

УДК.536.17:622.276

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

А. Р. Базаев, Э. А. Базаев*

*Учреждение Российской академии наук Институт проблем геотермии
Дагестанского НЦ РАН, Махачкала, Россия*

*emilbazaev@mail.ru

Поступила в редакцию 1.12.2009 г.

Приведены некоторые результаты экспериментального исследования p – ρ – T зависимости бинарных смесей вода—азот, вода—углеводород, вода—спирт и спирт—углеводород в диапазоне параметров, включающем критическое и сверхкритическое состояния. Установлены ранее не известные особенности их термодинамического поведения, которые представляют интерес для теории растворов и важны для технологических и конструкционных расчетов. Обоснована возможность применения данных смесей для повышения эффективности различных технологических процессов.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритический растворитель, гомогенные газовые смеси, концентрация, фактор сжимаемости, фаза, фазовый переход, кривая сосуществования, критические параметры.

ВВЕДЕНИЕ

Вода, спирты и углеводороды широко используются во многих отраслях промышленности в качестве растворителей и теплоносителей (рабочих веществ) [1—4]. Данные по фазовому поведению и p – ρ – T зависимости их в различных агрегатных состояниях, в том числе вблизи критической точки и в сверхкритическом состоянии, нужны, например, для расчетов процессов и аппаратов сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), сверхкритического водного окисления (СКВО), термодинамических циклов энергоустановок и т. д.

Вода в сверхкритическом состоянии является универсальным, термостабильным и экологически чистым растворителем, обладает неограниченной смесимостью со многими как органическими, так и неорганическими соединениями. Однако высокие значения критических параметров воды (647,096 К; 22,064 МПа) ограничивают ее применение в качестве экстрагента в ряде сверхкритических флюидных (СКФ) технологий. Изменить диапазон рабочих параметров высококипящего экстрагента — воды можно путем смешения ее с низкокипящими растворителями (т. е. созданием системы растворитель + соразтворитель). Преимущество смесевых растворителей по сравнению с индивидуальными состоит в том, что можно изменить их критические параметры путем подбора компонентов (органический + органический, органический + неорганический, полярный + полярный, полярный + неполярный, неполярный + неполярный) и состава и реализовать технологические процессы в

широком диапазоне температур и давлений. Кроме того, использование сверхкритических смесей в качестве экстрагентов позволяет создать унифицированное оборудование, пригодное для реализации различных вариантов СКФЭ, что экономически целесообразно. Использование смесей в качестве рабочих веществ в тепловых схемах энергоустановок, предназначенных для преобразования энергии нетрадиционных возобновляемых источников (НВИЭ) в электрическую, имеет также много экономических преимуществ перед использованием индивидуальных рабочих веществ [5–7].

Для разработки экологически чистых и экономически эффективных СКФ и СКВО технологий нужны достоверные данные по фазовому равновесию и p – ρ – T зависимостям для смесей технически важных веществ в широком диапазоне параметров, включая состояние вблизи критической точки и в сверхкритической области.

Данная работа не посвящена обзору данных о фазовых равновесиях и p – ρ – T зависимостях смесей. В ней приводятся только те результаты наших исследований, которые представляют, как мы считаем, несомненный интерес для теории и практических приложений СКФЭ и СКВО.

Информацию об исследованиях в этой области можно найти, например, в обзоре [8, 9].

Нами были проведены измерения p – ρ – T – x зависимостей для следующих смесей (таблица 1):

- вода — азот в гомогенной газовой и сверхкритической (СК) областях;

Таблица 1

Диапазон изменения параметров исследованных смесей

Смесь	T , К	p , МПа	ρ , кг/м ³	Мольная доля 2-го компонента
Вода — азот	523,15; 573,15; 663,15	3 ÷ 70	10 ÷ 500	0,20 ÷ 0,80
Вода — метан	523,15; 573,15; 623,15; 653,15	3 ÷ 70	10 ÷ 540	0,05 ÷ 0,85
Вода — пентан	647,1	2 ÷ 40	20 ÷ 600	0,03 ÷ 0,70
Вода — гексан	523,15; 573,15; 623,15; 643,15; 647,1; 648,15	2 ÷ 40	2 ÷ 600	0,03 ÷ 0,90
Вода — гептан	573,15; 623,15; 643,15; 647,1; 648,15; 653,15; 673,15	2 ÷ 38	2 ÷ 600	0,04 ÷ 0,90
Вода — октан	623,15; 647,1	3 ÷ 36	10 ÷ 480	0,03 ÷ 0,80
Вода — бензол	623,15; 648,15		10 ÷ 580	0,03 ÷ 0,90
Вода — толуол	623,15; 648,15; 653,15	3 ÷ 36	10 ÷ 580	0,03 ÷ 0,90
Вода — метанол	373,15 ÷ 673,15	0,2 ÷ 50	50 ÷ 750	0,2; 0,5; 0,8
Вода — этанол	373,15 ÷ 673,15	0,2 ÷ 50	50 ÷ 650	0,2; 0,5; 0,8
Вода — <i>n</i> -пропанол	373,15 ÷ 673,15	0,2 ÷ 50	50 ÷ 650	0,2; 0,5; 0,8
Этанао — <i>n</i> -пентан	373,15 ÷ 623,15	0,2 ÷ 40	30 ÷ 500	0,5
Этанао — <i>n</i> -гексан	373,15 ÷ 623,15	0,2 ÷ 40	30 ÷ 500	0,5
Этанао — <i>n</i> -гептан	373,15 ÷ 623,15	0,2 ÷ 40	50 ÷ 500	0,2; 0,5; 0,8
Этанао — <i>n</i> -октан	373,15 ÷ 623,15	0,2 ÷ 40	50 ÷ 500	0,2; 0,5; 0,8

- вода — метан в гомогенной газовой и СК областях;
- вода — углеводород (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан, бензол, толуол) в гомогенной газовой и сверхкритической областях;
- вода — спирт (метанол, этанол, *n*-пропанол) в двухфазной, околокритической и СК областях;
- этанол — углеводород (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан) в двухфазной, околокритической и СК областях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения p — ρ — T зависимостей проведены по изотермам и изохорам методом определения сжимаемости на экспериментальной установке, в которой реализован усовершенствованный вариант конструкции пьезометра постоянного объема (рис. 1), отличающийся от известных аналогов отсутствием балластных объемов. Подробное описание экспериментальной установки и методики проведения измерений дано в [10—12].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерений обработаны в различных сечениях термодинамической поверхности и представлены в виде диаграмм и таблиц. Подробную информацию можно найти, например, в [11—15].

