

## РОЗДІЛ 3

ХОЛОДИЛЬНІ  
ТА СУПУТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 536.24

*П.В. Борзенков, В.П. Железний*

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Дворянская, 1/3, Одесса, 65082, Украина

**ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ПАРАМЕТРЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ. ЧАСТЬ 2.**

*В статье рассмотрены вопросы влияния наночастиц на параметры фазовых равновесий жидкость-жидкость в широкой окрестности критической точки. Объектами исследования являются бинарные расслаивающиеся системы нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан. Приведены результаты моделирования фазовых равновесий жидкость-жидкость с использованием уравнений расширенного скейлинга.*

**Ключевые слова:** Кривая расслоения; Наночастицы; Концентрация; Нанофлюид; Эксперимент; Уравнения расширенного скейлинга

*П.В. Борзенков, В.П. Железний*

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Дворянська, 1/3, Одеса, 65082, Україна

**ВПЛИВ НАНОЧАСТИНОК НА ПАРАМЕТРИ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ РІДИНА-РІДИНА. ЧАСТИНА 2.**

*У статті розглянуті питання впливу наночастинок на параметри фазових рівноваг рідина-рідина в широкому околі критичної точки. Об'єктами дослідження є бінарні системи нитробензол/н-гептан і нитробензол/наногептан, що розширюються. Наведено результати моделювання фазових рівноваг рідина-рідина з використанням рівнянь розширеного скейлінга.*

**Ключові слова:** Крива розширення – Наночастинок – Концентрація – Нанофлюїд – Експеримент – Рівняння розширеного скейлінга

DOI: 10.15673/0453-8307.3/2015.39272



This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Вопросы моделирования фазовых равновесий нанофлюидов, которые можно рассматривать как гетерогенные коллоидные системы, в настоящее время разработаны недостаточно. Существуют две проблемы, которые сдерживают прогресс в разработке методов моделирования свойств нанофлюидов. Во-первых, нанофлюиды являются термически нестабильными термодинамическими системами. В большинстве опубликованных экспериментальных данных о фазовых равновесиях растворов вопросы стабильности рассматриваемых нанофлюидов, к сожалению, обычно не рассматриваются. Во-вторых, влияние наночастиц на параметры критических точек, которые необходимы для моделирования фазовых равновесий, до сих пор остается недостаточно изученным вопросом. Именно по этой причине экспериментальные исследования фазовых равновесий жидкость-жидкость, при температурах ниже термического разложения нанофлюидов, открывают возможность изучения влияния наночастиц на критические параметры. В предлагаемой статье в качестве

модельных расслаивающихся бинарных систем были рассмотрены растворы нитробензола с н-гептаном и нитробензола с наногептаном (смесью н-гептана и наночастиц  $TiO_2$ ). Экспериментальные данные о параметрах кривой расслоения этих термодинамических систем приведены авторами в первой части этой статьи [1].

**II. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ**

При описании фазовых равновесий жидкость-жидкость и определения критических параметров кривой расслоения целесообразно использовать систему уравнений с минимальным количеством коэффициентов, которые должны иметь вполне определенный термодинамический смысл. Поэтому в настоящей работе выполнен анализ возможности использования для этой цели уравнений расширенного скейлинга. Однако при визуальной фиксации момента появления или исчезновения межфазной границы в жидкой фазе раствора возникают случайные погрешности, которые отражаются на точности определения температуры

фазового переходу. Эта неопределенность в определении параметров фазового перехода жидкость-жидкость в значительной мере затрудняют анализ полученной эмпирической информации.

Поэтому на первом этапе обработки полученных данных о параметрах фазовых равновесий жидкость-жидкость необходимо оценить в первом

приближении значения критических параметров верхней критической точки кривой расслоения для рассматриваемых систем: нитробензол/*n*-гептан и нитробензол/наногептан (смесь *n*-гептана и наночастиц  $TiO_2$ ). С этой целью полученные экспериментальные данные были аппроксимированы уравнениями расширенного скейлинга [2].

