

УДК 536.17:622.276

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ВОДА – АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ

Б. К. Карабекова, Э. А. Базаев

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

Предложены уравнения состояния для описания термических свойств жидкой фазы (ЖФ) и жидкоподобного сверхкритического состояния (ЖСКС) водных растворов алифатических спиртов, полученные на основе собственных прецизионных экспериментальных p, ρ, T, x -данных. Первое уравнение состояния получено из линейной зависимости изохор давления от температуры, а второе – из зависимости величины фактора сжимаемости ($Z = p / RT\rho_m$) от температуры и плотности. Величина относительного отклонения рассчитанных значений давления по первому уравнению от экспериментальных не превышает 4% во всем исследованном интервале параметров состояния. Такого же порядка погрешность расчета по второму уравнению для ЖФ, а для ЖСКС не превышает 1.2%.

Using experimental p, ρ, T, x -data of water+aliphatic alcohol mixtures in liquid phase and liquid supercritical state (LSCS), the authors suggest the equations of state. The first equation of state is derived from the linear dependence of pressure on temperature, and the second – from the dependence of the compressibility factor ($Z = p / RT\rho_m$) on temperature and density. The maximum error for the first equation is 4%, for the second in liquid phase is also 4%, and in LSCS –1.2%.

Ключевые слова: жидкая фаза; жидкоподобное сверхкритическое состояние; фактор сжимаемости; аппроксимация; уравнение состояния; относительная погрешность.

Keywords: liquid phase; liquid supercritical state; compressibility factor; approximation; equation of state; relative error.

Не существует единого термического уравнения состояния для точного описания свойств жидкой и парообразной фаз вещества. Известные в литературе уравнения состояния в основном получены для газообразного состояния и частично для жидкой фазы [1–3]. Получение единого уравнения состояния для чистых веществ и растворов является фундаментальной задачей физики. Локальные уравнения состояния для точного описания термических свойств индивидуальных веществ и гомогенных растворов могут быть получены по экспериментальным данным о p, ρ, T – зависимостях.

Нами экспериментально установлено [5, 6], что проекция в p - T плоскости

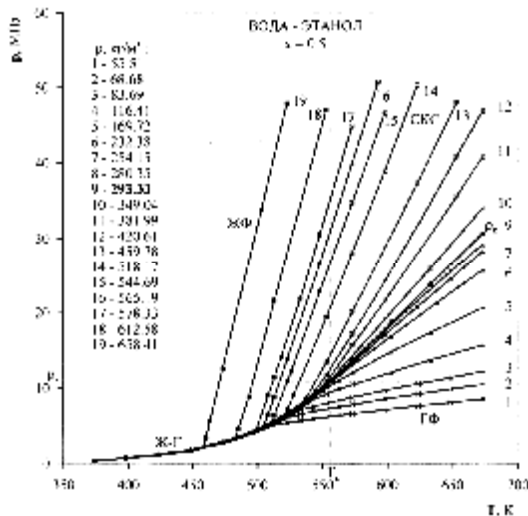


Рис. 1. Изохоры зависимости давления от температуры системы вода – этанол состава

термодинамической поверхности p, ρ, T гомогенных водных растворов алифатических спиртов (метанол, этанол, *n*-пропанол) в температурном интервале, включающем двухфазную, однофазную, околокритическую и сверхкритическую области (рис. 1), идентична проекции термодинамической поверхности индивидуального вещества (воды, спирта). Следовательно, математические приемы, используемые для аналитического описания термических свойств индивидуальных веществ, могут быть применимы и для описания свойств гомогенных растворов.

В данной работе предложены уравнения состояния для описания термических свойств жидкой фазы и сверхкритического жидкоподобного состояния (ЖСКС) водных растворов алифатических спиртов по данным

p, ρ, T, x -измерений (x – мольная доля спирта).

