

УДК 536.7: 544.3.01

М. А. Талибов, Д. Т. Сафаров, А. Н. Шахвердиев,
Е. Р. Хассел

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ЯРДЫМЛИНСКОГО РАЙОНА АЗЕРБАЙДЖАНА

Ключевые слова: Геотермальные и минеральные воды, давление насыщенных паров, температура, статический метод, эмпирическое уравнение Антуана.

В данной статье приводятся экспериментальные исследования давления насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана. Опыты были проведены в лабораториях кафедры «Техническая термодинамика» Ростокского университета Германии с использованием абсолютного и дифференциального статического метода.

Keywords: geothermal and mineral waters, vapour pressure, temperature, static method, Antuan empirical equation.

In the present paper, the experimental results of geothermal and mineral waters of the Yardimli district of Azerbaijan are given. The experiments were carried out using the static and differential methods in the laboratories of the University of Rostock, Germany.

Введение

Ярдымлинский район — административная единица на юго-востоке Азербайджана и один из красивейших уголков Азербайджана, расположившийся в Талышских горах. Красивый природный ландшафт, холодные и горячие минеральные воды, благоприятный влажный климат и развитая транспортная сеть обуславливают развитие в районе курортов и туристических баз. Район богат термальными и минеральными источниками. В разных уголках района имеются также многочисленные термальные и минеральные воды: Арус, Алиабад, Пештесар, Мирзехан, Сойугбулаг, Корбулаг, Багбулаг и др.

В течение нескольких лет между кафедрами «Тепло- и хладотехника» Азербайджанского технического университета и «Техническая термодинамика» Ростокского университета Германии развиваются всесторонние научные связи, одной из которых являются исследования теплофизических свойств геотермальных и минеральных вод различных стран (Германия, Азербайджан, Россия, Турция и т.д.). Данная работа является частью этих исследований. В этой работе приводятся результаты давления насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана.

Экспериментальная часть

Измерения давления насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана проводились в лабораториях кафедры «Техническая термодинамика» Ростокского университета Германии с использованием двух различных установок:

- при $T=(274.15 - 323.15)$ К - реализующий абсолютный и дифференциальный статический метод (рис. 1).
- при $T=(323.15 - 413.15)$ К - реализующий абсолютный статический метод (рис. 2).

Основную часть установки (рис. 1) для измерения давления насыщенных паров при температурах $T=(274.15 - 323.15)$ К составляют стеклянные ячейки (3, 4, 27), которые имеют внутренние и внешние объемы, между которыми течет дистиллированная вода, подаваемая из термостата Lauda Gold R-415, Германия (21). Температура в измерительных ячейках создается и стабилизируется при помощи термостата (21) с точностью ± 0.01 К и измеряется платиновыми термометрами РТ-100 (6, 35) с точностью ± 0.01 К. Измерительные ячейки имеют объем примерно 80 см^3 . Для растворов с низкими концентрациями, давление насыщенных паров которых очень близко к давлению насыщенных паров растворителя, и эта разница меньше чем погрешность статической ячейки (10-30 Па), измерения проводились в дифференциальной части (3, 4) установки. В этой части две ячейки совмещены в один водяной резервуар. Температура во всем объеме резервуара измеряется с помощью платинового термометра РТ-100 (6) с точностью ± 0.01 К.

Давление насыщенных паров в измерительных ячейках измеряется с помощью высокоточных измерителей давлений (10) MKS Baratron, типа 616A (США) в дифференциальной части с точностью $p = \pm(1 \text{ до } 3)$ Па и MKS Baratron, типа 615A (США) в статической части (23) с точностью $p = \pm(10 \text{ до } 30)$ Па. Эти измерители давления термостатируются при температуре $T=333.15 \pm 0.01$ К в специальных резервуарах для поддержания постоянной температуры (11, 22). Вода в резервуары подается через термостат Naaki, Германия (16).