$$\frac{(x' - x_c)}{x_c} = A_0 \cdot \tau^\beta + A_1 \cdot \tau^{\beta+\Delta} + A_2 \cdot \tau^{\beta+2\Delta} + A_3 \cdot \tau^2 + A_4 \cdot \tau^3; \tag{1}$$

$$\frac{(x_c - x'')}{x_c} = B_0 \cdot \tau^\beta + B_1 \cdot \tau^{\beta+\Delta} + B_2 \cdot \tau^{\beta+2\Delta} + B_3 \cdot \tau^2 + B_4 \cdot \tau^3; \tag{2}$$

$$\frac{(x' - x'')}{2 \cdot x_c} = C_0 \cdot \tau^\beta + C_1 \cdot \tau^{\beta+\Delta} + C_2 \cdot \tau^{\beta+2\Delta} + C_3 \cdot \tau^2 + C_4 \cdot \tau^3, \tag{3}$$

где  $B_i, A_i, C_i$  – коэффициенты уравнений;  $\tau$  – при-

$$\tau = \frac{T_c - T}{T_c}$$

веденная температура ( $T_c$ );  $x_c, T_c$  – критические концентрация и температура, соответственно (параметры верхней критической точки для кривой расслоения);  $x', x''$  – концентрации нитробензола на правой и левой ветвях кривой расслоения, соответственно;  $\alpha, \beta$  – критические индексы ( $\alpha = 0,09; \beta = 0,3245$ );  $\Delta$  – вейгнеровская поправка ( $\Delta = 0,48$ ).

На этом этапе исследования значение критического показателя  $\beta$  в уравнениях расширенного скейлинга принималось универсальным ( $\beta = 0,3245$ ) [3, 4], а критические параметры в первом приближении были получены из экспериментальных данных: для системы нитробензол/*n*-гептан  $x_c = 0,5271$  и  $T_c = 292,98K$ , а для системы нитробензол/наногептан  $x_c = 0,5299$  и  $T_c = 292,46K$ .

Полученные в результате обработки экспериментальных данных [1] коэффициенты уравнений (1–3) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения коэффициентов уравнений (1–3)

Система нитробензол/ <i>n</i> -гептан					
Уравнение (1)		Уравнение (2)		Уравнение (3)	
$\beta$	0,3245	$\beta$	0,3245	$\beta$	0,3245
$\Delta$	0,48	$\Delta$	0,48	$\Delta$	0,48
$A_0$	0,1029	$B_0$	0,2488	$C_0$	0,1758
$A_1$	28,42	$B_1$	26,83	$C_1$	27,62
$A_2$	-201,22	$B_2$	-183,28	$C_2$	-192,25
$A_3$	1243,41	$B_3$	1184,12	$C_3$	1213,77
$A_4$	-7216,01	$B_4$	-7481,31	$C_4$	-7348,77
Система нитробензол/наногептан					
Уравнение (1)		Уравнение (2)		Уравнение (3)	
$\beta$	0,3245	$\beta$	0,3245	$\beta$	0,3245
$\Delta$	0,48	$\Delta$	0,48	$\Delta$	0,48
$A_0$	-0,1457	$B_0$	0,1965	$C_0$	0,0254
$A_1$	40,82	$B_1$	33,95	$C_1$	37,38
$A_2$	-354,59	$B_2$	-291,82	$C_2$	-323,21
$A_3$	3051,60	$B_3$	2595,14	$C_3$	2823,37
$A_4$	-27908,73	$B_4$	-22365,29	$C_4$	-25137,01

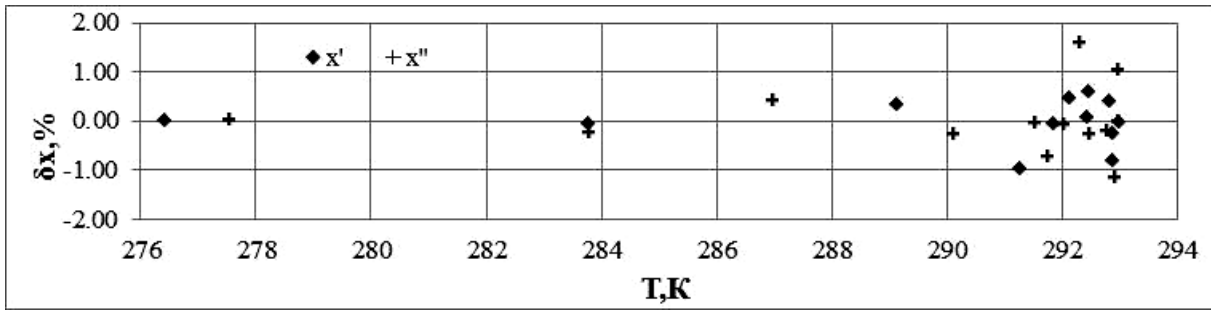
Отклонения экспериментальных данных от аппроксимационных уравнений(1–3) приведены на рисунках (1–3).