Как видно из рис. 1, после фазового перехода 1-го рода пар – жидкость давление p в системе растет почти линейно с ростом температуры T тем быстрее, чем больше плотность ρ (изохоры 10–19). Такой же характер зависимости изохор ($\rho_i = const$) давления от температуры отмечен у остальных исследованных смесей.

Зависимость давления в системе от температуры и плотности можно описать выражением:

$$p(T, \rho) = a(\rho)T + b(\rho), \quad (1)$$

или для удобства в виде:

$$\omega = \frac{\rho}{\rho_{кр}} \quad (2) \quad p(T, \omega) = a(\omega)T + b(\omega).$$

Здесь: ω – приведенная плотность, a – критическое значение плотности смеси

(рис. 1, изохора 9). Значения исследованных смесей приведены в [4].

Зависимость давления от температуры при постоянной плотности можно выразить уравнением прямой, проходящей через точку фазового перехода с параметрами p_{si}, T_{si} и любую другую экспериментальную точку изохоры ρ_i с параметрами p_i, T_i , т.е.:

$$p_i(T) = a_i T + b_i, \quad a_i = \operatorname{tg} \alpha_i = \frac{p_i - p_{si}}{T_i - T_{si}}, \quad b_i = \frac{p_i T_{si} - p_{si} T_i}{T_{si} - T_i}$$

где
(3)

Коэффициенты a_i и b_i уравнения (3) для смесей приведены в табл. 1. Характер зависимости их от плотности для системы вода – этанол состава $x = 0.5$ представлен на рис. 2 и 3.

Таблица 1. Значения коэффициентов a_i и b_i уравнения (3)

Вода – метанол								
x = 0.2			x = 0.5			x = 0.8		
ρ , кг/м ³	a, МПа/К	b, МПа	ρ , кг/м ³	a, МПа/К	b, МПа	ρ , кг/м ³	a, МПа/К	b, МПа
397.77 1	214.047	– 192.989	737.646	0.993	–420.02	664.562	0.701	– 301.245
388.47 6	196.629	–176.57	667.042	0.797	– 379.046	580.911	0.544	– 255.429
367.57 8	171.209	– 152.072	589.773	0.629	– 314.467	557.329	0.486	– 232.261
349.25 6	166.354	– 147.732	498.19	0.423	–218.42	489.239	0.381	– 186.875
335.93 2	157.676	– 139.095	418.949	0.311	– 160.447	432.825	0.297	– 146.439
318.42 8	146.146	– 127.617	352.587	0.244	– 124.216	364.241	0.231	– 112.764
			316.538	0.218	– 109.965	364.241	0.233	– 113.846
						328.436	0.207	– 100.223
						296.48	0.182	–86.812
Вода – этанол								
x = 0.2			x = 0.5			x = 0.8		
ρ , кг/м ³	a, МПа/К	b, МПа	ρ , кг/м ³	a, МПа/К	b, МПа	ρ , кг/м ³	a, МПа/К	b, МПа
619.07 3	0.674	– 356.222	658.413	0.706	– 321.397	589.720	0.500	– 231.690