Полученные результаты передаются на индикаторы сигнала давления (13, 14) через переходники (12, 15), а потом непосредственно в центральный компьютер (34) с помощью управляемой программы LabVIEW. На этот компьютер также передаются измеренные значения температуры всех из-

мерительных ячеек. Компьютер определяет стабилизацию давления насыщенных паров при данной температуре, а после измерений значений давления изменяет температуру эксперимента на следующую по заданному интервалу до максимального значения. После достижения максимальной температуры эксперимента, компьютер изменяет температуру в противоположную сторону и происходит измерение давления насыщенных паров до минимальной тем-

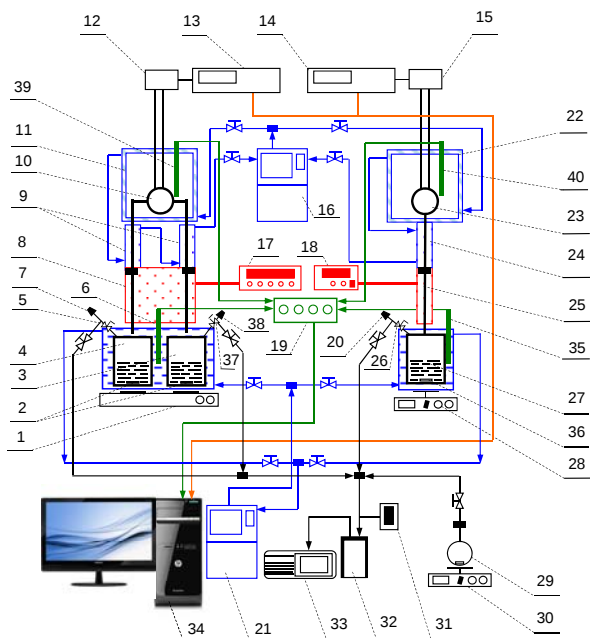


Рис. 1 - Экспериментальная установка для определения давления насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана: (1), (28), (30) магнитная мешалка; (2), (36) магнит, (3) ячейка дифференциального метода для чистой воды; (4) ячейка дифференциального метода для образца; (5), (37) клапаны для закрывания ячейки дифференциального метода для образца и (26) статического метода для образца; (6), (35), (39), (40) платиновые термометры сопротивления с 4-х канальным входным модулем получения и накопления данных Омега РТ-104А (19); (7), (20), (38) соединения для заполнения образца; (8), электрическое нагревание соединений ячейки с измерителями давления MKS Baratron 616А и (25), MKS Baratron 615 А; (9), водяное нагревание соединений ячейки с измерителями давления MKS Baratron 616А и (24), MKS Baratron 615 А; (10) измеритель давления MKS Baratron 616А в дифференциальном методе и (23) MKS Baratron 615А в статическом методе; (11) резервуар для поддержания постоянной температуры для измерителя давления в дифференциальном методе и (22) в статическом методе; (12) соединитель сигнала давления с индикатором давления дифференциального метода и (15) статического метода; (13) индикатор сигнала давления дифференциального метода и (14) статического метода; (16) термостат HAAKE F5; (17) системы управления электронного нагревателя для дифференциального метода и (18) для статического метода; (21) Термостат Lauda Gold R-415; (27) ячейка статического метода; (29) колба для заполнения образца; (31) вакуумный индикатор TTR100; (32) ловушка с жидким азотом; (33) вакуумный насос; (34) компьютер для управления установкой

пературы. Таким образом происходит повторение экспериментальных точек. Кратность повторения также можно задать в компьютерную систему заранее. В установке также предусмотрено ручное измерение температуры с помощью платинового термометра РТ-100. Он используется как запасной, на случай выхода из строя электронных систем. В таком случае эксперименты продолжаются вручную.