Полученные в результате аппроксимации средние квадратические отклонения

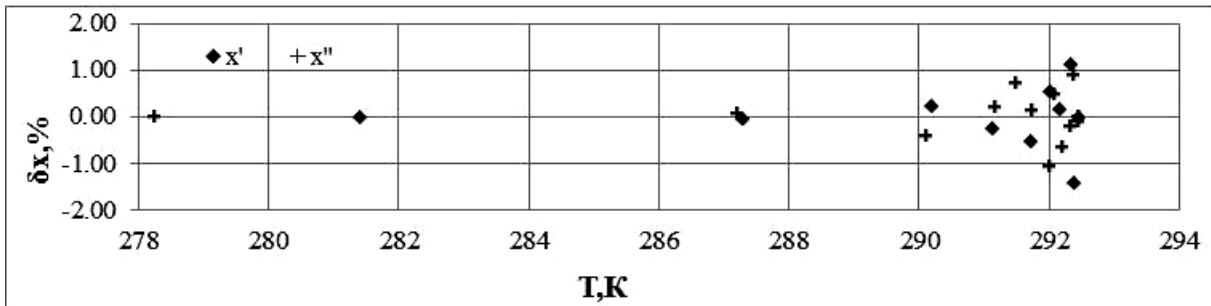
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_p)^2}{n \cdot (n - 1)}} \text{ экспериментальных данных}$$

от рассчитанных по зависимостям (1–3) для растворов нитробензол/*n*-гептан составляют:  $\sigma x' = 0,00084; \sigma x'' = 0,00091, \sigma \Delta x = 0,00063$ , а для растворов нитробензол/наногептан –

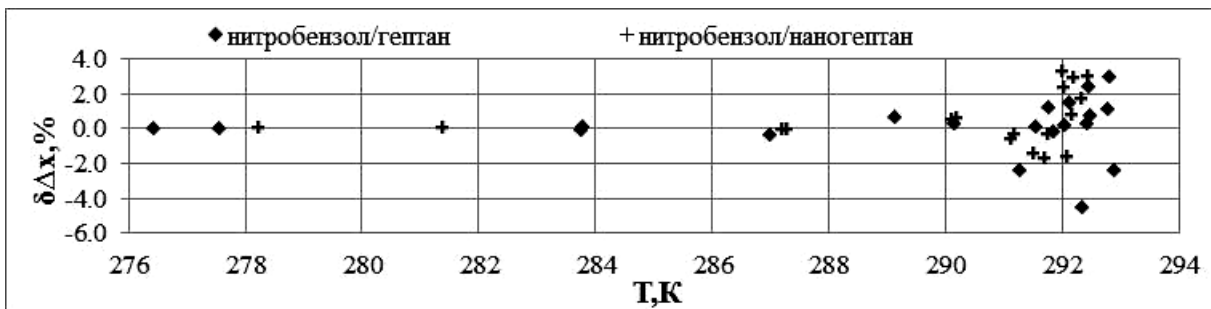
$$\sigma x' = 0,00119; \sigma x'' = 0,00068, \sigma \Delta x = 0,00066.$$



**Рисунок 1** – Отклонения экспериментальных данных  $\delta x = \frac{(x_3 - x_p) \cdot 100\%}{x_p}$  от рассчитанных по уравнениям (1) и (2) концентраций нитробензола для смеси нитробензол/н-гептан



**Рисунок 2** – Отклонения экспериментальных данных  $\delta x = \frac{(x_3 - x_p) \cdot 100\%}{x_p}$  от рассчитанных по уравнениям (1) и (2) концентраций нитробензола для смеси нитробензол/наногептан



**Рисунок 3** – Отклонения экспериментальных данных  $\delta x = \frac{(x_3' - x_3'') - (x_p' - x_p'')}{(x_p' - x_p'')} \cdot 100\%$  от рассчитанных по уравнению (3) концентраций нитробензола для смеси нитробензол/гептан и нитробензол/наногептан

На втором этапе обработки экспериментальных данных определялись "оптимальные" значения верхней критической точки кривых расслоения –  $\tilde{T}_c$  и  $\tilde{x}_c$ . Под этим термином авторы обозначают компромиссные значения критических параметров, которые должны обеспечивать термодинамическую согласованность верхней критической точки с правой и левой пограничной кривой (в координатах  $T-x$ ) с учетом отсутствия влияния гравитационного эффекта на значения критических индексов  $\beta$ .

