

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СМЕСИ Н-ГЕКСАН-ЭТАНОЛ СОСТАВА 0.5 МОЛ.ДОЛИ

Э.А. БАЗАЕВ, А.Р. БАЗАЕВ

*Институт проблем геотермии ДНЦ РАН;
Махачкала, Россия; 367030, пр.Шамиля, 39-а.*

Методом пьезометра постоянного объема получены p, ρ, T – зависимости для смеси н-гексан-этанол состава 0.5 мольных долей в докритической, критической и сверхкритической областях состояния. Установлен характер зависимости фактора сжимаемости смеси $Z=pv/RT$ (v – молярный объем смеси) от T и p . Оценены значения критических параметров смеси.

p, ρ, T – relationships for a n-hexane - ethanol mixtures (0.5 mole fraction) were obtained in the two-phase, critical and supercritical regions. Measurements were made using a constant-volume piezometer. Dependence of compressibility factor $Z=pv/RT$ (v – molar volume of mixtures) from pressure at different temperatures was determined. Values of critical parameters were estimated.

Параметры критического состояния технически важных веществ, необходимы для разработки, проектирования, выбора оптимального рабочего режима и расчета узлов теплоэнергетических установок [1].

Критическое состояние определяется совокупностью трех параметров: $T_{кр}$, $p_{кр}$, $\rho_{кр}$, которые определяют положение критической точки на термодинамической поверхности.

Математическим критерием критического состояния являются равенства

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T^{кр} = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_T^{кр} = 0, \tag{1}$$

характеризующие изменения давления в окрестности критической точки на изотерме $T=T_{кр}$. Кроме того в критической точке должно выполняться правило Планка-Гиббса

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T=T_{кр}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=T_{кр}, \rho=\rho_{кр}} \tag{2}$$

Условия (1) и (2) справедливы и для смеси постоянного состава. Для различных значений состава смеси (раствора) индивидуальных веществ существуют различные критические точки на термодинамической поверхности, соединив которые получим критическую линию.

Значения $T_{кр}$ и $p_{кр}$ обычно находят экспериментально путем p, ρ, T – измерений в околокритической области. Околокритическая область есть совокупность состояний, близко примыкающих к критической точке со стороны двухфазной и однофазной областей. Существуют различные экспериментальные методы определения критических параметров [2,3].

В данной работе для исследования критического состояния смеси н-гексан-этанол состава 0.5 мол.доли проведены p, ρ, T -измерения при температуре 373.15-623.15K, включающей двухфазную, однофазную (газовую и жидкую), околокритическую и сверхкритическую области, и давлении до 60 МПа. Измерения выполнены методом пьезометра постоянного объема по изохорам [4].

В таблице 1 и 2 приведены экспериментальные данные однофазной (жидкой и газовой) и двухфазной областей состояния. На рис.1. в p, T -плоскости приведены изохоры зависимости давления от температуры с шагом 5-

25K вдали от критической области и 1 K в околокритической области. Для каждой изохоры существует своя двухфазная область, которая при определенной температуре переходит в однофазную (жидкую или газовую). На p, T -диаграмме фазовые переходы 1-го рода пар-жидкость изображены линиями вверх от кривой сосуществования, а переходы жидкость-пар вниз от нее. Только критическая изохора плавно переходит от двухфазной области в сверхкритическую без скачков, и в критической точке К отвечает условиям (1) и (2).

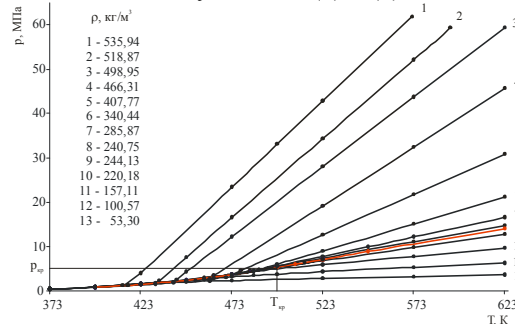


Рис.1. Изохоры (1-13) зависимости давления от температуры.

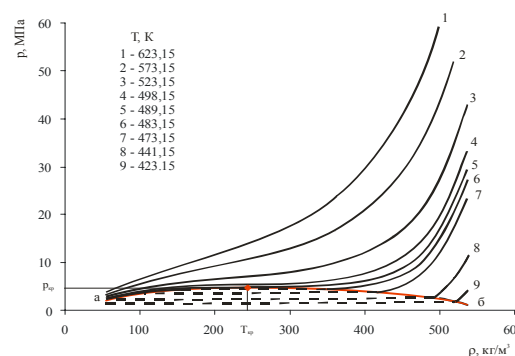


Рис. 2. Изотермы (1-9) зависимости давления от плотности.

На рис.2 в p, ρ -плоскости приведены изотермы зависимости давления смеси от плотности, где наглядно видны двухфазная область, ограниченная кривой равновесия фаз а-б (бинодаль – граница устойчивости), слева от этой кривой газовая (паровая) фаза, справа жидкая и над ней сверхкритическая область. Параметры кривой равновесия фаз приведены в таблице 4.

