

6. Миркин Л.И. Физические основы прочности и пластичности / Л.И. Миркин. — М.: Изд-во МГУ, 1968. — 538 с.
7. Электронная микроскопия в минералогии / Сб. под ред. Венка Г.-Р. — М.: Мир, 1979. — 541 с.
8. Application of Transmission Electron Microscopy to Engineering Practice in Ceramics (a Special Issue) // J. Amer. Ceram. Soc. — 1979. — V. 62, № 5–6. — P. 225–304.
9. Hornstra J. Dislocation, Stacking Faults and Twins in the Spinel Structure / Hornstra J. // J. Phys. Chem. Solids. — 1960. — V. 15, № 3/4. — P. 311–323.
10. Kronberg M.L. Plastic Deformation of Single Crystals of Sapphire: Basal Slip and Twinning / Kronberg M.L. // Acta Metall. — 1957. — V. 5, № 9. — P. 508–524.
11. Prisedsky V.V. Electron Microscopy Study of Structure Defects in PZT Materials / Prisedsky V.V., Pan'ko G.F., Klimov V.V. // Abstracts of Fifth International Meeting on Ferroelectricity, Penn-State University. — 1981. — P. 16–31.

Надійшла до редколегії 30.01.2012.

© Приседский В.В., Волкова Е.И., 2012

УДК 541.123

В.Г.Матвиенко, Л.С.Нифантова, Н.Ю.Траховцов, В.В.Кулик (ДонНТУ)

ФЛЮИДНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА-ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – γ -БУТИРОЛАКТОН ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

В ячейке переменного объема изучено равновесие жидкость – пар, жидкость – жидкость – пар в системе диоксид углерода – диэтиленгликоль – γ -бутиролактон при температурах 0–50°C и давлениях до 9 МПа. Установлены концентрационные границы области расщепления в жидкой фазе.

Ключевые слова: фазовые равновесия, природный газ, диоксид углерода, осушка газа.

В комірці змінного об'єму вивчено рівновагу рідина – пара, рідина – рідина – пара в системі диоксид вуглецю – диетиленгліколь – γ -бутиролактон при температурах 0–50°C і тиску до 9 МПа. Встановлені концентраційні межі області розшарування в рідкій фазі.

Ключові слова: фазові рівноваги, природний газ, диоксид вуглецю, осушка газу.

При подготовке природного газа к транспорту, а также при очистке технологических газов, применяемых в качестве сырья для синтеза разнообразных органических продуктов, в качестве осушителя широкое распространение получил диэтиленгликоль (ДЭГ) [1, 2]. Эффективность осушки газа существенно увеличивается при понижении температуры процесса. Однако из-за высокой вязкости и высокой температуры кристаллизации ДЭГ невозможно использовать для этих целей при температурах ниже 10°C. γ -бутиролактон (γ -БЛ) по сравнению с ДЭГ обладает гораздо меньшей вязкостью и более низкой температурой кристаллизации. Смеси ДЭГ с γ -БЛ имеют невысокую вяз-

кость и низкие температуры кристаллизации и могут быть использованы в процессах низкотемпературной осушки газа. Одним из распространенных компонентов природного газа, который необходимо удалять перед подачей газа в магистральные газопроводы, является диоксид углерода [1]. На кафедре физической и органической химии Донецкого национального технического университета ранее была изучена растворимость диоксида углерода в γ -БЛ и ДЭГ [3,4]. При высоком парциальном давлении этого газа растворимость его в ДЭГ настолько велика, что ДЭГ можно использовать и в качестве поглотителя CO₂. Растворимость диоксида углерода в ДЭГ носит ограниченный характер, то есть