Эта задача решалась в рамках методики предложенной Балзарини [5], которая заключается в анализе экспериментальных данных при рас-

смотрении зависимостей  $lg X_i = f(lg \tau)$  и  $lg Y_i = f(lg \tau)$ .  $X_i$  и  $Y_i$  равны:

$$X_1 = \frac{x' - \tilde{x}_c}{\tilde{x}_c}; X_2 = \frac{\tilde{x}_c - x''}{\tilde{x}_c}; X_3 = \frac{x' - x''}{2 \cdot \tilde{x}_c};$$

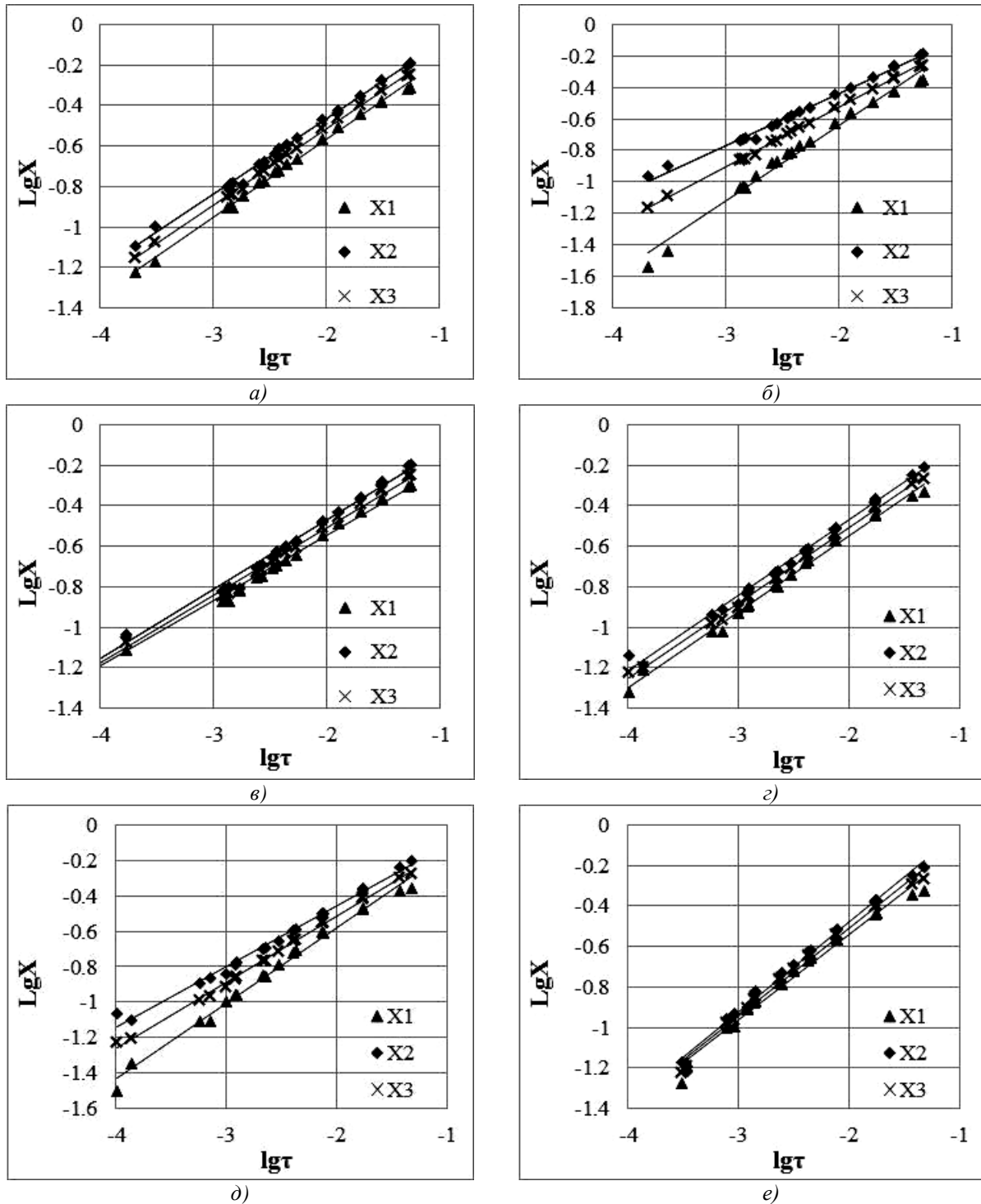
$$Y_1 = \frac{x' - \tilde{x}_c}{\tilde{x}_c \cdot \tau^\beta}; Y_2 = \frac{\tilde{x}_c - x''}{\tilde{x}_c \cdot \tau^\beta}; Y_3 = \frac{x' - x''}{2 \cdot \tilde{x}_c \cdot \tau^\beta},$$