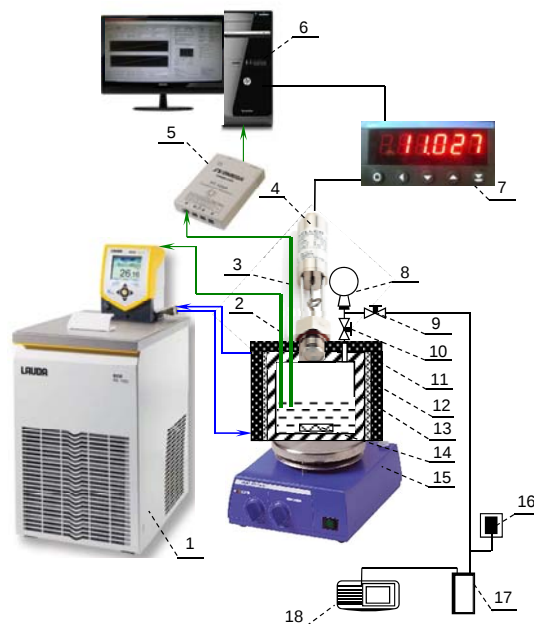


Рис. 2 - Экспериментальная установка для измерения давления насыщенных паров при температурах $T=(328.15 \text{ до } 473.15) \text{ K}$: (1) термостат LAUDA ECO RE 415 G; (2), (3) платиновые термометры сопротивления; (4) измерители давления SERIE 35 X HTC; (5) 4-х канальный входной модуль получения и накопления данных температуры Омега РТ-104А; (6) компьютер для управления установкой; (7) индикатор давления; (8) Колба для заполнения установки измеряемой жидкости; (9), (10) вентили; (11) изоляция измерительной ячейки; (12) резервуар для поддержания постоянной температуры в измерительной ячейке; (13) измерительная ячейка; (14) магнит; (15) магнитная мешалка; (16) вакуумный индикатор TTR100; (17) ловушка с жидким азотом; (18) вакуумный насос

Перед проведением экспериментов измерительная ячейка промывается водой, ацетоном и вакуумируется с помощью вакуумной системы (31-33). Процесс проводится около 2-3 часов, до тех пор пока в измерительных системах не получаются минимальные давления в пределах погрешности эксперимента. Измерительная ячейка заполняется примерно наполовину. Образец заполняется в вакуумированную ячейку с помощью специальной колбы, соединенной металлическим наконечником (7, 20, 38). После заполнения ячеек жидкостью часть его испаряется на паровую фазу и создает давление насыщенных паров над жидкостью. После определенного времени производится измерение давления насыщенных паров данного образца в данном стационарном режиме.

В данном случае мы измеряли давление насыщенных паров геотермальных и минеральных вод, внутри которых имеются растворенные газы, и в паровую фазу испаряется вода и растворимые газы. Поэтому давление насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана есть суммарное давление насыщенных паров водяного пара и растворимых газов.

Магниты (2, 36), находящиеся в измерительных ячейках, вращаются внутри с помощью магнитных мешалок (1, 28) и помогают стабилизации системы «жидкость-пар».

Для соединения измерительных ячеек и измерителей давления MKS Baratron использовалась специальная конструкция, так как они расположены друг от друга на расстоянии примерно 40 см. В стеклянные измерительные ячейки приварены специальные переходники «стекло-металл» фирмы MDC Vacuum Limited (Англия). На металлическую часть припаяны специальные штуцера фирмы VAT Deutschland GmbH, между которыми имеются уплотнительные диски с резиновой прокладкой. Второй штуцер соединяется с измерителем давления с помощью капиллярной трубки. Такая конструкция уменьшает потери при измерении давления насыщенных паров, но не исключает их полностью. Это можно проверить с использованием веществ, давление насыщенных паров которых известно с высокой точностью (например: вода, алифатические спирты и т.д.). Для предотвращения этих потерь между стеклянными измерительными ячейками и измерителем давлений MKS Baratron сначала использовано электрическое (8, 25) нагревание (так как в месте соединения обоих штуцеров возникает сложность при конструировании водяной рубашки), затем водяное (9, 24). После многократного измерения давления насыщенных паров эталонных образцов (вода, метанол, этанол, ацетон и т.д.) была установлена мощность электрического напряжения для каждой измеряемой температуры, которая создается с помощью системы управления электронагревателей (17, 18).