возникает расслоение в жидкой фазе, при этом с понижением температуры область гетерогенности жидкость₁ + жидкость₂ сужается. Вторая (легкая) жидкая фаза появляется при давлении, совпадающем (в пределах ошибок определения) с давлением сжижения чистого диоксида углерода [3], что свидетельствует об очень малой концентрации в ней ДЭГ. Растворимость диоксида углерода в γ -БЛ носит неограниченный характер [4], однако при температурах, превышающих критическую температуру летучего компонента — диоксида углерода (+31,04°C), наблюдается расслоение в жидкой фазе в области составов с высоким содержанием диоксида углерода, причем с ростом температуры область расслоения расширяется. Поскольку в литературе отсутствуют данные по фазовым равновесиям в системе CO₂ - ДЭГ - γ -БЛ, нами было проведено экспериментальное исследование фазового поведения этой системы при температурах 0–50°C и давлениях до 9 МПа.

Экспериментальное исследование проводилось на установке с ячейкой переменного объема [5]. Установка включала в себя снабженную малогабаритным вентилям ячейку равновесия из прозрачного кварцевого стекла, содержимое которой сжималось ртутным поршнем и перемешивалось с помощью внутренней никелевой мешалки. Движение последней вызывалось осевым перемещением наружного кольцевого магнита.

По навескам компонентов (ДЭГ и γ -БЛ) на аналитических весах готовились двухкомпонентные растворители нужного состава, которые помещались в запаиваемые стеклянные ампулы, откуда они отбирались в требуемом количестве при загрузке ячейки равновесия. Во взвешенную на аналитических весах ячейку равновесия (масса около 60 г) с помощью шприца с длинной иглой загру-

жалось определенное количество двухкомпонентного растворителя и при вакуумировании ячейки проводилось дегазирование жидкости, после чего ячейка вновь взвешивалась для определения массы загруженного растворителя. После этого в ячейку намораживался диоксид углерода при погружении ампулы ячейки в жидкий азот. Перед подачей в ячейку диоксид углерода осушался при пропускании через слой прокаленного хлорида кальция.

Эксперимент проводился в такой последовательности. Ячейка с исследуемой системой с помощью резиновой пробки вставлялась снизу в прозрачный плексигласовый термостат и присоединялась к ртутной линии разделителя масло – ртуть. После термостатирования содержимого ячейки с помощью масляного пресса в разделителе масло – ртуть создавалось давление, превышающее возможное давление внутри ячейки при заданной температуре термостата. При открывании вентиля ячейки равновесия в последнюю поступала ртуть из разделителя, сжимая ее содержимое. Затем после установления равновесия с помощью катетометра измерялись высоты столбов жидкой и газовой фаз в ячейке. По этим данным, используя предварительно проведенную калибровку ампулы ячейки по воде, находили объемы газовой и жидкой фаз. Массу диоксида углерода в газовой фазе определяли по ее объему и литературным значениям коэффициента сжимаемости CO₂ при температуре и давлении эксперимента [6]. После этого определялась масса растворенного диоксида углерода и концентрация раствора.

Температура поддерживалась и измерялась нормальным термометром с погрешностью 0,02 С. Измерение давления с помощью образцового манометра МО-100 проводилось с максимальной ошибкой 40 кПа. Высота столбов фаз в ячейке измерялась катетометром В-630 с абсолютной

ошибкой 0,015 мм при высотах столбов фаз 30–100 мм. В условиях эксперимента равновесие устанавливалось в течение 2–7 минут, что определялось по постоянству давления в процессе перемешивания.

Диэтиленгликоль квалификации «ч» перегонялся при давлении 0,2–0,4 кПа. Отбиралась средняя фракция дистиллята, запаивалась в стеклянные ампулы и затем использовалась в эксперименте. Показатель преломления полученного ДЭГ $n^{20} = 1,4470$, содержание воды – 0,036%.

Технический γ -бутиролактон перегоняли при давлении 0,2–0,4 кПа и для проведения эксперимента отбирали среднюю фракцию, которая запаивалась в стеклянные ампулы емкостью 15 мл. Показатель преломления полученного γ -бутиролактона $n^{20} = 1,4360$. Содержание воды в таком реактиве, определенное по методу Фишера, составляло 0,07 масс. %.