где  $x'$  и  $x''$  – концентрации на левой и правой ветвях кривой расслоения.

В качестве "оптимальных" принимались такие значения  $\tilde{T}_c$  и  $\tilde{x}_c$ , при которых экспериментальные данные на кривой расслоения объектов исследования в координатах  $lg X_i - lg \tau$  могли наилучшим

образом аппроксимированы (минимальное значение среднего квадратического отклонения при отсутствие систематических отклонений в определенных интервалах температур) прямолинейной зависимостью. На рисунке 4 показаны зависимости  $\lg X_i = f(\lg \tau)$  для различных комбинаций крити-

ческих параметров,  $\tilde{x}_c$ . Следует отметить, что для правой и левой ветвей кривой расслоения были получены несколько различающиеся значения критических параметров –  $\tilde{T}'_c$  и  $\tilde{T}''_c$ , а также  $\tilde{x}'_c$  и  $\tilde{x}''_c$ .



**Рисунок 4** – Температурная зависимость параметров кривой расслоения для систем нитробензол/н-гептан (а-в) и нитробензол/наногептан (г-е) при варьируемых значениях критических параметров:  
 а) –  $\tilde{T}'_c = 292,86K$ ,  $\tilde{x}_c = 0,5293$ ; б) –  $\tilde{T}'_c = 292,86K$ ,  $\tilde{x}_c = 0,54$ ; в) –  $\tilde{T}'_c = 292,83K$ ,  $\tilde{x}_c = 0,5293$ ;  
 г) –  $\tilde{T}'_c = 292,37K$ ,  $\tilde{x}_c = 0,5303$ ; д) –  $\tilde{T}'_c = 292,37K$ ,  $\tilde{x}_c = 0,54$ ; е) –  $\tilde{T}'_c = 292,43$ ,  $\tilde{x}_c = 0,5303$

По результатам проведенного исследования были получены «оптимальные» значения критических параметров  $\tilde{T}_c$ ,  $\tilde{x}_c$  (рисунок 4а – 4в для системы нитробензол/н-гептан и рисунок 4г – 4е – нитробензол/наногептан): для системы нитробензол/н-гептан –  $\tilde{T}_c = 292,86\text{K}$  и  $\tilde{x}_c = 0,5293$ ; для

системы нитробензол/наногептан –  $\tilde{T}_c = 292,37\text{K}$  и  $\tilde{x}_c = 0,5303$ .

Процедура определения "оптимальных", значений критических показателей  $\tilde{\beta}$ , показана на рисунке 5.