Неожиданные результаты измерений p — ρ — T — x зависимостей были получены для гомогенных газовых смесей воды с азотом и метаном. На рис. 2 приведена диаграмма термодинамической поверхности « p , v_m , x » смеси вода — метан в СК состоянии при температуре 653,15 К, а на рис. 3 — диаграмма зависимости величины фактора сжимаемости $Z = pv_m/RT$ (v_m — молярный объем смеси, R — универсальная газовая постоянная) от давления. Эти данные позволяют заключить, что смесь паров воды с метаном в СК состоянии является гомогенной во всем диапазоне составов при давлениях до 60 МПа. Причем значение безразмерной величины Z (характеризующей степень отклонения свойств реального газа от свойств идеального газа при одинаковых условиях) смеси находится между его значениями для чистых компонентов. Для СК смеси, состоящей из воды и метана (молярное соотношение $\sim 2 : 3$), величина Z близка к единице и практически не зависит от давления до 60 МПа. Газовые смеси вода — метан и вода — азот, в которых молярная доля метана и азота составляет $\sim 0,75$, проявляют идеальное поведение при температуре 573,15 К при давлениях до 8 МПа (рис. 4, 5). Из этого факта следует, что смеси реальных газов, состоящих из полярных и неполярных компонентов, в определенных диапазонах изменения состава и параметров могут находиться в термодинамическом состоянии, подобном идеальному газу ($Z = 1$). Но это не означает, что в данных смесях при этих условиях отсутствует межмолекулярное взаимодействие. Наоборот, результат эксперимента подтверждает сложный характер взаимодействия полярных молекул с неполярными. Исходя из модели идеального газа, можно предположить, что при определенных температурах и составах, независимо от давления, в гомогенных газовых смесях воды с азотом и метаном силы притяжения и отталкивания между молекулами уравниваются друг друга. Эти особенности в термодинамическом поведении газовых смесей расширяют наши знания о механизме межмолекулярного взаимодействия и важны для теоретического обоснования моделей потенциальных функций. Очевидно

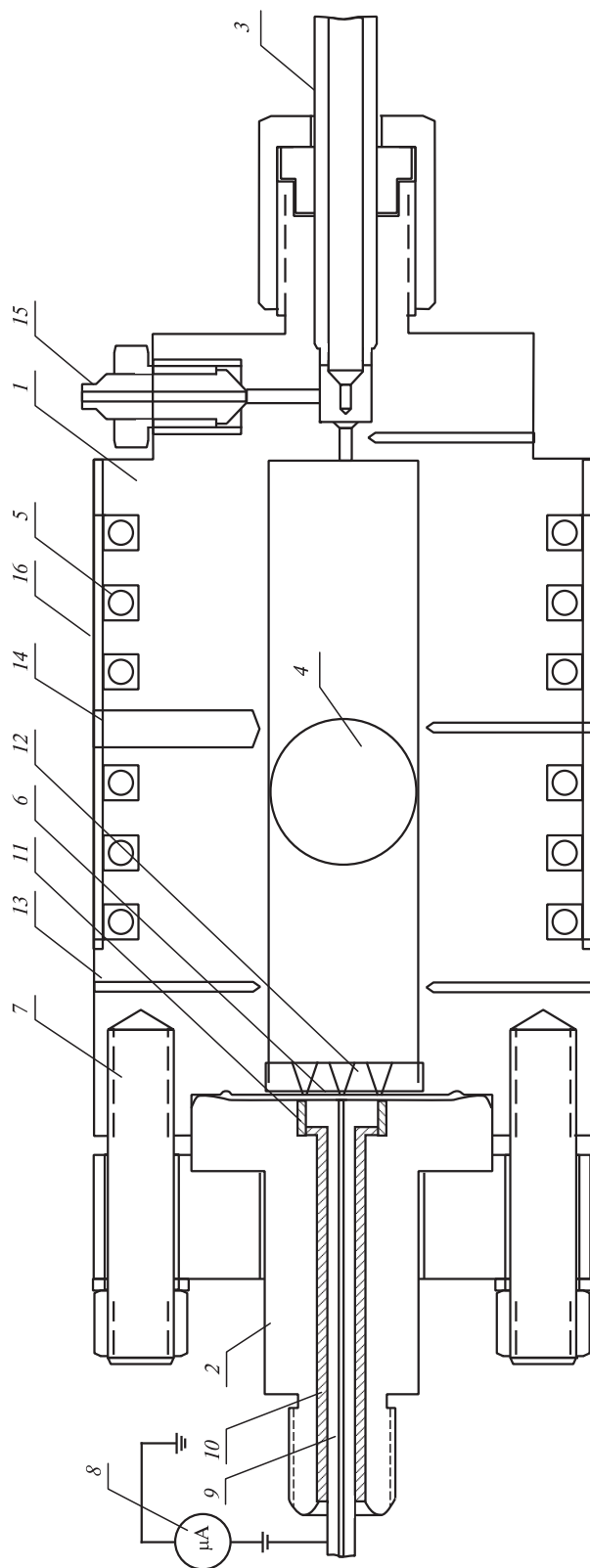


Рис. 1. Пьезометр постоянного объема:

1 — корпус пьезометра; 2 — корпус дифференциального мембранного разделителя; 3 — запорный (регулируемый) вентиль; 4 — шарик; 5 — диск с электронагревателем; 6 — мембрана; 7 — болт; 8 — микроамперметр; 9 — токоввод-контакт; 10 — керамическая трубка; 11 — слюда; 12 — диск с отверстиями; 13 — отверстие (карман) для термопары; 14 — ниппель; 15 — кожу

