Для прогнозирования свойств совершенно неизученных соединений необходимо располагать надёжным способом определения координат критической точки - $T_{кр.}, P_{кр.}, V_{кр.}, S_{кр.}$. Для решения задачи такого типа широкое распространение получили топологические модели структура-свойство, среди которых достаточной надёжностью и простотой отличается аддитивная схема Фри-Вильсона, в которой предполагается, что свойство может быть представлено как сумма вкладов структурных составляющих. При этом утверждается, что вклад данной группы атомов в свойство не зависит от того, в каком соединении присутствует рассматриваемый фрагмент. Вклады структурных групп в свойство определяются относительно некоторого базиса, поэтому рассматривается лишь приращение к свойству при переходе от одного заместителя к другому, что повни-

Таблица I.

Радиусы вращения галогенпроизводных этана.

№	Кладон	Структурная формула	Радиус вращения, А
1	RII3	CF ₂ Cl-CFCl ₂	3,7719
2	RII4	CF ₂ Cl-CF ₂ Cl	3,6664
3	RII5	CF ₃ -CF ₂ Cl	3,5043
4	RII6	CF ₃ -CF ₃	3,3340
5	RI20	CHCl ₂ -CCl ₃	4,0188
6	RI21	CHCl ₂ -CHCl ₂	3,8452
7	RI22	CHCl-CH ₂ Cl	3,7116
8	RI23	CHClF-CF ₂ Cl	3,5303
9	RI23A	CHCl ₂ -CF ₃	3,6283
10	RI24	CHF ₂ -CF ₂ Cl	3,3300
11	RI24A	CHCl-CH ₃	3,4190
12	RI25	CHF ₂ -CF ₃	3,1865
13	RI31	CH ₂ F-CCl ₃ изомер А	3,6022
14	RI31	CH ₂ F-CCl ₃ изомер В	3,5085
15	RI31	CHCl ₂ -CHCl изомер С	3,5513
16	RI32	CHCl-CHCl	3,5063
17	RI32A	CH ₂ Cl-CF ₂ Cl	3,3248
18	RI33A	CH ₂ Cl-CF ₃	2,2333
19	RI34	CHF ₂ -CHF ₂	3,0632
20	RI34A	CH ₂ F-CF ₂	3,0247
21	RI40	CH ₂ Cl-CHCl ₂	3,5925
22	RI40A	CH ₃ -CCl ₃	3,3559
23	RI41	CFCl ₂ -CH ₃	3,0591
24	RI42B	CH ₃ -CF ₂ Cl	2,7937
25	RI43B	CH ₃ -CF ₃	2,7083
26	RI50	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	2,8775
27	RI50A	CH ₃ -CHCl ₂	2,9829
28	RI52	CH ₂ F-CH ₂ F	2,5137
29	RI52A	CHF ₂ -CH ₃	2,5238
30	RI60	CH ₃ -CH ₂ Cl	2,2660
31	RI70	CH ₃ -CH ₃	1,8073

шает точность расчёта. В общем виде для любого семейства можно записать:

$$x = x_0 + \sum a_i (z_i) \quad (3)$$

Коэффициенты регрессии a_i являются вкладом i -той структурной группы в исследуемое свойство и определяются решением методом наименьших квадратов избыточной системы линейных уравнений вида:

$$x_i = x_0 + \sum_{i=1}^k a_i (z_i) \quad (4)$$

число k определяет представительную выборку исследованных веществ. При этом среднеквадратичное отклонение между вычисленными и экспериментальными значениями свойства x соединений используется в качестве критерия оптимизации.

В рамках этого метода были описаны P, V, T -критические свойства 19 кладонов этанового ряда формулами

$$\begin{aligned} T_{кр.} &= 335,12 + \sum \Delta T_i \\ P_{кр.} &= 29,52 + \sum \Delta P_i \\ \rho_{кр.} &= 213,13 + \sum \Delta V_i \end{aligned} \quad 5$$

где значения $\Delta T_i, \Delta P_i, \Delta V_i$ - являются составляющими для фрагментов молекул (табл.2).

Таблица 2.

Вклады фрагментов молекул в критические параметры.