547.27	0.534	-	612.582	0.637	-	554.369	0.457	-
0		291.604			305.460			217.955
452.80	0.376	-	578.331	0.546	-	516.107	0.377	-
2		206.896			268.812			183.284
418.13	0.332	-	565.194	0.513	-	451.455	0.276	-
3		181.467			254.531			135.796
350.44	0.262	-141.12	552.320	0.483	-	445.877	0.271	-
7					240.633			133.271
324.43	0.243	-	544.687	0.471	-	439.604	0.266	-
8		129.961			235.279			130.973
307.71	0.229	-	518.166	0.422	-	405.377	0.233	-
5		121.518			213.839			114.659
			459.779	0.337	-	382.185	0.209	-
					172.661			102.696
			417.452	0.287	-	367.073	0.195	-95.231
					147.153			
			415.882	0.284	-	312.022	0.153	-73.322
					145.707			
			381.988	0.245	-	306.517	0.150	-71.498
					124.701			
			349.040	0.191	-95.190			
Вода - н-пропанол								
x = 0.2			x = 0.5			x = 0.8		
ρ , кг/м ³	a, МПа/К	b, МПа	ρ , кг/м ³	a, МПа/К	b, МПа	ρ , кг/м ³	a, МПа/К	b, МПа
669.63	0.757	-	688.509	0.775	-	637.020	0.603	-
6		379.765			340.817			271.576
579.39	0.543	-	640.202	0.635	-	601.548	0.489	-
3		289.724			296.761			229.125
540.65	0.476	-	615.894	0.565	-	583.878	0.453	-
4		258.153			270.606			215.723
464.84	0.354	-193.35	521.948	0.380	-	551.576	0.372	-
2					193.241			181.379
407.14	0.266	-	464.472	0.291	-	492.026	0.290	-
5		143.153			149.538			145.869
337.31	0.224	-	390.333	0.218	-	412.512	0.189	-95.018
9		118.847			111.444			
327.01	0.219	-	341.906	0.176	-88.382	371.096	0.157	-78.332
7		115.743						
312.19	0.208	-	319.443	0.161	-79.923	321.919	0.124	-60.474
3		109.368						
			305.938	0.151	-74.846	294.575	0.111	-53.447
			303.376	0.152	-75.418			

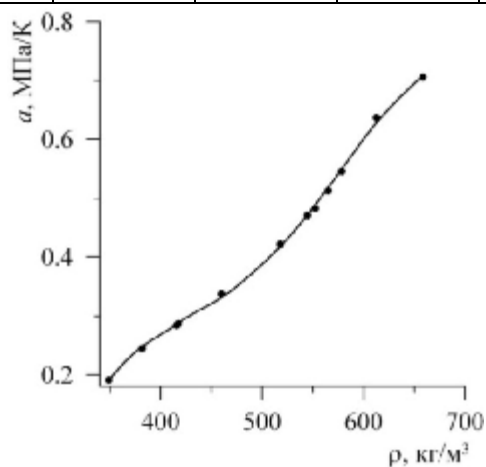


Рис. 2. Зависимость коэффициента a от ρ для системы вода - этанол состава $x = 0.5$

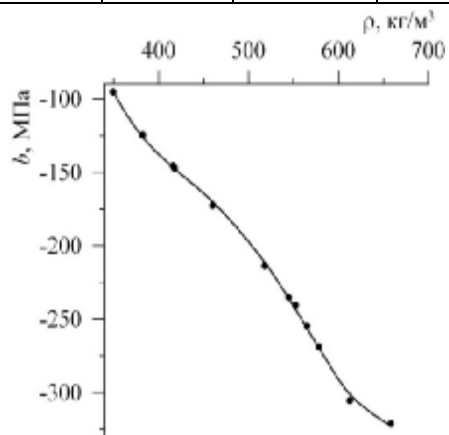


Рис. 3. Зависимость коэффициента b от ρ для системы вода - этанол состава $x = 0.5$

Концентрационная зависимость коэффициентов a и b от приведенной плотности ω смесей описывается полиномиальными уравнениями (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость коэффициентов a и b от приведенной плотности смесей ω