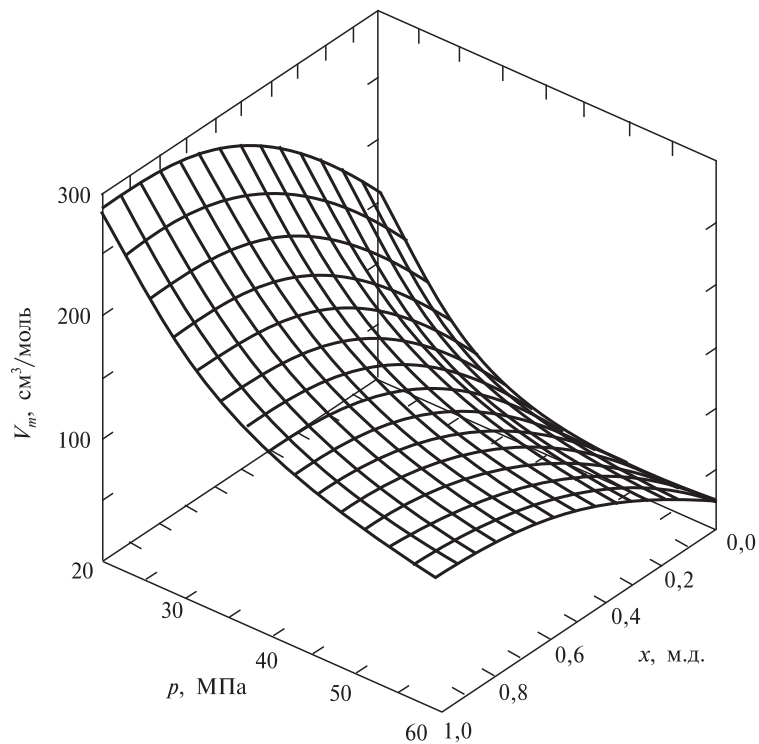


Рис. 2. Поверхность p , v_m , x равновесия для смеси вода—метан при 653,15 К

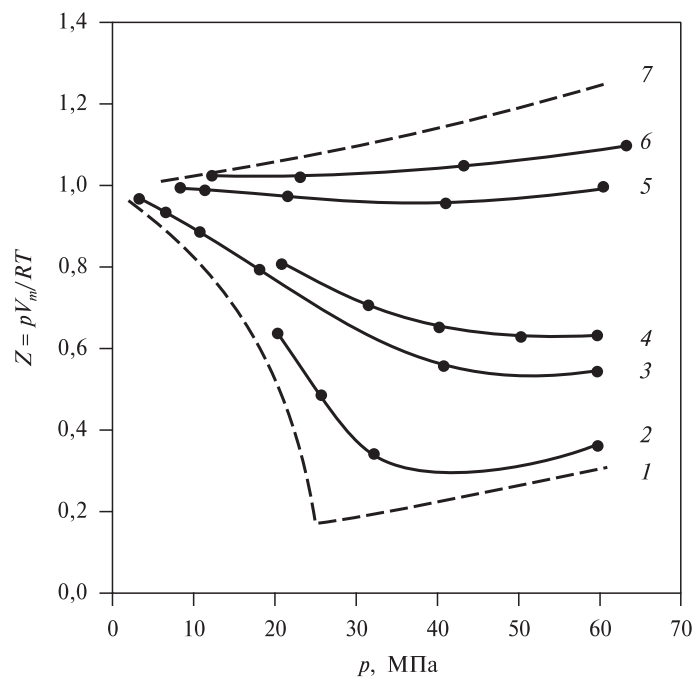


Рис. 3. Зависимость величины фактора сжимаемости Z от давления и состава смеси вода—метан при 653,15 К; $x(\text{CH}_4)$, мольные доли = 0 (1); 0,05 (2); 0,17 (3); 0,23 (4); 0,54 (5); 0,66 (6); 1 (7)

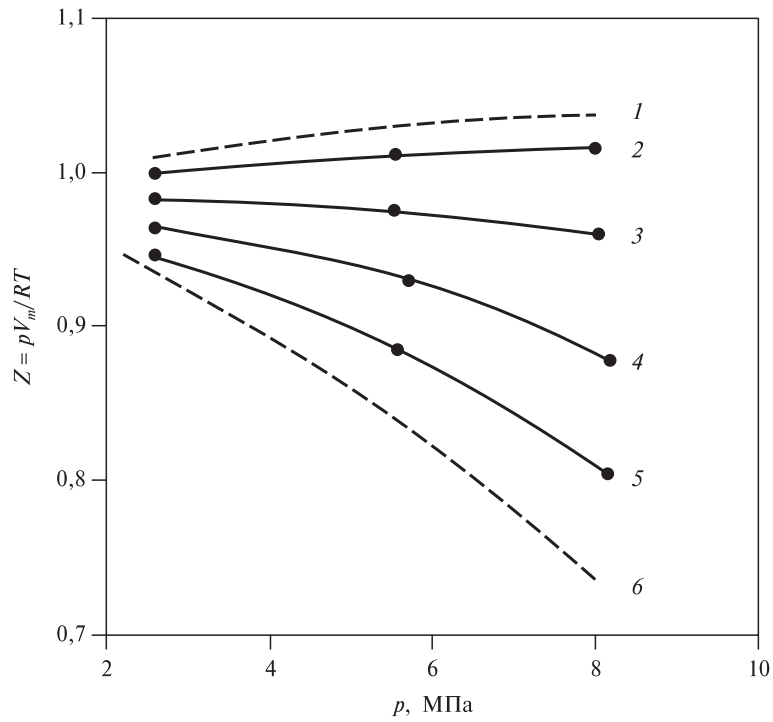


Рис. 4. Зависимость величины фактора сжимаемости Z от давления и состава смеси вода—метан при 573,15 К; $x(\text{CH}_4)$, мольные доли = 1 (1); 0,77 (2); 0,54 (3); 0,34 (4); 0,18 (5); 0 (6)

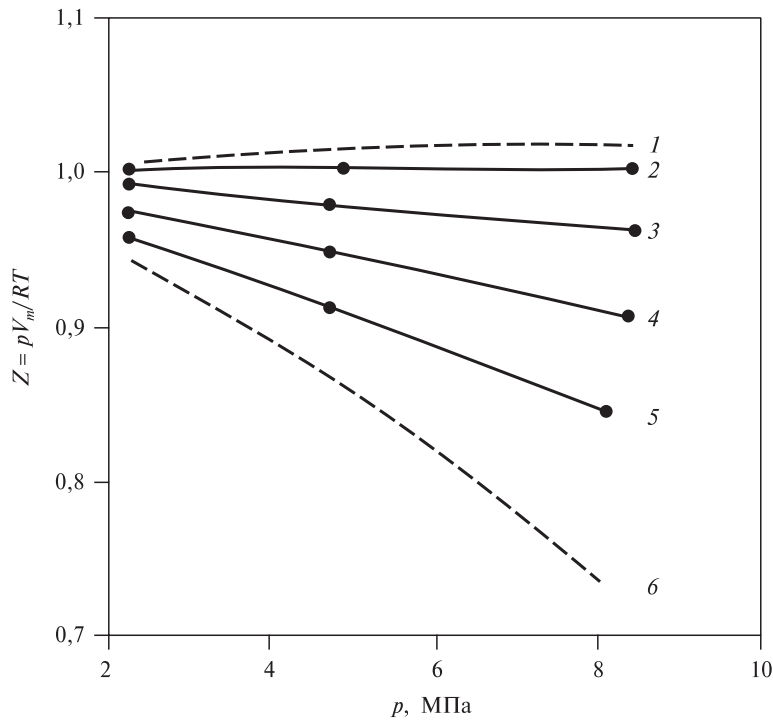


Рис. 5. Зависимость величины фактора сжимаемости Z от давления и состава смеси вода—азот при 573,15 К; $x(\text{N}_2)$, мольные доли = 1 (1); 0,75 (2); 0,48 (3); 0,22 (4); 0,12 (5); 0 (6)

и прикладное значение результатов эксперимента, состоящее в возможности получения несложного уравнения состояния для описания свойств данного класса смесей в этих условиях.