Для измерения давления насыщенных паров при высоких температурах, когда измеряемое давление становится выше атмосферного, стеклянные ячейки оказываются непригодными. Для этой цели, была сконструирована вторая установка измерения

давления насыщенных паров при температурах $T=(328.15 \text{ до } 473.15) \text{ К}$ (рис.2).

Экспериментальная установка для измерения давления насыщенных паров при температурах $T=(328.15 \text{ до } 473.15) \text{ К}$ состоит из металлической ячейки из нержавеющей стали V4A (Германия). Внутренний объем ячейки составляет примерно 140 см^3 , который включает в себя объем самой ячейки, соединительных трубок и половину объема вентиля (10), за вычетом объема платиновых термометров (2, 3), находящихся внутри ячейки.

Температура внутри измерительной ячейки, расположенной внутри резервуара (12), заполненного силиконовым маслом (KORASILON oil M50 (Kurt Obermeier GmbH & Co. KG, Германия), создается с помощью термостата (1) LAUDA ECO RE 415 G (Германия) с точностью $\Delta T=\pm 0.01 \text{ К}$. Температура ячейки измеряется с помощью двух платиновых термометров сопротивления (2, 3) PT-100 (1/10 DIN Class B, Temperatur Messelemente Hettstedt GmbH, Германия), которые соединены к 4-х канальному входному модулю получения и накопления значений температуры (5) Омега PT-104A (Omega Engineering, inc., США). Один термометр подключен к термостату для непосредственной передачи информации. С помощью этого термометра термостат создает измеряемую температуру прямо в измерительной ячейке, а не в самом термостате. Это очень важный момент, при котором любую температуру с высокой точностью можно создать прямо в измеряемой среде. Второй термометр сопротивления передает измеряемую температуру в компьютер.

Давление насыщенных паров измерялось с помощью измерителя давления (4) (SERIE 35 X HTC, Omega GmbH & Co., Германия) с точностью $\Delta P=\pm 2000 \text{ Па}$.

Перед проведением эксперимента измерительная ячейка промывается водой, ацетоном и вакуумируется с помощью вакуумной системы (16-18). Процесс проводится около 5-6 часов, до тех пор пока в измерительных системах не получаются минимальные давления в пределах погрешности экспериментов. После этих подготовительных этапов установку можно использовать непосредственно для проведения экспериментов. Потом закрывается вентиль (9) и открывается вентиль (10). С использованием специальной колбы (8) образец заполняется в измерительную ячейку примерно на половину, далее вентиль (10) закрывается. После заполнения ячеек жидкостью часть его испаряется и создает давление насыщенных паров над жидкостью. Для создания равновесного состояния используется магнитная мешалка (15). Внутри измерительной ячейки имеется магнит (14), который вращается с вращением магнитной мешалки, находящейся под измерительной ячейкой. Через заранее заданный интервал времени (обычно 1 мин.) производятся измерения давления насыщенных паров данного образца и передаются в компьютер. Стационарный режим с постоянной температурой достигается примерно в течение 50-70 минут. Но установка передает информацию о давлении насыщенных паров с определенным интервалом времени. Во время анализа эксперимен-

та используются только данные при стационарном режиме с постоянной температурой. После этого компьютер, используя программу LabView, изменяет температуру установки и переходит на другой температурный режим. Таким образом эксперименты продолжается от низкой температуры ($T=333.15$ К) до высокой ($T=413.15$ К) с интервалом $\Delta T=10$ К (этот интервал тоже можно задать перед экспериментом). После достижения максимальной температуры компьютер, используя программу LabView, останавливает работу установки.