Экспериментальные p, ρ, T -данные системы н-гексан–этанол в однофазной области.

T, K	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, K	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, K	p, МПа	ρ , кг/м ³
461.15	2.22	53.35	489.15	4.75	237.86	485.15	4.53	340.59
473.15	2.34	53.32	498.15	5.37	237.75	498.15	6.01	340.37
523.15	2.81	53.19	523.15	7.07	237.46	523.15	9.04	339.93
573.15	3.23	53.06	573.15	10.41	236.87	573.15	15.19	339.06
623.15	3.68	52.94	623.15	13.73	236.29	623.15	21.24	338.19
485.15	3.55	100.55	489.15	4.76	239.06	473.15	3.80	408.23
498.15	3.84	100.49	498.15	5.35	238.95	478.15	4.59	408.12
523.15	4.33	100.37	503.15	5.70	238.89	523.15	12.70	407.14
573.15	5.32	100.13	513.15	6.36	238.77	573.15	21.79	406.05
623.15	6.27	99.89	523.15	7.05	238.65	623.15	30.89	404.97
485.15	4.40	157.05	489.15	4.77	243.34	463.15	3.57	467.03
498.15	4.96	156.95	491.15	4.92	243.31	523.15	19.18	465.45
523.15	5.98	156.76	493.15	5.04	243.29	573.15	32.45	464.14
573.15	7.77	156.38	498.15	5.40	243.23	623.15	45.70	462.84
623.15	9.71	156.00	523.15	7.15	242.93			
			573.15	10.60	242.33	443.15	2.84	500.29
498.15	5.31	217.65	623.15	13.98	241.73	448.15	4.37	500.15
523.15	6.83	217.38				473.15	12.21	499.42
			489.15	4.78	244.24	523.15	28.02	497.96
498.15	5.29	220.41	498.15	5.38	244.10	573.15	43.63	496.52
523.15	6.86	220.14	508.15	6.08	243.98	623.15	59.33	495.08
573.15	9.82	219.60	513.15	6.45	243.91			
623.15	12.74	219.06	523.15	7.15	243.79	433.15	2.33	520.61
			548.15	8.91	243.49	448.15	7.61	520.14
498.15	5.45	233.52	623.15	14.06	242.59	473.15	16.57	519.36
523.15	7.13	233.23				523.15	34.35	517.81
548.15	8.78	232.94	488.15	4.74	286.03	573.15	52.06	516.27
573.15	10.43	232.65	493.15	5.15	285.96	593.15	59.32	515.66
623.15	13.68	232.08	498.15	5.58	285.89			
			523.15	7.77	285.53	423.15	3.98	537.46
			548.15	9.99	285.17	473.15	23.39	535.82
			573.15	12.21	284.81	498.15	33.15	535.00
			623.15	16.62	284.10	523.15	42.85	534.19

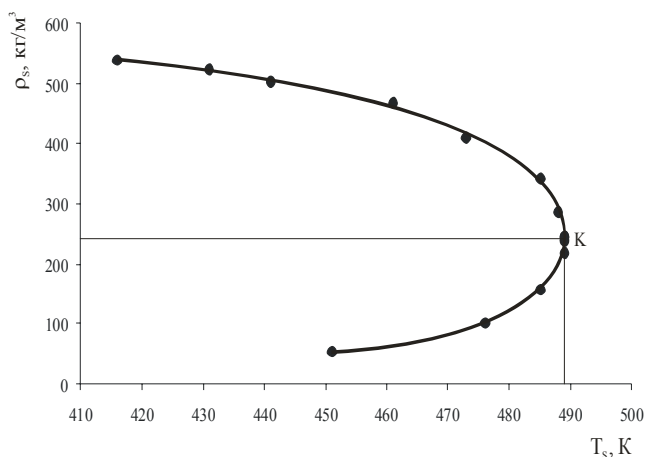


Рис.3. Зависимость плотности жидкой и газовой фаз в двухфазной области от температуры.

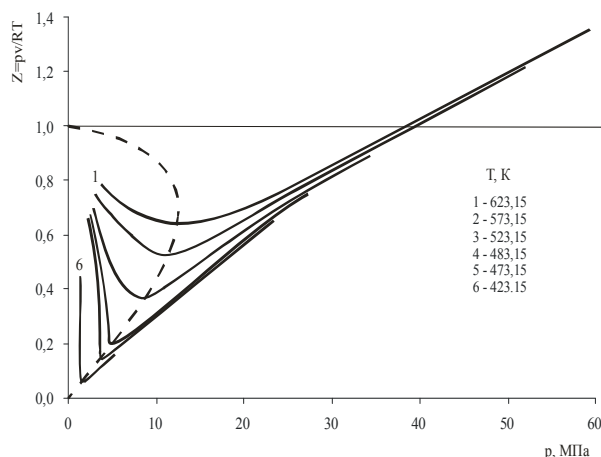


Рис. 4. Изотермы (1-6) зависимости фактора сжимаемости от давления.

