

В роботі досліджено фазові рівноваги та критичні лінії класичної бінарної суміші нітробензол – н-гептан та цієї ж системи з додаванням наночастинок TiO_2 . На основі наявних експериментальних даних ідентифіковано бінарні параметри кубічного рівняння стану та побудовано глобальний портрет фазової поведінки для цих систем. Дана оцінка впливу добавки наночастинок на фазову поведінку системи

Ключові слова: нанофлюїд, рівновага рідина – рідина, критичні лінії, нітробензол, гептан, діоксид титану

В работе исследованы фазовые равновесия и критические линии классической бинарной смеси нитробензол – н-гептан и этой же системы с добавками наночастиц TiO_2 . На основании имеющихся экспериментальных данных идентифицированы бинарные параметры кубического уравнения состояния и построен глобальный портрет фазовых равновесий для этих систем. Дана оценка влияния добавки наночастиц на фазовое поведение системы

Ключевые слова: нанофлюид, равновесие жидкость – жидкость, критические линии, нитробензол, гептан, диоксид титана

УДК 536.71

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.36752

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СМЕСИ НИТРОБЕНЗОЛ – н-ГЕПТАН С ДОБАВКОЙ НАНОЧАСТИЦ TiO_2

С. В. Артеменко

Доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор

Кафедра информационных систем и сетей
Одесская национальная академия

пищевых технологий

ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082

E-mail: sergey.artemenko@gmail.com

1. Введение

Одним из перспективных подходов к решению задачи интенсификации теплообмена в конденсированных средах является применение добавок наночастиц к жидкостям. Попытки интенсификации теплопередачи рабочего тела за счет добавок металлических частиц предпринимались еще Максвеллом [1]. Работы по гидродинамике и теплообмену систем с микрочастицами [2], теплопроводности гетерогенных двухкомпонентных рабочих тел [3], теплообмену в суспензиях взвешенных частиц малых размеров [4] так и не нашли своего технического воплощения, вследствие многочисленных недостатков, среди которых механическое разрушение поверхности аппаратов, засорение трубопроводов, быстрое оседание частиц и увеличение перепадов давления при течении в каналах [5].

Работы Choi [6] положили начало развитию нового класса рабочих тел и теплоносителей – нанофлюидов, т.е. суспензий частиц размерами от 20 до 100 Å, диспергированных в базовой жидкости. Для нового класса конденсированных сред характерны как аномально высокая теплопроводность [7], так и нелинейные соотношения между теплофизическими свойствами и концентрацией наночастиц, наряду со значительным увеличением критического теплового потока при кипении [8]. Обзор современного положения исследований в области теплопроводности нанофлюидов приведен в работе [9].

В качестве наночастиц в основном используются частицы металлов, оксидов металлов, а также углеродоструктурированных материалов. Здесь мы

рассматриваем частицы диоксида титана размерами 10–25 нм (анатаз), которые применяются при создании резистивных к ультрафиолету материалов, в производстве керамики, производственных процессах металлургии при производстве ферротитановых сплавов, сплавов карбида, а также в космической индустрии. Для проектирования процессов и аппаратов, использующих нанофлюиды в широком диапазоне температур и давлений, ключевым фактором становится знание фазового поведения системы.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Огромное количество работ в последнее десятилетие посвящено подготовке, характеристике, моделированию и исследованию конвективного теплообмена и теплообмена при кипении наножидкостей [10]. В то же время практически отсутствуют работы по изучению фазового поведения как чистых жидкостей, так и смесей, в которых присутствуют добавки наночастиц. Исследования критических свойств бинарных систем приведены в работе Бакаева и др. [11], посвященной измерениям малоуглового рассеяния нейтронов и динамического рассеяния света.

Для понимания и классификации множества фазовых диаграмм важно выявить расположение критических точек в смеси. Смесь заданного состава может иметь одну, более чем одну или ни одной критической точки. Линии критических точек различных степеней вырождения определяют границы между различными

типами фазового поведения и вычисляются с помощью известных термодинамических соотношений [12]. Типы фазового поведения, которые описаны в литературе, классифицируют следующим образом (рис. 1).

I. Простейший тип, имеющий непрерывную критическую кривую между двумя критическими точками C_1 и C_2 . Он может быть разделен на пять подтипов, принимая во внимание форму критической кривой и положение азеотропной линии.