Результаты экспериментов

Полученные результаты давлений насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана приведены в таблице 1 и для наглядности приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3, давление насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского

района Азербайджана выше, чем давление насыщенных паров чистой воды. Этот факт можно объяснить тем, что в природной воде имеются растворимые газы, которые также создают давление паров [4]. Для эксперимента использовались геотермальные и минеральные воды Ярдымлинского района Азербайджана в том состоянии, в котором они выходят на поверхность земли, т.е. без извлечения растворенных в них газов. Поэтому растворенные газы оставались в образцах во время проведения экспериментов для определения давления насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана. В результате этих экспериментов мы измерили абсолютное давление насыщенных паров заполненного образца. Давление насыщенных паров всех измеряемых образцов близки друг к другу, за исключением образца «Пештасар».

Таблица 1 - Давления насыщенных паров геотермальных, минеральных и питьевых вод Ярдымлинского района Азербайджана

“Арус”		“Алиабад”		“Пештасар”		“Шалала”	
T/K	p/Pa	T/K	p/Pa	T/K	p/Pa	T/K	p/Pa
274.21	1075	274.20	1151	274.28	2249	274.16	810
277.27	1312	278.11	1486	277.21	2705	277.14	996
283.17	1900	284.20	2176	283.87	4050	283.88	1561
292.20	3240	292.71	3597	292.35	6566	292.22	2632
301.91	5529	302.17	6054	301.70	10789	301.73	4586
310.89	8769	310.85	9456	309.23	15698	313.24	8531
323.44	15929	323.47	17227	323.47	30221	323.02	13896
333.15	24432	333.15	26358	333.15	45495	333.15	22260
343.15	36913	343.15	39755	343.15	67551	343.15	34368
353.15	54355	353.15	58416	353.15	97810	353.15	51617
363.15	78192	363.15	83826	363.15	138429	363.15	75602
373.15	110111	373.15	117720	373.15	191890	373.15	108233
383.15	152068	383.15	162094	383.15	261000	383.15	151752
393.15	206292	393.15	219205	393.15	348893	393.15	208747
403.15	275291	403.15	291572	403.15	459015	403.15	282166
413.15	361849	413.15	381968	413.15	595110	413.15	375315
“Мирзахан”		“Союгбулаг”		“Корбулаг”		“Баг-булаг”	
T/K	p/Pa	T/K	p/Pa	T/K	p/Pa	T/K	p/Pa
274.18	938	274.24	815	274.23	849	274.24	707
278.11	1207	277.15	1002	278.10	1108	277.26	874
283.20	1657	283.39	1533	284.88	1733	283.38	1324
291.85	2767	291.41	2564	292.46	2776	293.98	2592
301.44	4718	303.50	5237	303.76	5321	303.47	4520
310.44	7552	313.13	8825	313.20	8789	313.17	7668
322.98	13912	322.97	14482	322.94	14233	322.93	12586
333.15	22062	333.15	23316	333.15	22781	333.15	20414
343.15	33790	343.15	36047	343.15	35005	343.15	31756
353.15	50494	353.15	54153	353.15	52310	353.15	48030
363.15	73774	363.15	79268	363.15	76225	363.15	70816
373.15	105575	373.15	113331	373.15	108557	373.15	102017
383.15	148226	383.15	158596	383.15	151409	383.15	143883
393.15	204474	393.15	217640	393.15	207183	393.15	199035
403.15	277506	403.15	293367	403.15	278589	403.15	270469
413.15	370980	413.15	389000	413.15	368633	413.15	361572