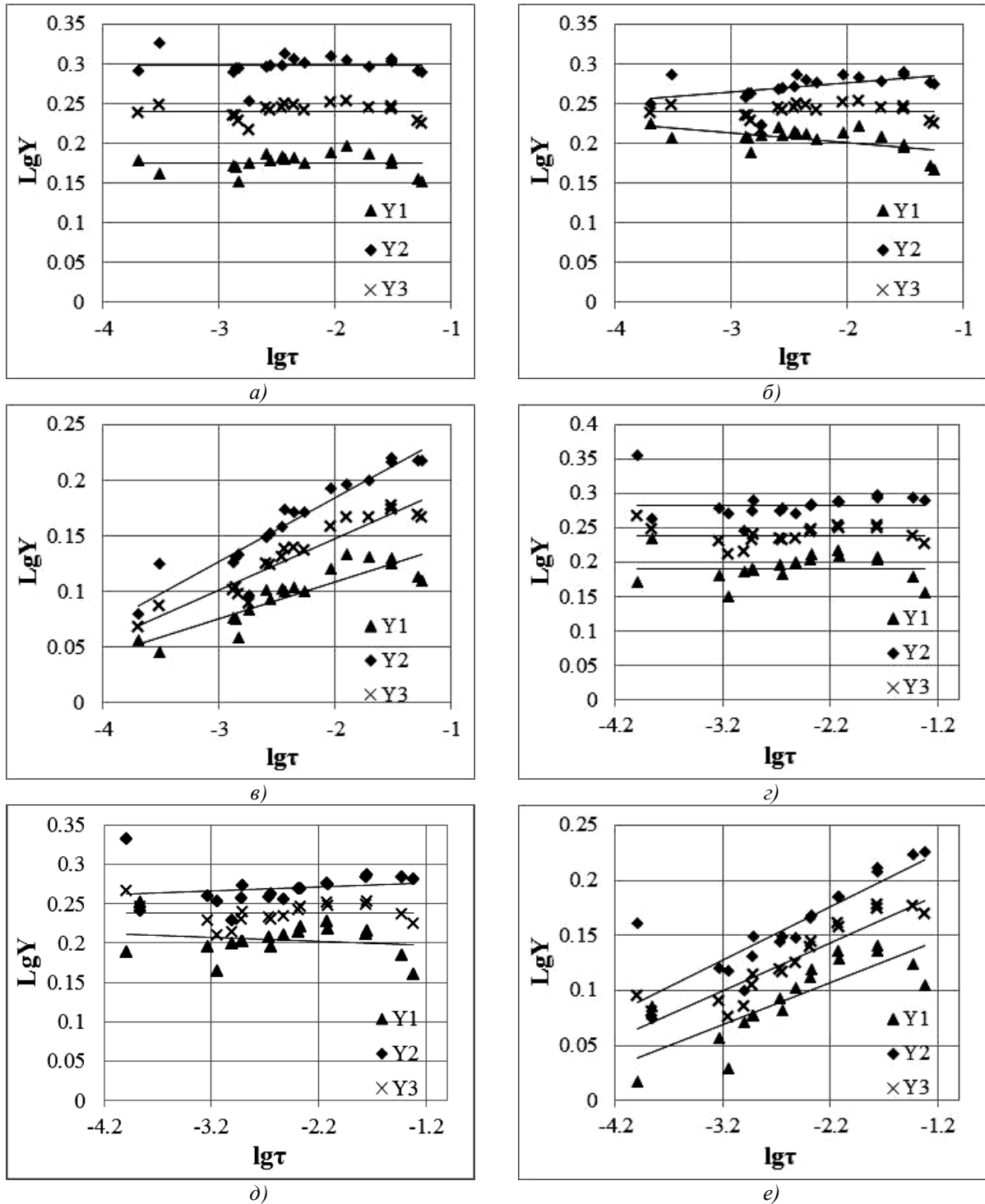


Рисунок 5 – К определению «оптимальных» значений критического показателя  $\tilde{\beta}$  для систем нитробензол/н-гептан (а-в) и нитробензол/наногептан (г-е)

а) –  $\tilde{\beta}' = 0,3632$ ,  $\tilde{\beta}'' = 0,3872$ ,  $\tilde{\beta} = 0,3761$ ; б) –  $\tilde{\beta}' = 0,3761$ ,  $\tilde{\beta}'' = 0,3761$ ,  $\tilde{\beta} = 0,3761$ ;

в) –  $\tilde{\beta}' = 0,33$ ,  $\tilde{\beta}'' = 0,33$ ,  $\tilde{\beta} = 0,33$ ; г) –  $\tilde{\beta}' = 0,3679$ ,  $\tilde{\beta}'' = 0,3786$ ,  $\tilde{\beta} = 0,3732$ ;

д) –  $\tilde{\beta}' = 0,3732$ ,  $\tilde{\beta}'' = 0,3732$ ,  $\tilde{\beta} = 0,3732$ ; е) –  $\tilde{\beta}' = 0,33$ ,  $\tilde{\beta}'' = 0,33$ ,  $\tilde{\beta} = 0,33$

В качестве "оптимальных" значений критических показателей  $\tilde{\beta}$  объектов исследования были приняты величины, при которых экспериментальные данные в координатах  $lgY_i - lgt$  располагались параллельно оси абсцисс (рисунок 5а для системы нитробензол/н-гептан, рисунок 5г – нитробензол/наногептан).