II. Тип характеризуется наличием зоны расслаивания жидкости при температурах ниже критической температуры более летучего компонента; критической кривой, соединяющей две критические точки чистых компонентов и трехфазной линией, исходящей из конечной критической точки, где заканчивается линия равновесия жидкость-жидкость.

III. Тип содержит две различные критические кривые. Одна начинается из критической точки чистого компонента с более высокой критической температурой и уходит в область высоких давлений. Другая критическая кривая начинается из критической точки другого компонента и ведет к конечной критической точке в конце трехфазной линии. Тип разделен на пять подтипов. Основные подтипы отличаются расположением трехфазной линии при давлениях выше давлений насыщения компонентов и азеотропной линии, ограниченной снизу конечной азеотропной точкой, а сверху критической азеотропной точкой (подтип III – A). Для подтипа III – H отличительной чертой является появление гетероазеотропии.

IV. Тип IV характеризуется двумя кривыми равновесия жидкость-жидкость-газ. Высокотемпературная трехфазная линия ограничена двумя критическими конечными точками (нижняя – LCER, верхняя – UCER). В окрестности верхней критической точки, раствор становится несмешиваемым при понижении температуры. В районе нижней критической точки, с повышением температуры появляется зона расслоения.

V. Данный тип напоминает IV тип, в котором отсутствует критическая линия жидкость – жидкость и трехфазная линия при низких температурах. Для данного типа возможно появление азеотропных состояний и многоэкстремальных критических линий.

VI. Тип фазового поведения характеризуется критической линией жидкость – пар, соединяющей две критические точки чистых компонентов, а также критической линией жидкость – жидкость с максимумом давления, соединяющей верхнюю и нижнюю конечные критические точки на трехфазной линии.

VII. Тип, в отличие от I – VI, не подтвержден экспериментально и отличается от VI типа поведением критической кривой жидкость – пар, которая разделяется на две линии, начинающиеся в критических точках чистых компонентов и заканчивающиеся в нижней и верхней конечных критических точках на второй трехфазной линии.

VIII. Тип характеризуется тремя критическими линиями. Одна критическая линия начинается в критической точке одного из чистых компонентов и движется в сторону высоких давлений, как в III типе.

В качестве модельной базовой системы для оценки влияния наночастиц оксида титана была использована система нитробензол – гептан. Экспериментальные исследования линии расслоения жидкость – жидкость

этой системы были проведены в работах [13, 14]. В работе В. П. Железного [15] кроме линии расслоения вышеуказанной смеси, также приведены экспериментальные данные для системы нитробензол – гептан с нанодобавками TiO_2 .

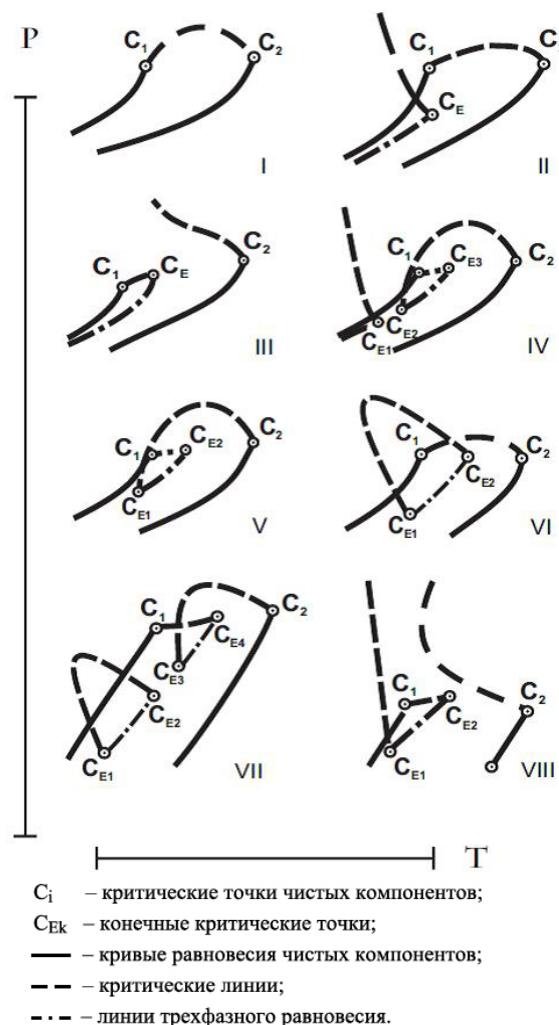


Рис. 1. Типы фазовых диаграмм

3. Цель и задачи исследования

Цель работы заключается в оценке влияния добавок наночастиц двуокиси титана на фазовое поведение бинарной системы нитробензол – гептан.