Вода – метанол	0.2	$a(\omega) = 13.224\omega^3 - 44.726\omega^2 + 50.604\omega - 18.884$ $b(\omega) = -7857.497\omega^3 + 26613.135\omega^2 - 30152.856\omega + 11282.368$
	0.5	$a(\omega) = 0.583\omega^5 - 5.160\omega^4 + 17.799\omega^3 - 29.634\omega^2 + 24.067\omega - 7.465$ $b(\omega) = -185.246\omega^5 + 1720.592\omega^4 - 6125.712\omega^3 + 10382.051\omega^2 - 8550.777\omega + 2662.196$
	0.8	$a(\omega) = -0.176\omega^4 + 1.138\omega^3 - 2.486\omega^2 + 2.480\omega - 0.782$ $b(\omega) = 106.038\omega^4 - 636.479\omega^3 + 1328.774\omega^2 - 1284.346\omega + 403.108$
Вода – этанол	0.2	$a(\omega) = -0.051\omega^3 + 0.465\omega^2 - 0.601\omega + 0.418$ $b(\omega) = 85.584\omega^3 - 477.158\omega^2 + 603.098\omega - 334.203$
	0.5	$a(\omega) = -1.323\omega^4 + 9.074\omega^3 - 22.77\omega^2 + 25.22\omega - 10.214$ $b(\omega) = 727.565\omega^4 - 4930.919\omega^3 + 12296.759\omega^2 - 13581.997\omega + 5504.167$
	0.8	$a(\omega) = -0.856\omega^4 + 5.364\omega^3 - 12.19\omega^2 + 12.215\omega - 4.419$ $b(\omega) = 465.892\omega^4 - 2879.517\omega^3 + 6487.069\omega^2 - 6462.79\omega + 2336.463$
Вода – н-пропанол	0.2	$a(\omega) = -0.062\omega^3 + 0.582\omega^2 - 0.9\omega + 0.589$ $b(\omega) = 99.601\omega^3 - 578.594\omega^2 + 822.355\omega - 453.92$
	0.5	$a(\omega) = -4.52 \cdot 10^{-6}\omega^2 + 1.749 \cdot 10^{-3}\omega - 0.133$ $b(\omega) = -0.007\omega^4 + 0.156\omega^3 - 0.383\omega^2 + 0.509\omega - 0.133$
	0.8	$a(\omega) = 0.266\omega^4 - 1.582\omega^3 + 3.674\omega^2 - 3.641\omega + 1.393$ $b(\omega) = -101.51\omega^4 + 640.251\omega^3 - 1569.295\omega^2 + 1607.932\omega - 629.973$

Как видно из рис. 4, величина максимального относительного отклонения рассчитанных значений давления $\delta = (p_{рас} - p_{эк}) \cdot 100/p_{эк}$ по уравнению (2) от экспериментальных для системы вода – этанол состава $x = 0.5$ составляет 4%. Такого же порядка величина δ для остальных значений состава всех трех систем вода – алифатический спирт.

Принято считать, что наиболее теоретически обоснованным термическим уравнением состояния жидкостей и газов является уравнение состояние в вириальной форме (вириальный ряд по степеням плотности), однако такой ряд при больших плотностях, как известно, расходится [3]. Поэтому для описания термических свойств гомогенных растворов постоянного состава ($x = const$) лучше всего использовать разложение фактора сжимаемости $Z(p, r_m, T, x) = (p/RTr_m)_x$ в ряды по степеням плотности и температуры [6, 7]:

$$Z = p/RTr_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} r_m^i / T^j,$$

$$\rho_m = \frac{\rho_p}{M_p}$$

где ρ_m – молярная плотность раствора состава x , кг/моль; ρ_p – плотность раствора, кг/м³; $M_D = (1-x)M_1 + xM_2$; M_1 – молярная масса воды, M_2 – молярная масса спирта.

Уравнение (4) можно переписать в приведенных параметрах:

$$Z = p/RTr_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} w^i / t^j \quad \text{или} \quad p = RT\rho_m \cdot \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \right),$$

(5)

где $w = r/r_{кр}$, $t = T/T_{кр}$ – приведенная плотность раствора и приведенная температура.