Сложный характер $p-\rho-T-x$ зависимости гомогенных газовых смесей вода—углеводород при критической температуре воды иллюстрируют рис. 6 и 7. Как

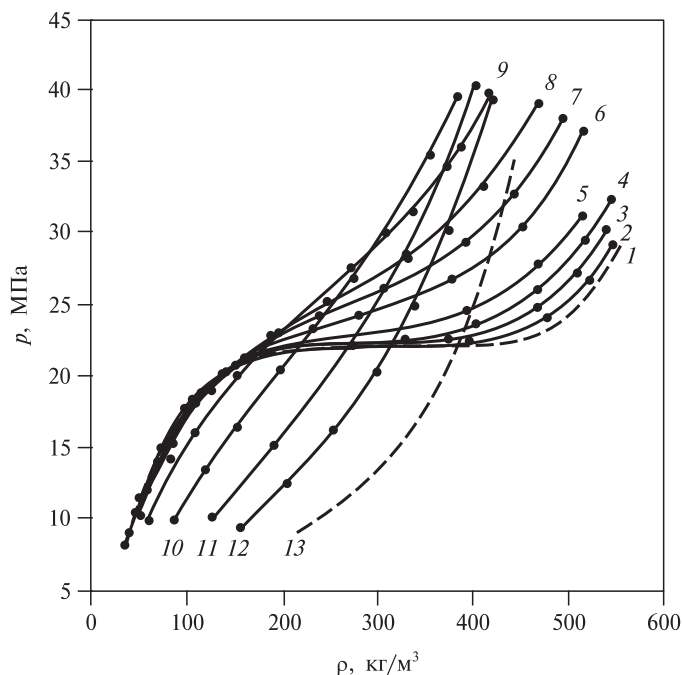


Рис. 6. Зависимость «давление — плотность — состав» в смеси вода—*n*-гексан при 647,1 К; $x(\text{C}_6\text{H}_{14})$, мольные доли = 0 (1); 0,002 (2); 0,005 (3); 0,009 (4); 0,014 (5); 0,027 (6); 0,039 (7); 0,057 (8); 0,17 (9); 0,274 (10); 0,518 (11); 0,701 (12); 1 (13)

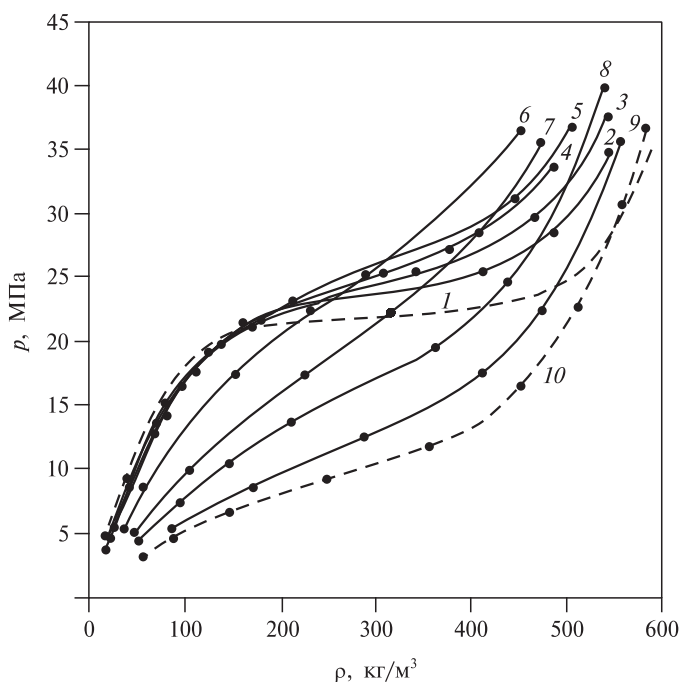


Рис. 7. Зависимость «давление — плотность — состав» в смеси вода—бензол при 648,15 К; $x(\text{C}_6\text{H}_6)$, мольные доли = 0 (1); 0,028 (2); 0,043 (3); 0,063 (4); 0,075 (5); 0,222 (6); 0,439 (7); 0,522 (8); 0,871 (9); 1 (10)

видно, термодинамическое поведение разбавленных водных растворов углеводов ($x < 0,05$, где x — мольная доля углеводорода) определяется термодинамическим поведением чистой воды, а смесей состава $x > 0,5$ — термодинамическим поведением чистого углеводорода. При давлении около 15 МПа величина Z практически не зависит от состава и составляет для чистых компонентов и смесей $\sim 0,73$ (рис. 8, 9). Аналогичный характер поведения Z наблюдается у смеси вода—бензол при температуре 648,15 К и давлении около 20 МПа (рис. 10). Эта особенность в термодинамическом поведении СК смесей, состоящих из полярных и неполярных компонентов, дает важную информацию для теории и практических приложений.

Особый интерес для СКФЭ, СКВО и НВИЭ представляют гомогенные растворы (смеси) вода—спирт (метанол, этанол, *n*-пропанол) и спирт—углеводород (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан). На рис. 11 — 13 приведены диаграммы в некоторых сечениях термодинамической поверхности этих растворов. Как видно, по форме кривые сосуществования этих гомогенных растворов и их чистых компонентов идентичны. Из этого экспериментального факта можно сделать важный вывод о том, что математические подходы к описанию критического состояния индивидуального вещества [16] могут быть применимы для оценки критических параметров смесей вода — спирт и *n*-алкан — спирт [12, 17].

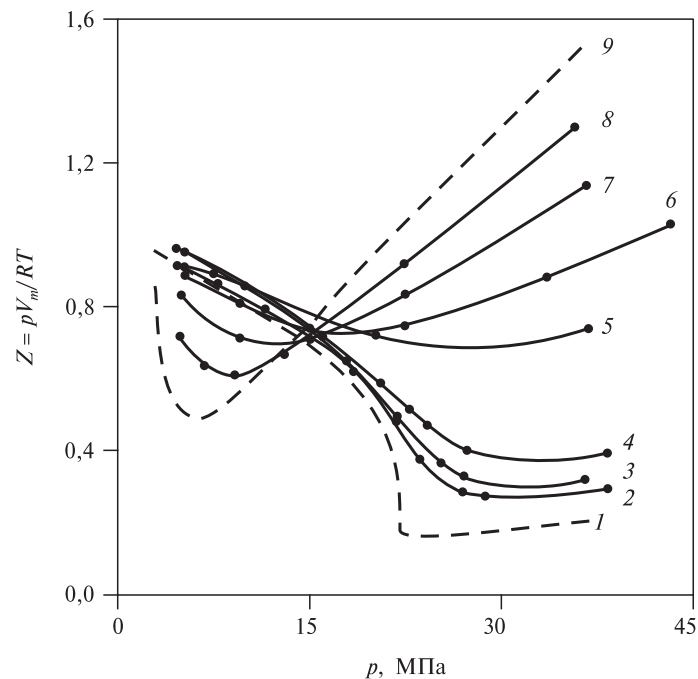


Рис. 8. Зависимость величины фактора сжимаемости Z от давления и состава смеси вода — *n*-октан при 647,1 К; $x(n\text{-C}_8\text{H}_{18})$, мольные доли = 0 (1); 0,03 (2); 0,05 (3); 0,08 (4); 0,26 (5); 0,43 (6); 0,61 (7); 0,79 (8); 1 (9)