Задачей данного исследования является разработка адекватной модели фазовых равновесий, включая равновесия жидкость – жидкость – пар и критических линий смеси бинарной системы.

В качестве объекта исследований рассматривается бинарная смесь нитробензол – н-гептан с добавками наночастиц диоксида титана.

4. Модель расчета фазовых равновесий системы нитробензол – н-гептан с добавками наночастиц TiO_2

Для расчета фазовых равновесий использовали уравнение состояния Пенга-Робинсона [16]

$$P = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + b_i) + b_i(v - b_i)}, \quad (1)$$

в котором параметры модели определены стандартными соотношениями:

$$a_i = 0.45723553 \frac{(R T_{c,i})^2}{P_{c,i}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2; \quad (2)$$

$$b_i = 0.07779607 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}; \quad (3)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2, \quad \text{если } \omega_i \leq 0.491;$$

$$m_i = 0.37964 + 1.48503\omega_i - 0.164423\omega_i^2 + 0.016666\omega_i^3, \quad \text{если } \omega_i > 0.491. \quad (4)$$

Здесь $R=8,314472$ Дж моль⁻¹ К⁻¹ – универсальная газовая постоянная, P – давление, T – температура, v – мольный объем, T_c , P_c и ω_i – критическая температура, критическое давление и фактор ацентричности, соответственно.

В качестве входных параметров модели выступают критические постоянные чистых веществ T_c , P_c и фактор ацентричности ω , которые приведены в табл.1.

Таблица 1

Входные параметры модели

№	Название	T_c , К	P_c , бар	ω
1	Нитробензол	719	44	0,4492
2	н – Гептан	540,2	27,4	0,3495

Структура уравнения состояния для смеси остается такой же, как и для чистого вещества, а параметры модели a и b зависят от мольного состава x_i и x_j компонентов i и j , которые определяются квадратичными зависимостями от состава и классическими правилами смешения для различных пар взаимодействующих молекул a_{ij} и b_{ij} :

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij}, \quad (5)$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij}, \quad (6)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad (7)$$

$$b_{ij} = (1 - l_{ij}) \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}, \quad (8)$$

где k_{ij} и l_{ij} – эмпирические параметры.

Границы между различными типами фазового поведения вычисляются с помощью термодинамических соотношений, которые определяют линии критических точек различных степеней вырождения. Вычис-

ления линий сосуществования фаз и критических линий базируются на алгоритмах, предложенных в работах Михельсона и Моллерупа [17].

5. Моделирование фазового поведения и обсуждение результатов

Коэффициенты k_{ij} и l_{ij} , фактически детерминирующие фазовое поведение смеси, восстанавливали из экспериментальных данных линии разделения фаз жидкость – жидкость, приведенных в работе [15] с помощью нелинейных методов оптимизации. Значения k_{ij} и l_{ij} составляют 0,01824 и 0,01392 для системы нитробензол – н-гептан и 0,01794 и 0,0148 для системы нитробензол – н-гептан – TiO₂, соответственно. Модель Пенга – Робинсона относится моделям среднего поля, которые не могут одновременно описать окрестность критической точки и низкотемпературные данные. По этой причине предпочтение было отдано более точному описанию околочитической области. Отклонения модельных значений от экспериментальных данных для бинарной смеси нитробензол – н-гептан [15] и нитробензол – н-гептан – наночастицы двуокись титана [15] приведены на рис. 2. Максимальная ошибка описания экспериментальных данных моделью Пенга-Робинсона для околочитической области базовой системы составила 0,08 К, а для системы с добавлением TiO₂ – 0,02 К.