Диоксид углерода (углекислота пищевая), выпущенный из стандартного баллона, конденсировался в стальном баллончике емкостью 100 см³ при погружении последнего в жидкий азот. Затем три раза прово-

дился цикл вакуумирование – оттаивание – замораживание для удаления следов неконденсирующихся примесей. Выходящий из баллончика диоксид углерода после осушки над плавным хлоридом кальция использовался для загрузки ячейки равновесия. Чистота диоксида углерода проверялась по его критическим параметрам: критической температуре и критическому давлению. В наших опытах критическая температура составляла 31,1°C (литературные данные — 31,04–31,1°C); критическое давление 7,38 МПа совпадало с литературным в пределах ошибок эксперимента.

На рис.1 приведены изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ – γ -БЛ с мольной долей ДЭГ, равной 0,6754, на рис.2 — изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ – γ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,4920.

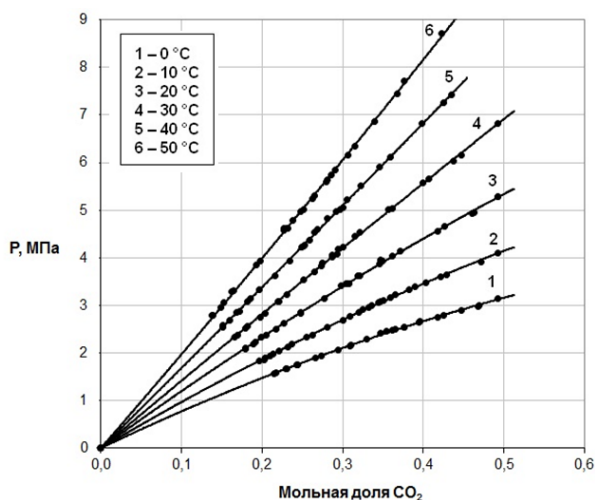


Рис.1. Изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ – γ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,6754

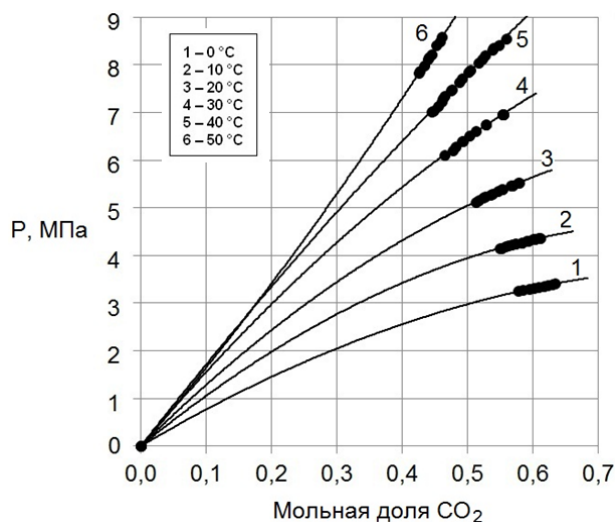


Рис.2. Изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ – γ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,4920

На рис.3 показаны изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ — γ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,3633, на рис.4 приведе-

ны изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ — γ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,3008.

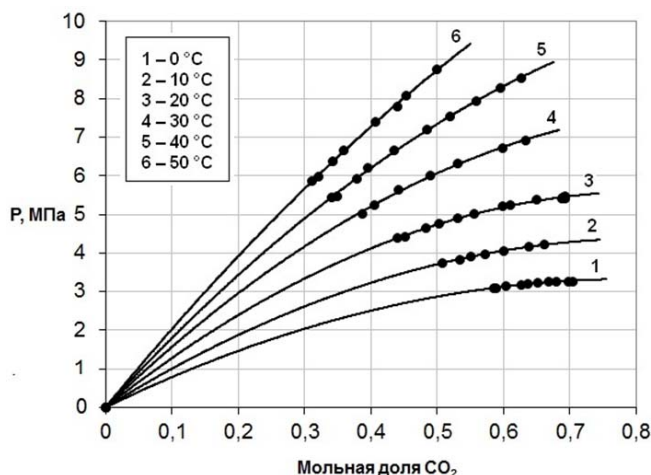


Рис.3. Изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ – γ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,3633