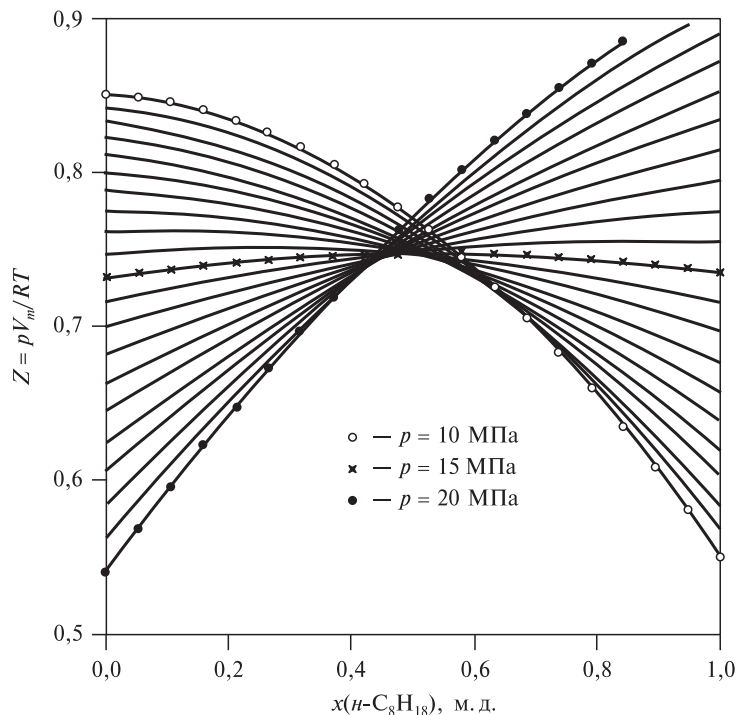


Рис. 9. Зависимость величины фактора сжимаемости Z от состава при различных давлениях для смеси вода— n -октан при 647,1 К.

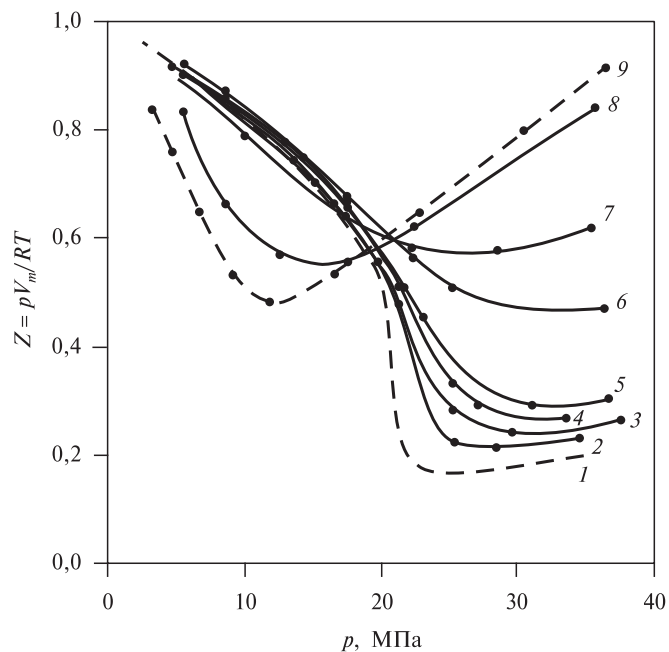


Рис. 10. Зависимость величины фактора сжимаемости Z от давления и состава смеси вода — бензол при 648,15 К; $x(\text{C}_6\text{H}_6)$, мольные доли = 0 (1); 0,03 (2); 0,04 (3); 0,06 (4); 0,08 (5); 0,22 (6); 0,52 (7); 0,87 (8); 1 (9)

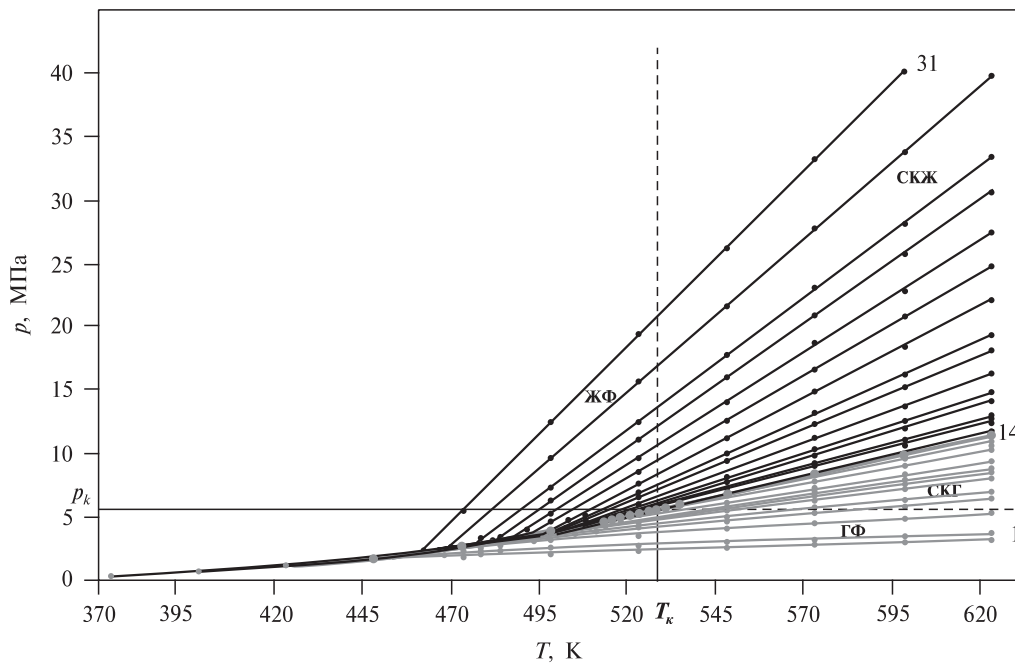


Рис. 11. Изохоры зависимости давления от температуры в системе этанол—*n*-гептан (мольное отношение 1:1):

ЖФ — жидкая фаза; ГФ — газовая фаза; СКЖ — сверхкритическое «жидкоподобное» состояние; СКГ — сверхкритическое «газоподобное» состояние (плотность на изохоре 1 — 50,7 кг/м³; на изохоре 14 — 251,0 кг/м³; на изохоре 31 — 492,1 кг/м³)