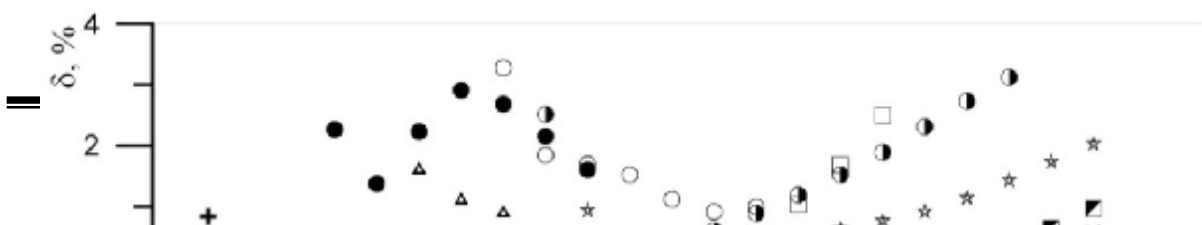


Рис. 4. Относительные отклонения рассчитанных по уравнению (2) значений давления от экспериментальных для системы вода – этанол состава $x=0,5$ в зависимости от температуры для значений плотности ρ , кг/м^3 : * - 349,04, \diamond - 381,99, \times - 415,88, \blacktriangledown - 417,45, \blacklozenge - 459,78, \square - 518,17, \circ - 544,69, \triangle - 552,32, \blacksquare - 565,19, \blacktriangle - 578,33, \bullet - 612,58, \blackplus - 658,41.

Ранее [8] уравнение (5) мы использовали для расчета давления растворов вода – алифатический спирт в сверхкритическом состоянии. В данной работе приводим значения коэффициентов этого уравнения для жидкой фазы и жидкоподобного сверхкритического состояния, рассчитанные методом наименьших квадратов (табл. 3).

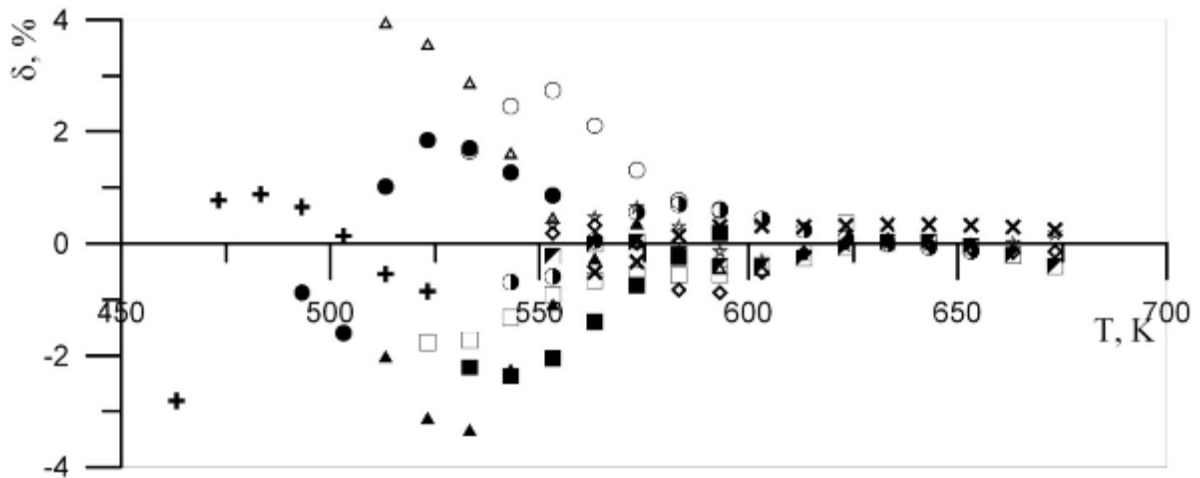


Рис. 5. Относительные отклонения рассчитанных по уравнению (5) значений давления от экспериментальных для системы вода-этанол состава $x=0,5$ в зависимости от температуры для значений плотности ρ , кг/м^3 : * - 349,04, \diamond - 381,99, \times - 415,88, \blacktriangledown - 417,45, \blacklozenge - 459,78, \square - 518,17, \circ - 544,69, \triangle - 552,32, \blacksquare - 565,19, \blacktriangle - 578,33, \bullet - 612,58, \blackplus - 658,41.