Анализ полученных результатов дает основания принять следующие «оптимальные» величины критических индексов: для системы нитробензол/н-гептан –  $\tilde{\beta}' = 0,3632$ ,  $\tilde{\beta}'' = 0,3872$ ,

$\tilde{\beta} = 0,3761$ ; для системы нитробензол/наногептан –  $\tilde{\beta}' = 0,3679$ ,  $\tilde{\beta}'' = 0,3786$ ,  $\tilde{\beta} = 0,3732$

Анализируя полученную информацию, можно сформулировать несколько выводов:

- полученные при обработке экспериментальных данных значения критических индексов

отличаются от теоретически постулируемого значения ( $\beta = 0,3245$ ) [3, 4];

- значения критических показателей  $\tilde{\beta}'$  и  $\tilde{\beta}''$  для правой и левой ветвей практически совпадают для растворов нитробензол/н-гептан, так и нитробензол/наногептан;

- несмотря на различные параметры верхней критической точки на кривых расслоения растворов нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан, значения критических показателей для них практически совпадают, что указывает на изоморфность термодинамического поведения рассматриваемых систем.

В работе проведено исследование влияния количества членов уравнений (1–3) на качество описания полученных экспериментальных данных. Результаты выполненного исследования приведены в таблице 2.

**Таблица 2** – Среднеквадратические отклонения экспериментальных данных от рассчитанных по аппроксимационным уравнениям (1–3)

Параметр порядка	система нитробензол/н-гептан				система нитробензол/наногептан			
	Количество членов в уравнениях (1–3)							
	4	3	2	1	4	3	2	1
$(x' - \tilde{x}_c) / \tilde{x}_c$	0,0012	0,0021	0,0036	0,0044	0,0014	0,0023	0,0041	0,0052
$(\tilde{x}_c - x'') / \tilde{x}_c$	0,0012	0,0018	0,003	0,0056	0,0010	0,0016	0,0030	0,0057
$(x' - x'') / (2 \cdot \tilde{x}_c)$	0,00088	0,0014	0,0024	0,0037	0,00085	0,0013	0,0030	0,0040

Анализ приведенных в таблице 2 результатов аппроксимации экспериментальных данных показывает, что значения среднеквадратических отклонений с уменьшением количества членов уравнений расширенного скейлинга увеличиваются. При этом нарушается адекватность описания экспериментальных данных. Следовательно, в исследованном интервале приведенных температур  $0 < \tau < 0,06$  концентрация на правой и левой ветвях кривой расслоения экспериментальные данные могут быть описаны только уравнениями расши-

ренного скейлинга. Учитывая объем полученных экспериментальных данных и анализируя характер отклонений полученных экспериментальных данных, можно констатировать, что для аппроксимации кривых расслоения растворов нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан необходимо использовать уравнения расширенного скейлинга, в которых содержится минимум три члена. Значения, критических параметров индексов и коэффициентов уравнений (1–3) приведены в таблице 3.

**Таблица 3** – критических параметров индексов и коэффициентов уравнений (1–3)

	система нитробензол/н-гептан			система нитробензол/наногептан		
	$(x' - \tilde{x}_c) / \tilde{x}_c$	$(\tilde{x}_c - x'') / \tilde{x}_c$	$(x' - x'') / (2 \cdot \tilde{x}_c)$	$(x' - \tilde{x}_c) / \tilde{x}_c$	$(\tilde{x}_c - x'') / \tilde{x}_c$	$(x' - x'') / (2 \cdot \tilde{x}_c)$
$\tilde{\beta}$	0,3632	0,3872	0,3761	0,3679	0,3786	0,3732
$B_0$	1,3988	1,7766	1,5891	1,3750	1,8492	1,6122
$B_1$	2,1582	2,1549	2,1462	3,5178	1,6675	2,6091
$B_2$	-8,4141	-6,6906	-7,5563	-14,57160	-5,1180	-9,9355

Средние квадратические отклонения экспериментальных данных от аппроксимационных зависимостей (1–3), в которых содержится три члена, с «оптимальными» значениями критических параметров для растворов нитробензол/н-гептан составляют:  $\sigma x' = 0,000736$ ;  $\sigma x'' = 0,00123$ ,  $\sigma \Delta x = 0,000716$ , а для растворов нитробензол/наногептан –  $\sigma x' = 0,00103$ ;  $\sigma x'' = 0,000999$ ,  $\sigma \Delta x = 0,000698$ .