№	Д-критер	ΔT	ΔP	ΔV
1	-CH ₃	5,61	9,69	-19,42
2	-CH ₂ F	51,46	10,58	-18,52
3	-CH ₂ Cl	115,85	11,50	7,66
4	-CH ₂ Br	142,47	19,94	19,61
5	-CHF ₂	33,36	6,12	-7,14
6	-CHCl	101,70	7,02	29,13
7	-CHCl ₂	168	7,94	61,51
8	-CF ₂ Cl	-19,44	-0,13	8,07
9	-CF ₂ Cl	45,50	1,01	36,24
10	-CF ₂ Br	77,14	2,09	55,81
11	-CCl ₂ F	105,37	2,43	72,92
12	-CFClBr	160,00	4,47	87,16

Таблица 3.

Критические параметры хладонов этанового ряда.

№ Хладон	Структ. ф-ла	T _{кр.} , К	P _{кр.} , атм.	V _{кр.} , см ³ /моль
1 R112	C ₂ F ₂ Cl ₄	545,9	34,38	359
2 R113	CF ₂ Cl-CFCl ₂	485,0	33,26	322
3 R113B2	C ₂ F ₃ ClBr ₂	572,3	36,89	356
4 R114	CF ₂ Cl-CF ₂ Cl	426,1	32,14	286
5 R114A	C ₂ F ₄ Cl ₂	421,1	31,8	294
6 R114B2	CF ₄ Br ₂	489,4	35,3	325
7 R115	CF ₃ -CF ₂ Cl	361,2	30,79	257
8 R116	CF ₃ -CF ₃	296,3	29,3	229
9 R121BI	C ₂ HCl ₃ Br	664,0	42,0	362
10 R122	C ₂ HF ₂ Cl ₃	542,2	39,0	315
11 R122BI	C ₂ HF ₂ Cl ₂ Br	596,8	41,0	329
12 R123	CHFCl-CF ₂ Cl	473,9	33,1	279
13 R124	CHF ₂ -CF ₂ Cl	414,0	36,9	242
14 R124BI	C ₂ HF ₄ Br	445,6	39,0	262
15 R131BI	C ₂ H ₂ FClBr	637,6	53,9	320
16 R132	CHFCl-CHFCl	537,4	43,6	268
17 R132BI	C ₂ H ₂ F ₂ ClBr	523,1	43,9	276
18 R132B	C ₂ H ₂ F ₂ Cl ₂	492,0	42,5	267
19 R133	C ₂ H ₂ F ₃ Cl	432,1	41,4	230
20 R134A	C ₂ H ₂ F ₄	367,1	40,0	202
21 R140	CH ₂ Cl-CHCl ₂	619,8	48,9	282
22 R141B2	C ₂ H ₃ FBr ₂	579,3	56,5	261,9
23 R142	C ₂ H ₃ F ₂ Cl	484,3	47,1	214
24 R142A	C ₂ H ₃ F ₂ Cl	438,3	47,1	223
25 R142B	C ₂ H ₃ F ₂ Cl	386,2	40,7	239
26 R143	C ₂ H ₃ F ₃	419,9	46,2	187
27 R143B	CH ₃ -CF ₃	321,3	39,3	202
28 R150	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	566,8	52,5	228
29 R150A	CH ₃ -CHCl ₂	509,6	47,4	255
30 R150B2	C ₂ H ₄ Br ₂	620,1	69,4	252
31 R151BI	C ₂ H ₄ FBr	529,1	60,0	214
32 R152A	CHF ₂ -CH ₃	374,1	45,5	166
33 R160	C ₂ H ₅ Cl	456,6	50,9	201,4
34 R160BI	C ₂ H ₅ Br	463,2	59,4	213
35 R161	C ₂ H ₅ F	392,2	50,0	175
36 R170	CH ₃ -CH ₃	346,4	49,3	144

В таблице 3 представлены рассчитанные критические параметры 36 хладонов этанового ряда, 19 из которых имеют экспериментальные значения. Из сравнения с экспериментальными величинами видно, что полученные расчётом путём критические параметры неисследованных хладонов обладают достаточно высокой точностью.

Разработанные программы расчёта критических параметров и радиусов вращения молекул позволили создать комплексную программу расчёта термодинамических свойств газов, в которой не использованы нами какие-либо экспериментальные величины. В основе лежит предложенная в ФХИ АН УССР программа, с тем отличием, что вместо параметра Питцера использован радиус вращения, а вводимые в качестве исходных величин координаты критических точек определяются на основе соотношения (5). В диссертации приведены описание программы, текст и примеры, иллюстрирующие точность расчёта.

В третьей главе рассмотрена проблема газовых гидратов с точки зрения определения термодинамических характеристик кривой гидратообразования.