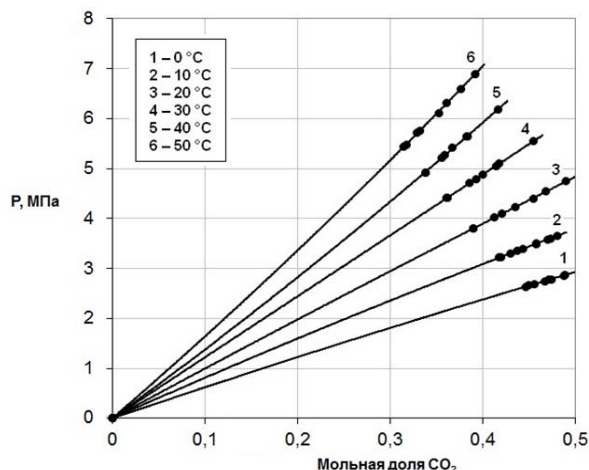


Рис.4. Изотермы зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в растворах в двухкомпонентном растворителе ДЭГ – γ -БЛ с мольной долей ДЭГ 0,3008

На рис.5 даны проекции изотерм зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в ДЭГ, γ -БЛ, смесях ДЭГ – γ -БЛ различного состава при температуре 30°C на грань ДЭГ –

CO_2 -объемной диаграммы состояния системы ДЭГ – γ -БЛ – CO_2 , на рис.6 показана кривая расслоения в жидкой фазе системы диоксид углерода — ДЭГ – γ -БЛ при температуре 30°C на треугольнике составов.

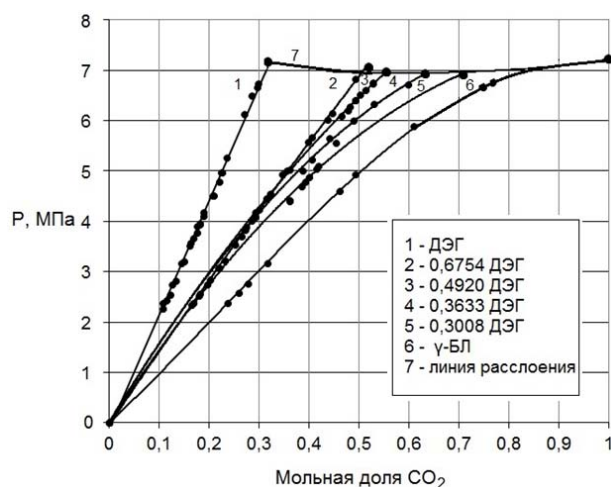


Рис.5. Проекция изотерм зависимости равновесного давления диоксида углерода от концентрации его в ДЭГ, γ -БЛ, смесях ДЭГ – γ -БЛ различного состава при температуре 30°C на грань ДЭГ – CO_2

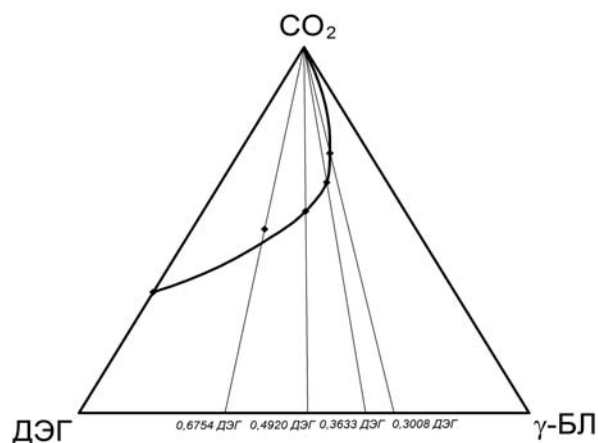


Рис.6. Кривая расслоения в жидкой фазе системы диоксид углерода – ДЭГ – γ -БЛ при температуре 30°C на треугольнике составов