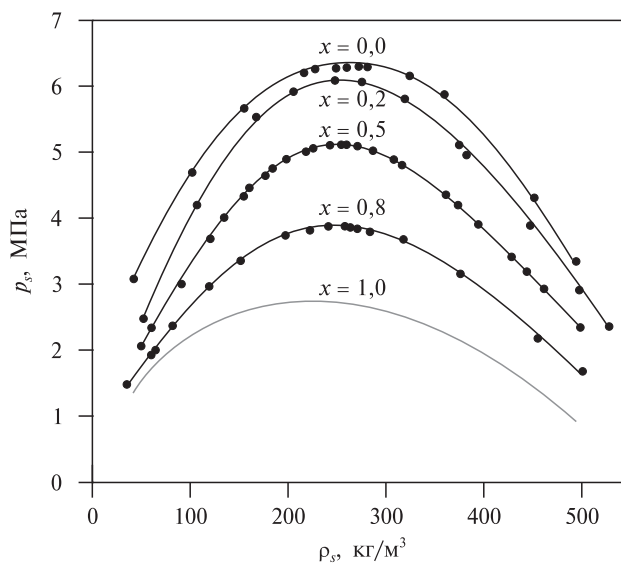


Рис. 12. Кривые сосуществования фаз в p_s , ρ_s -плоскости в системе этанол—*n*-гептан (x — мольная доля *n*-гептана)

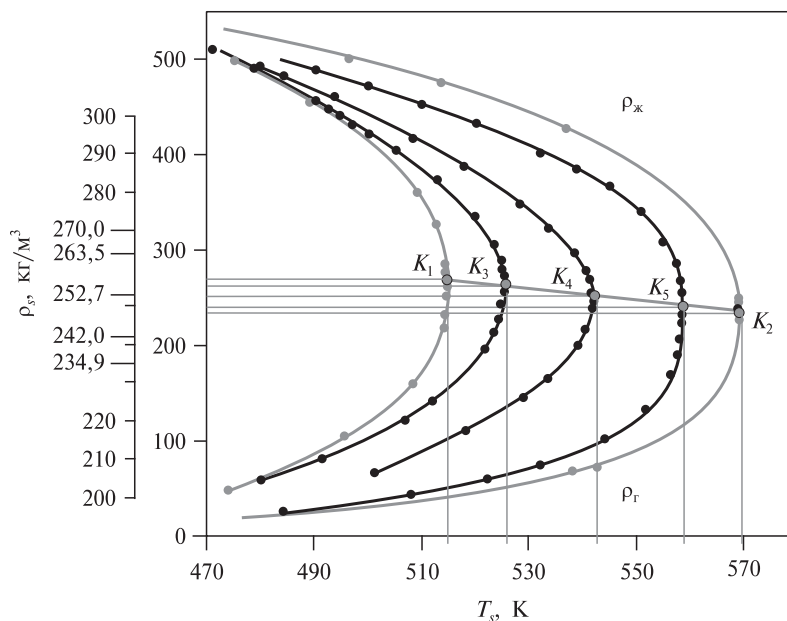


Рис. 13. Зависимость плотности жидкой $\rho_{ж}$ и газовой $\rho_{г}$ фаз смеси этанол—*n*-октан от температуры в ρ_s, T_s -плоскости:

K_1, K_2 — критические точки этанола и *n*-октана; $K_3—K_5$ — критические точки растворов с мольной долей *n*-октана 0,2, 0,5 и 0,8 соответственно

Концентрационную зависимость критических параметров этих смесей (рис. 14—16) можно описать полиномиальными уравнениями. Например, зависимость критических параметров от состава для смеси вода—этанол описывается следующими уравнениями:

$$T_k = 647,10 - 239,00 \cdot x + 177,76 \cdot x^2 - 71,93 \cdot x^3;$$

$$p_k = 22,06 - 37,37 \cdot x + 37,15 \cdot x^2 - 15,72 \cdot x^3;$$

$$\rho_k = 321,96 - 89,10 \cdot x + 84,56 \cdot x^2 - 41,42 \cdot x^3.$$

Относительная погрешность расчета составляет по температуре — 0,2 %, по давлению — 0,9 % и по плотности — 0,06 %.

На рис. 17 приведена зависимость фактора сжимаемости $Z_k = p_k v_{m_k} / RT_k$, где v_{m_k} — молярный объем раствора данного состава в критической точке (КТ), чистых компонентов и раствора этанол—*n*-гептан от давления в двухфазной и критической областях. По диаграмме видно, что величина сжимаемости чистых компонентов в КТ примерно одинакова, а у раствора зависит от состава и проходит через максимум при $x = 0,5$. Z_k можно рассматривать как уравнение состояния раствора в КТ. Концентрационная зависимость величины фактора сжимаемости в КТ (рис. 18) может быть описана выражением

$$Z_k = 0,245 - 0,447x^2 - 0,433x^3.$$

Значения критических параметров смесей приведены в таблице 2.

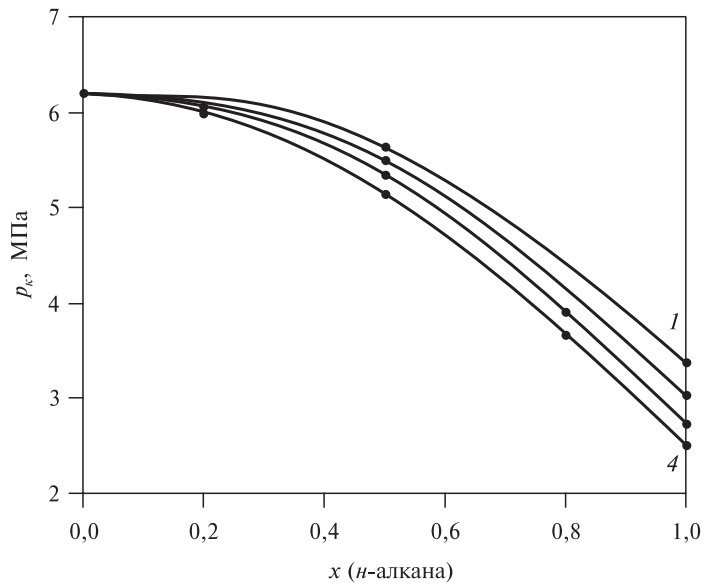


Рис. 14. Зависимость критического давления смесей от концентрации:
 1 — этанол—*n*-пентан; 2 — этанол—*n*-гексан; 3 — этанол—*n*-гептан; 4 — этанол—*n*-октан