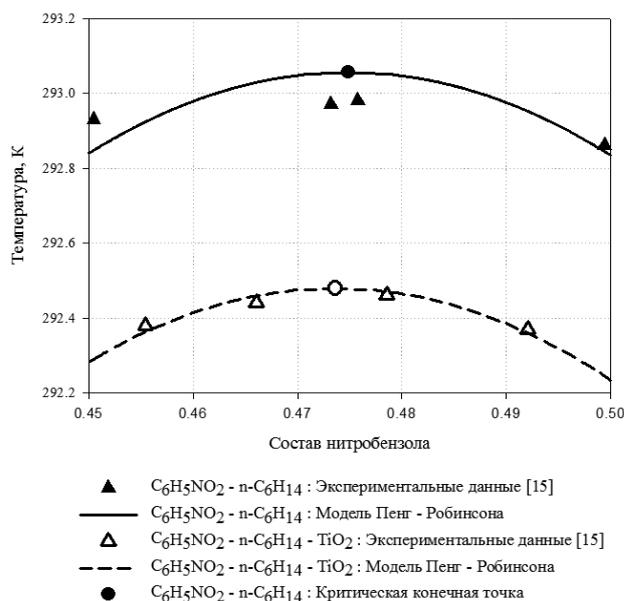


Рис. 2. График отклонений модельных данных от экспериментальных вблизи конечной критической точки для системы нитробензол и н-гептан

Изменения коэффициентов k_{ij} и l_{ij} смещают критическую линию бинарной смеси (рис. 3)

Критические линии для базисной системы представлены на рис. 3. На рис. 4 приведены результаты расчета критической линии для системы C₆H₅NO₂ и n-C₇H₁₆ с добавлением наночастиц. Надо отметить, что обе системы обладают вторым типом фазового поведения, описанным в предыдущем параграфе.

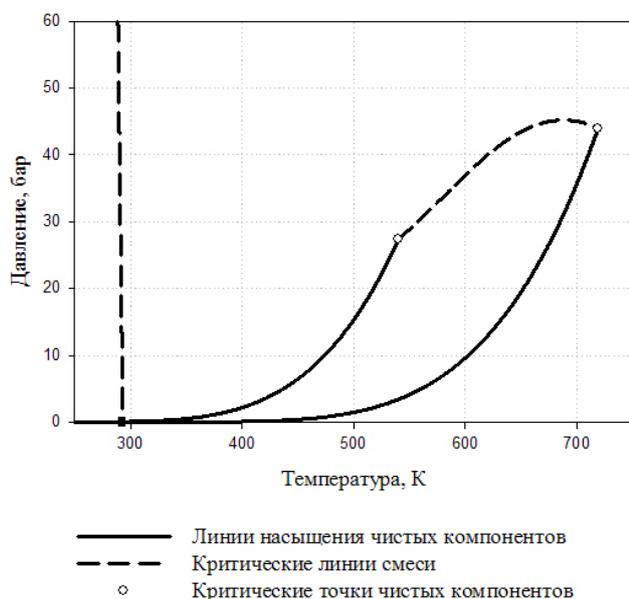


Рис. 3. P-T проекция фазовой диаграммы базовой системы $C_6H_5NO_2$ и $n-C_7H_{16}$

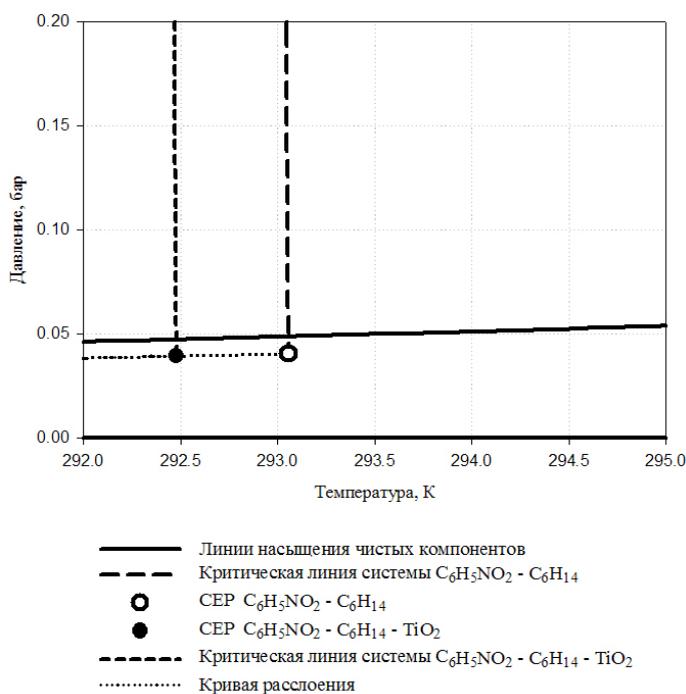


Рис. 4. Смещение критической линии при добавках к базовой жидкости $C_6H_5NO_2$ и $n-C_7H_{16}$ наночастиц TiO_2