Таблица 3. Значения коэффициентов a_{ij} уравнения (5)

Вода – метанол $x = 0.2$			
$a_{10} =$	-42.22064208984375	$a_{11} =$	38.21144104003906
$a_{20} =$	117.91513061523438	$a_{21} =$	-109.99252319335938
$a_{30} =$	-107.16098022460938	$a_{31} =$	100.51992797851562

$a_{40} =$	32.31660461425781	$a_{41} =$	-30.344253540039062		
Вода - метанол $x = 0.5$					
$a_{10} =$	-3.7073928117752075	$a_{11} =$	-10.645148992538452	$a_{12} =$	4.586884558200836
$a_{20} =$	14.73451954126358	$a_{21} =$	37.857466340065	$a_{22} =$	-48.23997366428375
$a_{30} =$	-31.318823911249638	$a_{31} =$	-3.4283668398857117	$a_{32} =$	31.03659963607788
$a_{40} =$	20.1069495677948	$a_{41} =$	-11.877416396513581	$a_{42} =$	-6.718684688210487
$a_{50} =$	-4.220649793744087	$a_{51} =$	3.9970775954425335	$a_{13} =$	7.080139087513089
Вода - метанол $x = 0.8$					
$a_{10} =$	2.52542245388031	$a_{11} =$	13.818947315216064	$a_{12} =$	-27.800435066223145
$a_{20} =$	-12.81235259771347	$a_{21} =$	-5.110093116760254	$a_{22} =$	26.19843077659607
$a_{30} =$	15.48468168079853	$a_{31} =$	-6.528482556343079	$a_{32} =$	-10.65295124053955
$a_{40} =$	-7.8046299666166306	$a_{41} =$	5.294133773073554	$a_{42} =$	3.043373703956604
$a_{50} =$	1.6782995760440826	$a_{51} =$	-1.7289747521281242	$a_{13} =$	9.334943622350693
				$a_{23} =$	-5.708070665597916
Вода - этанол $x = 0.2$					
$a_{10} =$	4.414141297340393	$a_{11} =$	-3.4644670486450195	$a_{12} =$	-2.9199438393115997
$a_{20} =$	-8.382742166519165	$a_{21} =$	4.769794225692749	$a_{22} =$	5.87638121843338
$a_{30} =$	9.08529543876648	$a_{31} =$	-8.363207340240479	$a_{32} =$	-2.1924314200878143
$a_{40} =$	-3.766230583190918	$a_{41} =$	4.238123178482056		
$a_{50} =$	0.4529229700565338	$a_{51} =$	-0.5009145438671112		
Вода - этанол $x = 0.5$					
$a_{10} =$	-28.857797622680664	$a_{11} =$	90.57571697235107	$a_{12} =$	-67.94405269622803
$a_{20} =$	36.49853574857116	$a_{21} =$	-140.5950345993042	$a_{22} =$	111.23568725585938
$a_{30} =$	-3.1239538192749023	$a_{31} =$	61.325868129730225	$a_{32} =$	-64.12180304527283
$a_{40} =$	-9.752814650535583	$a_{41} =$	0.13563144207000732	$a_{42} =$	11.854462921619415
$a_{50} =$	2.825706034898758	$a_{51} =$	-3.1276825070381165	$a_{13} =$	2.2918153516948223
Вода - этанол $x = 0.8$					
$a_{10} =$	-49.91485512256622	$a_{11} =$	29.76060914993286	$a_{12} =$	13.136545330286026
$a_{20} =$	140.9649887084961	$a_{21} =$	-111.51766538619995	$a_{22} =$	-12.467093631625175
$a_{30} =$	-137.1126651763916	$a_{31} =$	118.67522764205933	$a_{32} =$	3.7240539863705635
$a_{40} =$	56.98319494724274	$a_{41} =$	-51.28426241874695	$a_{13} =$	-1.0142176169902086
$a_{50} =$	-8.550045251846313	$a_{51} =$	7.740936130285263		
Вода - н-пропанол $x = 0.2$					
$a_{10} =$	10.648742973804474	$a_{11} =$	-11.669729888439178	$a_{12} =$	-
$a_{20} =$	-22.31981873512268	$a_{21} =$	22.740410804748535	$a_{12} =$	0.18759766913717613
$a_{30} =$	18.18848204612732	$a_{31} =$	-18.014366388320923		
$a_{40} =$	-6.392165780067444	$a_{41} =$	6.222382426261902		
$a_{50} =$	0.8297547698020935	$a_{51} =$	-0.784318707883358		
Вода - н-пропанол $x = 0.5$					
$a_{10} =$	-18.151291593909264	$a_{11} =$	57.36953908205032	$a_{12} =$	-43.79501339793205
$a_{20} =$	22.679113149642944	$a_{21} =$	-89.25415372848511	$a_{22} =$	70.80015563964844
$a_{30} =$	-0.08988621830940247	$a_{31} =$	37.13447803258896	$a_{32} =$	-40.348330199718475
$a_{40} =$	-7.248058810830116	$a_{41} =$	1.1918674372136593	$a_{42} =$	7.227823622524738
$a_{50} =$	1.9161089099943638	$a_{51} =$	-2.0529518872499466	$a_{13} =$	1.888461645692587