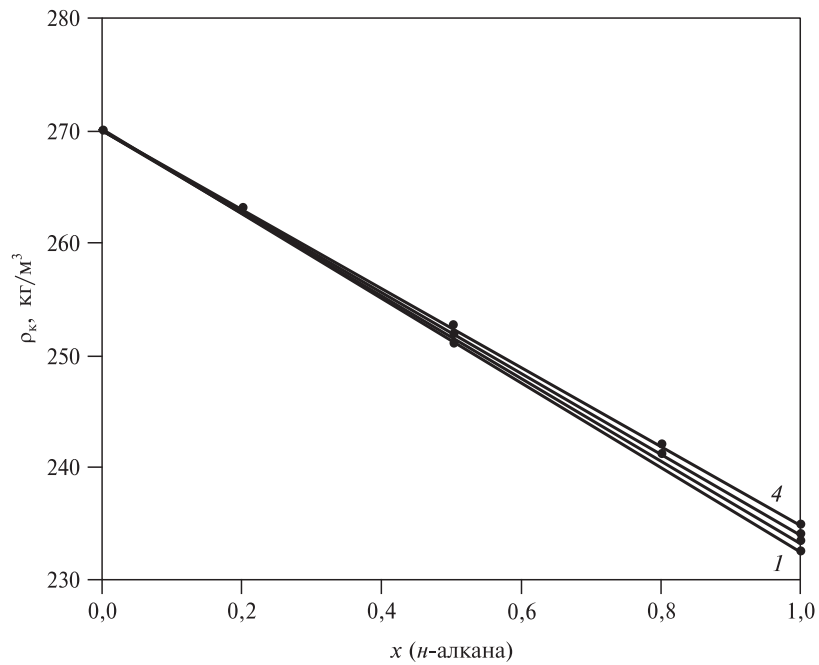


Рис. 15. Зависимость критической плотности смесей от концентрации:
 1 — этанол—*n*-пентан, 2 — этанол—*n*-гексан, 3 — этанол—*n*-гептан, 4 — этанол—*n*-октан

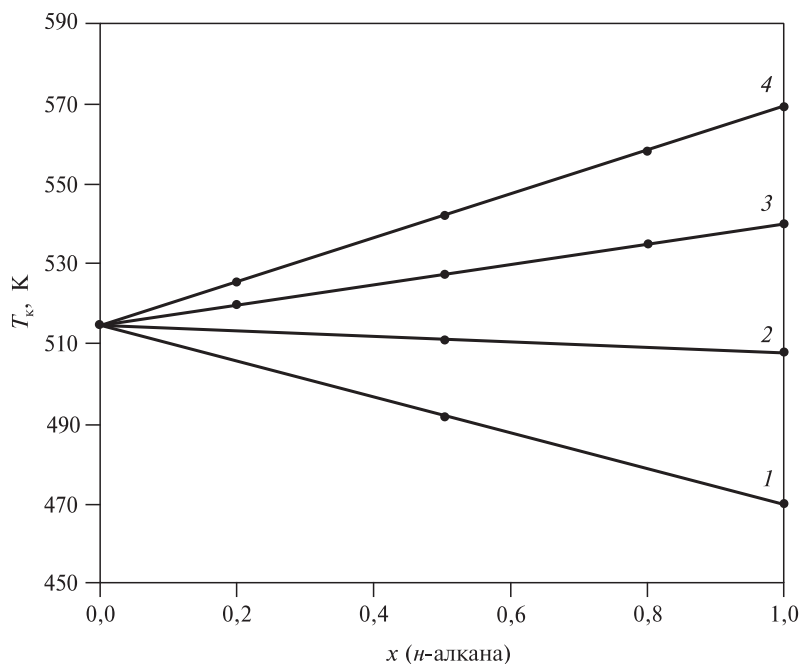


Рис. 16. Зависимость критической температуры смесей от концентрации:
 1 — этанол—*n*-пентан, 2 — этанол—*n*-гексан, 3 — этанол—*n*-гептан, 4 — этанол—*n*-октан

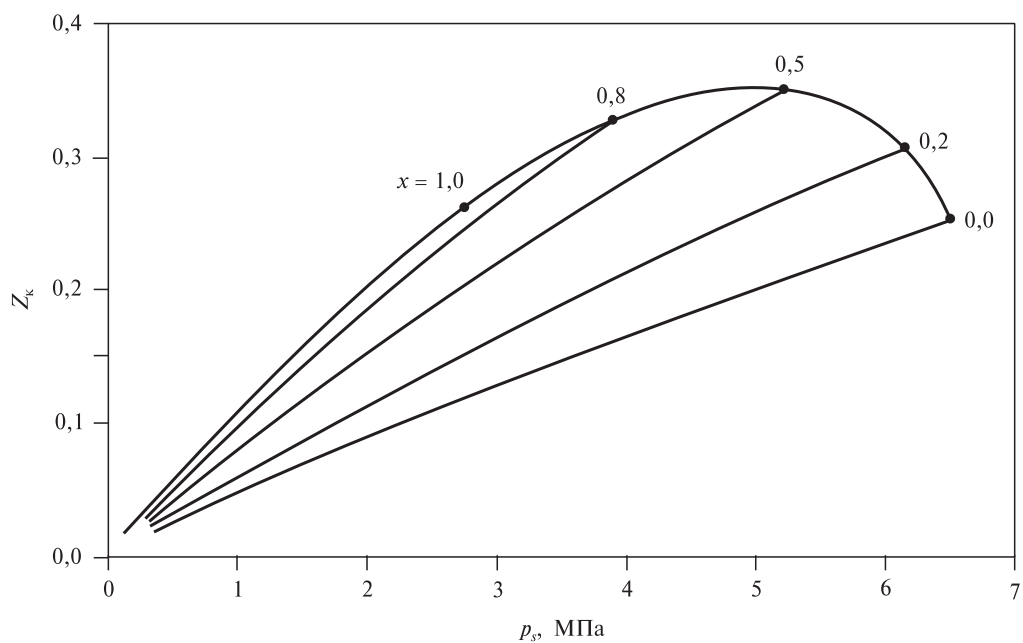


Рис. 17. Зависимость фактора сжимаемости от давления на кривой насыщения и в критическом состоянии для различных значений состава смеси этанол—*n*-гептан

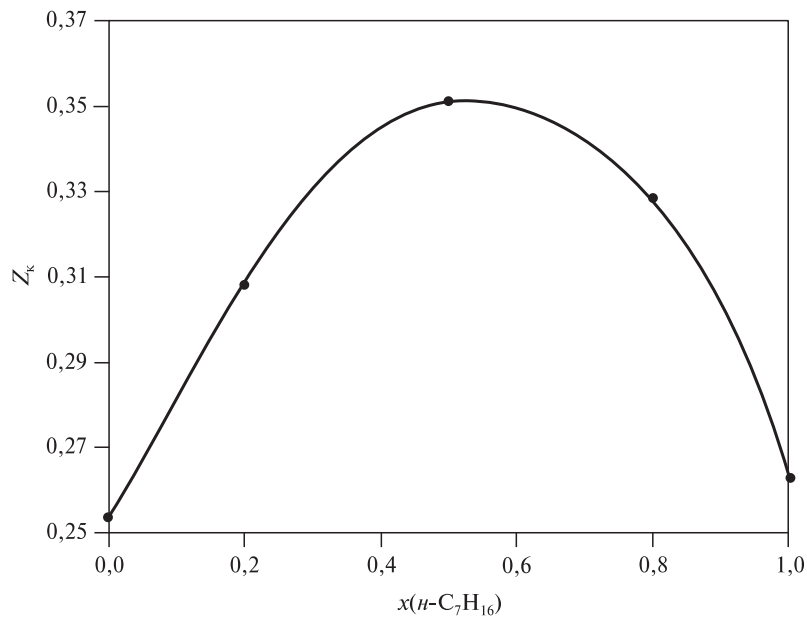


Рис. 18. Зависимость фактора сжимаемости смеси этанол—*n*-гептан от состава в критическом состоянии