Проведён анализ состояния проблемы гидратообразования и сделаны некоторые выводы относительно соответствия геометрических размеров гостевых молекул размерам ячеек гидратных структур. Кроме этого показано, что для каждой структуры существует большая группа гидратообразователей практически не влияющих на параметры пустой квадратной решётки. В первую очередь это относится к гидратам II структуры, образованной молекулами, размер которых более 0,55 нм, и заполняющих только большие полости. Для этих случаев работа деформации решётки гостевыми молекулами ничтожно мала, а свойства гидратов и параметры кривой фазового перехода определяются исключительно энергией взаимодействия гостевой молекулы с ячейкой гидрата, образованной ориентированными молекулами воды.

В отличие от существующих моделей предлагаемая основана на изучении процесса диссоциации гидрата (а не гидратообразования), который может быть представлен двумя стадиями: выход гостевой молекулы из полости гидрата и разложение плавление лабильной гидратной решётки.

Для первой стадии процесса - выхода молекулы гидратообразователя - предлагается использовать правило Линдемана, относящееся к условию плавления кристаллов. Суть правила Линдемана

на в том, что решётка кристалла разрушается тогда, когда амплитуда термических колебаний молекул, образующих кристалл, становится большей некоторой части пространства, занимаемой молекулами. Применительно к гидрату это означает, что допустимая амплитуда колебаний гостевой молекулы в ячейке не должна превышать некоторой части этой ячейки. Перейдя от амплитуды к объёму, занимаемому колеблющейся молекулой, не трудно показать, что этот объём есть свободный объём гостевой молекулы в классическом приближении самосогласованного поля Леннарда-Джонса и Девоншайра. Теоретические предпосылки ячеечной теории в полной мере описывают ситуацию взаимодействия гидратообразователя с ячейкой. Это позволяет, опуская несложные выводы, записать правило Линдемана в виде:

$$V_f / v = \text{const}$$

где V_f - свободный объём, определяемый как

$$V_f = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-\frac{\Phi(r)}{kT}} dr \quad (6)$$

Здесь $\Phi(r)$ - потенциальное поле в ячейке, v - объём ячейки.

Энергию Гельмгольца гидрата можно представить в терминах теории возмущений

$$F_{\text{гидр.}} = F_{\text{реш.}} + \Delta U \quad (7)$$

где $F_{\text{реш.}}$ - энергия Гельмгольца пустой гидратной ячейки, есть изменение внутренней энергии гидрата за счёт внедрения в полую ячейку гостевой молекулы.

С другой стороны, согласно представлениям Я.И.Френкеля, выражение для свободного объёма можно представить в виде феноменологического соотношения

$$v_f = v e^{-\frac{\chi(v, T)}{kT}} \quad (8)$$

где $\chi(v, T)$ - есть микроскопическая свободная (либо внутренняя) энергия взаимодействия молекулы с потенциальным полем.

Из уравнений (6) - (8) следует критерий фазового перехода

разложения гидрата

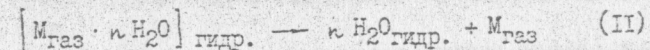
$$\frac{\chi(v, T)}{kT} = \frac{\Delta U}{kT} = \text{const} \quad (9)$$

т.е. отношение внутренней энергии выхода гостевой молекулы из ячейки к температуре есть постоянная величина.

Внутренняя энергия ΔU может быть определена из данных по теплоте разложения гидрата $\Delta H_{\text{гидр.}}$ по формуле

$$\Delta U = \Delta H_{\text{гидр.}} - n \cdot \Delta H_p - (pV)_{\text{газ}} \quad (10)$$

Здесь ΔH_p - теплота плавления пустой гидратной решётки, n - стехиометрическое число из уравнения диссоциации гидрата:



Последовательное рассмотрение процесса, проведенное в диссертации показало, что энергетическое состояние молекул воды в решётках льда и гидрата одинаково. Это позволяет из данных о плавлении льда определить теплоту плавления пустой гидратной решётки, т.к. различие их связано только с числом молекул воды в единице объёма обеих решёток.