Как и следовало ожидать, в трехкомпонентной системе диоксид углерода — ДЭГ– γ -БЛ наблюдается ограниченная растворимость в жидкой фазе, причем область расслоения сужается при увеличении содержания γ -БЛ в растворителе. Анализ полученных данных приводит к выводу о том, что с повышением температуры область гетерогенности жидкость₁ + жидкость₂ в трехкомпонентной системе расширяется, критическая точка ее бинодали приближается с стороне CO₂ – γ -БЛ и при температуре 34°C касается в нижней критической точке равновесия жидкость₁ + жидкость₂ этой двухкомпонентной системы. Начиная с указанной температуры поле гомогенности трехкомпонентной системы разбивается на две изолированные области, которые сужаются с повышением температуры. При этом точка пересечения двух крайних коннод (на сторонах диоксид углерода - ДЭГ и диоксид углерода – γ -БЛ) — вершина диоксида углерода. Все это говорит о том, что кривая расслоения жидкость₁ + жидкость₂ в трехкомпонентной системе должна быть резко ассиметричной относительно ее критической точки, то есть вторая (легкая) жидкая фаза в этой системе представляет собой диоксид углерода с очень малым содержанием других компонентов (ДЭГ

и γ -БЛ). При движении точки по лучу в сторону вершины диоксида углерода в гетерогенной области жидкость₁ + жидкость₂ трехкомпонентной системы давление меняется очень слабо, особенно для растворителей, богатых γ -БЛ. Так, например, при температуре 30°C для растворителя с мольной долей γ -БЛ 0,6992 интервал давлений, в котором объем газовой фазы в ячейке равновесия лежал в пределах от 60 до 0% от объема всей системы, составил 69,01–69,25 бар, то есть всего 0,25 бар. Это означает, что движение точки, отвечающей смеси двух жидких фаз, проходит почти по конноде (на самом деле — по лучу), то есть конноды практически располагаются на лучах, исходящих из вершины диоксида углерода.

Полученные экспериментальные данные позволяют определить такие важные термодинамические характеристики диоксида углерода в растворе как дифференциальные молярные теплоты растворения, активности и коэффициенты активности, избыточные энергии Гиббса, энтропии и другие. Эти данные могут быть использованы для расчета и оптимизации процессов осушки и очистки от диоксида углерода природного газа с использованием смесей ДЭГ – γ -БЛ.

Список использованной литературы

1. Коуль А.Л. Очистка газа / А.Л. Коуль, Ф.С. Ризенфельд. — М.: Недра, 1968. — 411 с.
2. Семенова Т.А. Очистка технологических газов / Т.А. Семенова, И.Л. Лейтес и др. — М.: Химия, 1969. — 392 с.
3. Матвиенко В.Г. Равновесие жидкость-пар в системе диоксид углерода – диэтиленгликоль / В.Г. Матвиенко, Л.С. Нифантова // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. Випуск 144 (12). — 2009. — С. 67–74.
4. Матвиенко В.Г. Равновесие жидкость-пар и объемные свойства жидкой фазы в системе γ -бутиролактон – диоксид углерода при повышенных давлениях / В.Г. Матвиенко, Н.Л. Ярым-Агаев // ЖПХ. — 1999. — Т. 72, № 7. — С. 1085–1089.
5. Ярым-Агаев Н.Л. Растворимость аргона в бензоле и гексане при повышенных давлениях / Н.Л. Ярым-Агаев, В.Г. Матвиенко, Ю.Л. Грознер // — ЖПХ. — 1995. — Т.68, № 2. — С. 198–202.
6. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода / В.В. Алтунин. — М.: Изд-во стандартов, 1975. — 552 с.

Надійшла до редколегії 12.03.2012.

© Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С., Траховцев Н.Ю., Кулик В.В., 2012