Вода - н-пропанол $x = 0.8$		
$a_{10} = 65.49181842803955$	$a_{11} = -71.35120391845703$	$a_{12} = 0.1773392789036734$
$a_{20} = -199.24444675445557$	$a_{21} = 213.42828750610352$	
$a_{30} = 242.9054012298584$	$a_{31} = -259.3238525390625$	
$a_{40} = -145.38079166412354$	$a_{41} = 155.07440853118896$	
$a_{50} = 42.765493631362915$	$a_{51} = -45.63917922973633$	
$a_{60} = -4.9357307851314545$	$a_{61} = 5.284164011478424$	

Значения относительных отклонений δ , рассчитанные по уравнению (5), не более 4% для жидкой фазы, а для жидкоподобной сверхкритической фазы не превышают 1.2% (рис. 5).

Таким образом, для расчета термодинамических свойств водных растворов алифатических спиртов в жидкоподобном сверхкритическом состоянии может быть рекомендовано уравнение состояния вида (5), а для описания свойств жидкой фазы более простое полиномиальное уравнение состояния (2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков И.И. Уравнения состояния газов и жидкостей. М.: Наука, 1975. 263 с.
2. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 ч. М.: Мир, 1989. Ч. 1. 304 с.; Ч. 2. 360 с.
3. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. О термодинамическом обосновании формы единого уравнения состояния жидкости и газа // ТВТ. 2003. Т. 41. № 3. С. 378–380.
4. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов // ТВТ. 2009. Т. 47. № 2. С. 215–220.
5. Базаев А.Р., Базаев Э.А. Термодинамические свойства бинарных смесей технологически важных веществ в околокритическом и сверхкритическом состоянии // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2010. Т. 5. № 3. С.15–30.
6. Сычев В.В., Вассерман А.А. и др. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.
7. Вукалович М.П., Алтунин В.В., Спиридонов Г.А. Методы построения уравнения состояния веществ по экспериментальным термодинамическим данным с применением электронно-вычислительных цифровых машин // ТВТ. 1967. Т. 5. С.
8. Карабекова Б.К. Термодинамические свойства водных растворов алифатических спиртов в сверхкритическом состоянии по экспериментальным p, ρ, T, x -зависимостям // Материалы 4-й школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» (ИПГ ДНЦ РАН. Махачкала, 19–22 сентября 2011 г.). Махачкала, 2011. С. 179–184.

Поступила в редакцию 24.09.2011 г.
Принята к печати 23.12.2011 г.