Для сравнения результатов моделирования графики базовой системы и системы с наночастицами были наложены друг на друга и представлены на рис. 2 ($T-x$ проекция) и 4 ($P-T$ проекция). Как видно, добавка наночастиц TiO_2 вызывает смещение критических линий на 0,6 К в сторону уменьшения температуры.

6. Выводы

В работе рассмотрено фазовое поведение смеси нитробензол – n -гептан под воздействием добавок на-

ночастиц диоксида титана. На основе ограниченных экспериментальных данных восстановлены параметры одножидкостных моделей Пенга-Робинсона для бинарной смеси и проведена оценка смещения линий равновесия фаз. При малых концентрациях наночастиц II тип фазового поведения, к которому относится рассматриваемая система, не претерпевает изменений. Восстановленные параметры перекрестного взаимодействия позволили рассчитать фазовые равновесия для базовой системы и предсказать фазовое поведение наноплюида в широком диапазоне температур и давлений. Впервые дана оценка смещения линии расслоения жидких фаз, критической точки расслоения и критических линий смеси при добавках наночастиц оксида титана.

Литература

1. Maxwell, J. A. Treatise on Electricity and Magnetism [Text] / J. A. Maxwell. – London: Oxford University Press, 3rd edition. – 1891. Reprinted by New York: Dover Publications, 1954. – 560 p.
2. Happel, J. Viscous flow in multiparticle systems: slow motion of fluids relative to beds of spherical particles [Text] / J. Happel // AIChE Journal. – 1958. – Vol. 4, Issue 2. – P. 197–201. doi: 10.1002/aic.690040214
3. Hamilton, R. L. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems [Text] / R. L. Hamilton, O. K. Crosser // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1962. – Vol. 1, Issue 3. – P. 187–191. doi: 10.1021/i160003a005
4. Ahuja, A. S. Augmentation of heat transport in laminar flow of polystyrene suspensions. I. Experiments and results [Text] // A. S. Ahuja / Journal of Applied Physics. – 1975. – Vol. 46, Issue 8. – P. 3408–3416. doi: 10.1063/1.322107
5. Das, S. K. Nanofluids: science and technology [Text] / S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu, T. Pradeep. – New Jersey: Wiley, 2007. – 146 p.
6. Choi, S. U. S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles [Text] / S. U. S. Choi, J. A. Eastman // Proc. of International Mechanical Engineering Congress and Exhibition, San Francisco, CA, 1995. – P. 12–17.
7. Eastman, J. A. Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles [Text] / J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 78, Issue 6. – P. 718–720. doi: 10.1063/1.1341218
8. Lee, J. H. A review of thermal conductivity data, mechanisms and models for nanofluids [Text] / J. H. Lee, S. H. Lee, C. J. Choi, S. P. Jang, S. U. S. Choi // International Journal of Micro-Nano Scale Transport. – 2010. – Vol. 1, Issue 4. – P. 269–322.
9. Ozerinç, S. Enhanced thermal conductivity of nanofluids: a state of the art review [Text] / S. Ozerinç, S. Kakaç, A. G. Yazıcıoğlu // Microfluidics and Nanofluidics. – 2010. – Vol. 8, Issue 2. – P. 145–170. doi: 10.1007/s10404-009-0524-4
10. Bakaeva, Z. Critical behavior of nanoparticle-containing binary liquid mixtures [Text] / Z. Bakaeva, P. Cernoch, Stepanek, P., L. Noirez // Physical chemistry Chemical physics. – 2013. – Vol. 15, Issue 16. – P. 5831–5835. doi: 10.1039/c3cp44052d