В результате выполненных расчётов термодинамических характеристик большого числа гидратов обеих структур получены соотношения, необходимые для определения параметров гидратообразования. В частности, для гидратов II структуры

$$\Delta H_{\text{гидр.}} \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right] = \frac{\Delta U_{\text{н.к.}}}{273,15} T + RTZ + n \cdot 5,13 \quad (12)$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \left(\frac{\Delta U_{\text{н.к.}}}{273,15} + 1 \right) \ln \frac{T}{273,15} - n \cdot 5,13 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273,15} \right) \quad (13)$$

$$\Delta U_{\text{н.к.}} \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right] = 19,4 + 2,4 \sqrt{T_{\text{н.к.}}} \quad (14)$$

$$\ln P_{0I} = 11,58 - 0,3289 \cdot \Delta U_{\text{исп.}} \quad (15)$$

$$\ln P_{0II} = 10,18 - 0,3289 \cdot \Delta U_{\text{исп.}} \quad (16)$$

В приведенных формулах $\Delta U_{н.к.}$ - внутренняя энергия выхода молекулы гидратообразователя при температуре 273,15 К, $P_{0 I}$ - и $P_{0 II}$ - давление диссоциации гидратов при температуре 273,15 К для неполярных и полярных газов, соответственно, $z = PV/RT$ газа.

Особое внимание было уделено вопросу моделирования потенциального поля гостевой молекулы в ячейке. Используя представление о радиусе вращения молекулы R предложена модель сферического потенциального поля, с экспоненциальным отталкиванием при расстоянии от центра ячейки $r > R$ и имеющая минимум при $r_e = R$. Окончательный вид потенциала, удовлетворяющего этим условиям:

$$\Phi(r) = \frac{\epsilon}{\alpha - 1} \exp\left[\alpha\left(1 - \frac{r}{r_e}\right)\right] - \frac{\alpha \epsilon}{\alpha - 1} \frac{r_e}{r} \quad (17)$$

При этом следует учесть, что минимальное значение энергии ϵ по смыслу совпадает и численно равно внутренней энергии выхода гостевой молекулы в нижней точке кривой фазового перехода гидрат-вода-газ ΔU . Крутизна потенциала α по данным большого числа исследователей, использующих атом-атомную схему расчёта энергии взаимодействия молекул, равна 13,5. Предложенный потенциал может быть использован в существующих теориях процесса гидратообразования с большим успехом, чем модельные, т.к. он полнее отражает реальную ситуацию в ячейке.

ВЫВОДЫ

Основные итоги диссертационной работы могут быть сформулированы следующим образом.

1. В результате термодинамического расчёта двух кристаллогидратных циклов, работающих на воспроизводимых источниках энергии, определены оптимальные параметры процессов и сделаны выводы относительно необходимости использования различных рабочих тел, соответствующих природным условиям. Показано, что для проведения этих исследований необходим большой объём информации о термодинамических свойствах веществ, в том числе веществ, неизученных экспериментально.
2. Вместо экспериментальных критериев подобия Питцера, Л.П. Фи-

- липова и др. можно использовать величины, определяемые из сведений о структуре молекул и, в частности, радиус вращения. Разработана методика и программа расчёта этой величины.
3. Метод расчёта критических параметров галогенопроизводных углеводородов, основанный на аддитивной схеме суммирования вкладов структурных групп в свойство, позволил рассчитать критические параметры большого числа фторхлорпроизводных этана, в том числе экспериментально неизученных.
 4. Разработанная программа расчёта термодинамических свойств газов не использует какой-либо исходной экспериментальной информации.
 5. Впервые предложенный критерий диссоциации гидратов на газ и воду, основанный на правиле Лидемана и теории Леннарда-Джонса и Девоншайра, подтверждается экспериментальными данными.
 6. Разработанные обобщённые соотношения позволяют рассчитать термодинамические характеристики кривой диссоциации газовых гидратов.
 7. Предложенная модель сферического потенциального поля описывает взаимодействие гостевой молекулы с полостью гидрата.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Nedostup V.I., Ba Raady A.A. Thermodynamic cycles in solar energy for air conditioning and sea water desalination//Proceeding of 6th Conf. on Thermogrammetry and Thermal engineering. VII Budapest, Hungary, 1989, p.521-524.
2. Расчёт термодинамических свойств газообразных и жидких углеводородов по их структурным характеристикам/В.И.Недоступ, В.Е.Кузьмин, Е.И.Вабушкина, А.А.Ба-Раади//VI Всесоюзная конференция "Термодинамика органических соединений".Тезисы докладов.-Минск, 1990г., С.290.
3. Исследование теплотехнических свойств хладонов в рамках топологической модели с помощью инвариантов взвешенных графов/Н.В.Витк, В.Е.Кузьмин, В.И.Недоступ, И.В.Кучанова, А.А.Ба-Раади//VIII Всесоюзная конференция "Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул и химических исследованиях".Тезисы докладов.-Новосибирск, 1989г.-С.260-261.

xv901