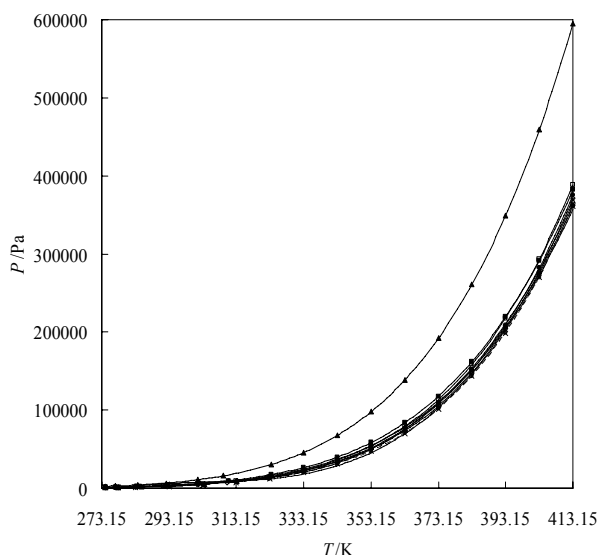


Рис. 3. Зависимость давления насыщенных паров р геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана от температуры: (◆, “Арус”; ■, “Алибад”; ▲, “Пештасар”; ●, “Шалала”; □, “Мирзахан”; □, “Союгбулаг”; △, “Корбулаг”; ○, “Баг-булаг”; – х –, Вода [4])

Этот образец имеет огромное количество растворимых газов и богат минеральными элементами.

Теоретическое описание экспериментальных результатов

Вследствие того, что эксперименты проводились в определенном интервале температур, для вычисления давления насыщенных паров [5] каждого образца в индивидуальной форме получено эмпирическое уравнение Антуана:

$$\ln p = A - B/(T + C). \quad (1)$$

здесь: p – давление пара в Па, T – абсолютная температура в К, A , B и C – коэффициенты, которые приведены в таблице 2 вместе с погрешностью описания экспериментальных данных давлением насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана, которые были рассчитаны по формуле:

$$\delta p/p = 100/n \cdot \sum_{i=1}^n [(p_{\text{экс.}} - p_{\text{рас.}})/p_{\text{экс.}}] \quad (2)$$

где $p_{\text{экс}}$ – экспериментальные значения давления насыщения, $p_{\text{рас}}$ – значения, рассчитанные по уравнению (1).

Анализируя химические свойства этих образцов [3], можно сказать, что эти источники не так сильно отличаются друг от друга по своим свойствам за исключением воды «Пештасар» и составляют основной потенциал геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана.

Таблица 2 - Коэффициенты A , B , C уравнения (1) для геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана

Воды	A	B	C	$\delta p/p$, %
“Арус”	22.9559	3874.47	-31.6874	0.0049
“Алибад”	22.7030	3691.06	-38.4193	0.0026
“Пештасар”	22.7613	3544.47	-38.6595	0.0018
“Шалала”	23.2279	3889.92	-38.8469	0.0059
“Мирзахан”	23.6111	4186.88	-25.1102	0.0107
“Союгбулаг”	22.8490	3628.01	-49.5363	0.0023
“Корбулаг”	22.8636	3703.83	-44.4623	0.0092
“Баг-булаг”	23.3880	3968.37	-38.4121	0.0090

Закключение

Впервые были исследованы давления насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана. Полученные данные были сравнены с давлением насыщенных паров чистой воды, и получены коэффициенты уравнения Антуана. Растворенные газы играют значительную роль при исследовании давления насыщенных паров образцов.

Сегодня геотермальные и минеральные воды Ярдымлинского района Азербайджана используются в основном в лечебных и питьевых целях. Используя природные богатства района и отличный климат, из которых преобразуются и обогащаются эти водные источники, здесь можно развивать туристические, лечебные и др. объекты, и оказывать услуги населению. В этом направлении ведутся различные работы. В районе уже создано несколько центров отдыха и туристических баз, где есть все условия для гостей.

Литература

1. <http://ru.wikipedia.org>
2. Талибов, М.А. Химический состав (Катионы) геотермальных, минеральных и питьевых вод Ярдымлинского района Азербайджана, Мониторинг. Наука и технологии», 2012, №1 (10), 48-53.
3. Wagner, W., Pruß, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, *Journal of Physical Chemistry Reference Data* 2002, 31, 387-535.
4. Э.В. Осипов, Ф.М. Сайрутдинов, Э.Ш. Теляков, К.С. Садыков, Вестник Казанского технологического университета, 15, 13, 213 - 216 (2012).
5. А.Е. Воронин, Р.Р. Сафин, А.Ф. Зигангараев, Вестник Казанского технологического университета, 9, 505 - 511 (2010).