11. Yu, W. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications [Text] / W. Yu, H. Xie // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1–17. doi: 10.1155/2012/435873
12. Konynenburg, P. H. V. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures [Text] / P. H. V. Konynenburg, R. L. Scott // Philos Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1980. – Vol. 298, Issue 1442. – P. 495–540. doi: 10.1098/rsta.1980.0266
13. Nishigaki, K. Ultrasonic Study of Critical Mixing of n-Heptane and Nitrobenzene [Text] / K. Nishigaki // Journal of the Physical Society of Japan. – 1980. – Vol. 45, Issue 1. – P. 182–190. doi: 10.1143/jpsj.45.182
14. Fameli, N. Coexistence curve of the n-heptane+nitrobenzene mixture near its convolute point measured by an optical method [Text] / N. Fameli, D. Balzarini // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75, Issue 6. – P. 064203–064212. doi: 10.1103/physrevb.75.064203
15. Железний, В. П. Влияние наночастиц на параметры фазовых равновесий жидкость – жидкость. Часть 1 [Текст] / В. П. Железний, П. В. Борзенков // Холодильна техніка та технологія. – 2014. – Т. 6, № 152. – С. 4–9.
16. Peng, D. Y. A New Two-Constant Equation of State [Text] / D. Y. Peng, D. B. Robinson // Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals. – 1976. – Vol. 15, Issue 1. – P. 59–64. doi: 10.1021/i160057a011
17. Molerup, J. Calculation of thermodynamic equilibrium properties [Text] / J. Molerup, M. Michelsen // Fluid phase equilibria. – 1992. – Vol. 74. – P. 1–15. doi: 10.1016/0378-3812(92)85049-e

Вивчені склад і основні властивості нафтових шламів, утворених в результаті переробки нафти на нафтопереробних заводах. Вивчені основні закономірності процесу термічної деструкції органічної частини нафтошламів та процесу одержання окиснених нафтових бітумів з використанням залишку цього процесу. Запропоновано комплексну поточну схему переробки нафтових шламів

Ключові слова: нафтовий шлам, термічна деструкція, окиснений бітум, нафтопереробний завод, екологічна безпека

Изучен состав и основные свойства нефтяных шламов, образованных в результате переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах. Изучены основные закономерности процесса термической деструкции органической части нефтешламов и процесса получения окисленных нефтяных битумов с использованием остатка этого процесса. Предложена комплексная текущая схема переработки нефтяных шламов

Ключевые слова: нефтяной шлам, термическая деструкция, окисленный битум, нефтеперерабатывающий завод, экологическая безопасность

УДК 502.7:665.612:665.637.8

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.37502

РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОГО МЕТОДУ ПЕРЕРОБКИ НАФТОШЛАМІВ

С. В. Вдовенко

Аспірант*

E-mail: vdovenko1@gmail.com

С. В. Бойченко

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: test@nau.edu.ua

*Кафедра екології

Інституту екологічної безпеки

Національний авіаційний університет

пр. Космонавта Комарова, 1,

м. Київ, Україна, 03680

1. Вступ

Під час переробки нафти на нафтопереробних заводах (НПЗ) утворюється значна кількість нафтових шламів. В умовах роботи нафтопереробних заводів вони знаходяться у спеціально відведених для них місцях – амбарах-накопичувачах, спеціальних ставках-відстійниках тощо. Явище утворення нафтошламів є негативним з двох причин. По-перше, вуглеводні, які входять до складу нафтошламів, відносять до втрат вуглеводнів на НПЗ, що в свою чергу знижує глибину переробки нафти. По-друге, відкриті ємності для зберігання нафтошламів є значною загрозою для навколишнього середовища через постійне випаровування вуглеводнів і забруднення повітряного простору,

а також через забруднення ґрунтів і ґрунтових вод небезпечними компонентами [1]. Тому розробка методів утилізації нафтошламів та раціонального використання окремих його компонентів з метою одержання товарних нафтопродуктів або проміжних нафтових фракцій є дуже актуальною сьогодні.

2. Аналіз досліджень і публікацій

Відомо, що нафтові шлами в результаті тривалого зберігання в ставках-накопичувачах розділяються на декілька шарів, які суттєво відрізняються за своїми складом і властивостями. Зверху ставка знаходиться нафтомазутний шар, що складається в основному з органічної