Экспериментальные p, ρ, T -данные системы н-гексан–этанол в двухфазной области.

T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³
373.15	0.41	53.57	373.15	0.44	221.76	373.15	0.44	287.64
398.15	0.78	53.51	423.15	1.47	221.22	398.15	0.87	287.29
416.15	1.28	53.46	473.15	3.71	220.68	423.15	1.49	286.95
431.15	1.58	53.42				448.15	2.43	286.60
441.15	1.87	53.40	373.15	0.41	234.94	473.15	3.75	286.25
448.15	2.05	53.38	398.15	0.78	234.66	373.15	0.44	342.46
			423.15	1.47	234.38	398.15	0.87	342.04
373.15	0.41	101.10	448.15	2.41	234.09	423.15	1.49	341.63
398.15	0.78	100.98	473.15	3.83	233.80	448.15	2.43	341.22
423.15	1.37	100.86				473.15	3.77	340.80
448.15	2.22	100.73	373.15	0.41	239.21			
453.15	2.42	100.71	423.15	1.49	238.63	373.15	0.44	410.22
458.15	2.61	100.68	448.15	2.43	238.34	398.15	0.87	409.72
461.15	2.75	100.67	473.15	3.73	238.05	423.15	1.56	409.23
463.15	2.83	100.66				448.15	2.55	408.73
470.15	3.11	100.63	373.15	0.41	240.41			
473.15	3.23	100.61	423.15	1.49	239.83	373.15	0.44	469.08
			448.15	2.43	239.54	398.15	0.87	468.52
373.15	0.41	157.91	473.15	3.73	239.25	423.15	1.56	467.95
398.15	0.78	157.72				448.15	2.42	467.38
416.15	1.28	157.58	398.15	0.78	244.42	458.15	2.93	467.15
423.15	1.47	157.53	423.15	1.47	244.13			
431.15	1.73	157.46	448.15	2.41	243.83	373.15	0.44	502.00
441.15	2.11	157.39	473.15	3.79	243.53	398.15	0.87	501.40
448.15	2.40	157.33	483.15	4.37	243.41	423.15	1.56	500.79
473.15	3.67	157.14	485.15	4.49	243.39			
			487.15	4.64	243.36	373.15	0.44	522.13
373.15	0.44	218.98				398.15	0.87	521.50
423.15	1.42	218.46	373.15	0.44	245.59	423.15	1.62	520.87
448.15	2.42	218.19	398.15	0.87	245.29			
473.15	3.71	217.92	423.15	1.49	245.00	373.15	0.44	538.80
483.15	4.31	217.81	448.15	2.43	244.70	398.15	0.75	538.16
			473.15	3.73	244.40	413.15	1.24	537.77

Таблица 4.

На рис.3 приведена зависимость плотности жидкой и газовой фаз в двухфазной области от температуры. При критической температуре смеси (489.15 К) плотности фаз становятся равными.

Из p, ρ -диаграммы (рис.2) и p, T -диаграммы (рис.3) оценены значения критических параметров смеси, приведенные в таблице 3.

По экспериментальным p, ρ, T -данным рассчитаны значения фактора сжимаемости газовой фазы (рис.4) $Z = p\nu/RT$, где ν – молярный объем смеси равный $M_{см}/\rho$, $M_{см} = 0.5 \cdot (M_1^0 + M_2^0)$ – молярная масса смеси. Кривая Бойля проведена пунктирной линией.

Таблица 3.

Значения критических параметров смеси состава 0.5 мол.доли.

$T_{кр}$, К	$p_{кр}$, МПа	$\rho_{кр}$, кг/м ³
489.15	4.9	244.2

Экспериментальные значения T_s, p_s, ρ_s на кривой сосуществования фаз.

T_s , К	p_s , МПа	ρ_s , кг/м ³
416,15	1,25	537,77
431,15	1,90	520,74
441,15	2,50	500,54
461,15	3,12	467,09
473,15	3,80	408,23
485,15	4,45	340,59
488,15	4,74	286,03
489,15	4,78	244,20
489,15	4,77	243,40
489,15	4,74	239,06
489,15	4,77	237,86
489,15	4,71	217,75
485,15	4,40	157,05
476,15	3,35	101,69
451,15	2,12	53,38

-
- [1]. *В.А.Васильев, А.В.Крайнов, И.Г. Геворков* Расчет параметров унифицированной энергоустановки на водоаммиачной смеси // Журн. Теплоэнергетика. 1996. №5. С.27-32.
- [2]. *Г.Стенли* Фазовые переходы и критические явления. М., «МИР». 1973. 419 с.
- [3]. *В.А.Кириллин, А.Е. Шейндлин* Исследование термодинамических свойств веществ. М., Госэнергоиздат. 1963. 514 с.
- [4]. *А.Р.Базаев, Э.А. Базаев* Соотношения p, ρ, T, x для газовых смесей вода–углеводород в широкой области параметров состояния // Журн. ТВТ. 2004. Т.42. №1. С.48-57.

Received: 30.01.2007