Таблица 2

Значения критических параметров растворов вода—спирт

Мольная доля 2-го компонента	T_k , К	p_k , МПа	ρ_k , кг/м ³	Z_k
Вода—метанол				
0,2	612,15	18,0	310,0	0,238
0,5	569,75	13,5	296,0	0,241
0,8	533,15	9,9	285,3	0,228
1,0	512,60	8,1	280,0	0,204
Вода—этанол				
0,2	607,15	15,8	307,3	0,241
0,5	566,15	10,9	293,5	0,253
0,8	534,15	7,8	283,4	0,250
1,0	513,92	6,1	276,0	0,240
Вода— <i>n</i> -пропанол				
0,2	598,15	15,1	307,1	0,261
0,5	557,15	9,5	291,0	0,275
0,8	541,15	6,5	280,0	0,265
1,0	536,85	4,99	275,0	0,244

Мольная доля 2-го компонента	T_c , К	p_c , МПа	ρ_c , кг/м ³	Z_c
Этанол— <i>n</i> -пентан				
0,5	492,00	5,6	251,4	0,324
Этанол— <i>n</i> -гексан				
0,5	511,40	5,5	251,9	0,340
Этанол— <i>n</i> -гептан				
0,2	519,80	6,1	262,5	0,303
0,5	527,35	5,4	251,8	0,356
0,8	535,05	3,9	240,8	0,327
1,0	540,13	2,7	232,0	0,263
Этанол— <i>n</i> -октан				
0,0	514,65	6,2	270,0	0,247
0,2	525,60	6,0	263,5	0,312
0,5	542,60	5,1	252,7	0,361
0,8	558,70	3,7	242,0	0,328
1,0	569,32	2,5	234,9	0,257

ВЫВОДЫ

Установлены важные для теории и практического применения особенности в термодинамическом поведении различных классов смесей в околокритическом и сверхкритическом состояниях.

1. В сверхкритических смесях вода—метан и вода—азот при определенном составе (при мольной доле воды ~0,40) при давлениях до 60 МПа реализуется термодинамическое состояние, подобное идеальному газу ($Z = 1$), хотя свойства чистых компонентов, особенно водяного пара, в этих условиях отличаются от свойств идеального газа. Несмотря на сложный в целом характер межмолекулярного взаимодействия в данных гомогенных газовых смесях, для определенных значений их состава в инженерных расчетах можно использовать уравнение состояния идеального газа в широком диапазоне давлений. Для других значений состава следует использовать экспериментальные $p - \rho - T - x$ зависимости [11].

2. Величина фактора сжимаемости Z гомогенных газовых смесей вода—углеводород (*n*-алканы) и чистых компонентов при температуре 647,1 К и давлении ~15 МПа одна и та же и составляет ~0,73. В области давлений меньше и больше 15 МПа величина Z сильно зависит от состава. Поэтому для инженерных расчетов следует использовать экспериментальные $p - \rho - T - x$ зависимости [11].

3. Форма кривых сосуществования фаз в различных сечениях термодинамической поверхности бинарных смесей вода—алифатический спирт и алифатический спирт—*n*-алкан, а также чистых компонентов идентична. Для оценки критических параметров смесей вода—спирт и *n*-алкан—спирт могут использоваться особенности математического описания критического состояния индивидуальных веществ [12, 17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдулагатов И.М., Абдулкадырова Х.С., Дадашев М.Н.* ТВТ. 1994. Т. 32. № 3. С. 299.
2. *Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И.* Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: ФЭН, 2007. 336 с.
3. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2 ч. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с.
4. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии: В 2 ч. Ч. 2. М.: Мир, 1989. 360 с.
5. *Васильев В.А.* Теплоэнергетика. 1996. № 5. С. 27.
6. *Калина А.И.* Новая бинарная энергосистема с бинарным циклом. Калекс, LLC. 2630 Карлмонт Драйв. Бельмонт. Калифорния. 94002 США.
7. *Базаев А.Р.* Материалы конференции «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов». Махачкала, 2008. С. 106.
8. *Абдулагатов А.М., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М.* Теплоэнергетика. 2008. № 8. С. 72.
9. *Абдулагатов А.М., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М.* Теплоэнергетика. 2008. № 9. С. 70.
10. *Базаев А.Р.* p , v , T , x -измерения и термодинамические свойства водных растворов углеводов в сверхкритических условиях: Дис. ... д-ра техн. наук. Махачкала: Институт проблем геотермии ДНЦ РАН. 1997. 264 с.
11. *Базаев А.Р., Базаев Э.А.* ТВТ. 2004. № 1. С. 48.
12. *Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А.* ТВТ. 2009. Т. 47. № 2. С. 215.
13. *Базаев А.Р., Скрипка В.Г.* Нефтепромысловое дело: Реферативный научно-технический сборник. М., 1974. С. 35.
14. *Абдулагатов И.М., Базаев А.Р., Рамазанова А.Э.* ЖФХ. 1993. Т. 67. № 1. С. 13.
15. *Abdulagatov I.M., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Khokhlachev S.P., Saidakhmedova M.B., Ramazanova A.E.* J. of Solution Chemistry. 1998. Vol. 27. No. 8. P. 729.
16. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419 с.
17. *Базаев Э.А., Базаев А.Р.* Сборник научн. трудов межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала 7–10 сентября Махачкала, 2009. С. 204.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY MIXTURES OF TECHNICAL SOLVENTS IN NEAR- AND SUPERCRITICAL STATES

A.R. Bazaev, E.A. Bazaev

Institute of Geothermal Research, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,

Makhachkala, Russia

Some results of experimental study of p – ρ – T relations of binary mixtures (water – nitrogen, water – hydrocarbon, water – alcohol and alcohol – hydrocarbon) in a wide range of parameters that includes critical and supercritical states are presented. Newly discovered features of such mixtures are important for the theory of solutions and should be accounted in technical computations. The feasibility of application of these mixtures to improve the efficiency effectiveness increase of various industrial processes is validated.

Key words: supercritical solvent, homogeneous gas mixtures, concentration, compressibility factor, phase, phase transition, coexistence curve, critical parameters.