Проведенное исследование показывает, что определение оптимальных значений критических параметров верхней критической точки и критических показателей позволяет сохранить высокое качество аппроксимации экспериментальных данных с использованием меньшего количества коэффициентов в уравнениях (1–3).

Следует заметить, что корректность описания приведенных в работе [1] экспериментальных данных подтверждается выполнением универсального соотношения между амплитудами [6]:

Для системы нитробензол/н-гептан –  
 $(1,3988 + 1,7766)/2 \approx 1,5891$ ,

$1,5877 \approx 1,5891$  (отклонение 0,09%);

Для системы нитробензол/наногептан –  
 $(1,3750 + 1,8492)/2 \approx 1,6122$ ,

$1,6121 \approx 1,6122$  (отклонение 0,006%).

Полученные значения оптимальных критических показателей хорошо согласуются с результатами исследования Балзарини для системы нитробензол-гептан [7, 8]. В этих исследованиях Балзарини был получен критический индекс 0,367 [8], в то время как в настоящей работе этот индекс равен  $\tilde{\beta} = 0,376$ .

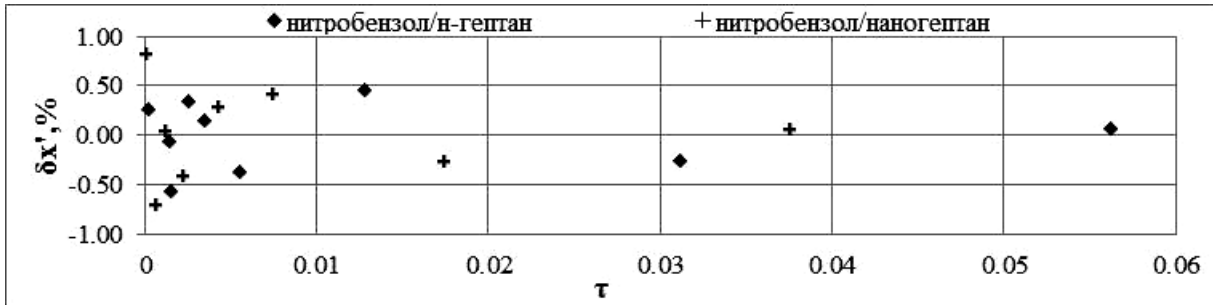


Рисунок 6 – Относительные отклонения экспериментальных значений концентраций нитробензола

$$\delta x = \frac{x'_3 - x'_p}{x'_p} \cdot 100\% \text{ на правой ветви кривых расслоения от рассчитанных по уравнению (1) (с набором коэффициентов из таблицы 3), для растворов нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан}$$

бором коэффициентов из таблицы 3), для растворов нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан

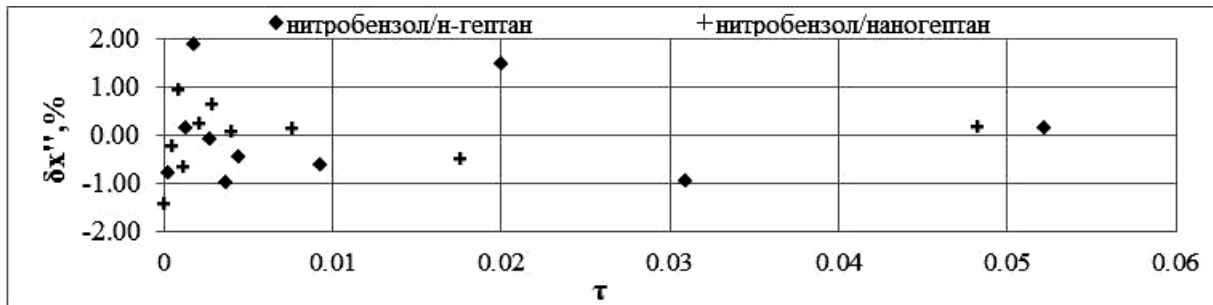


Рисунок 7 – Относительные отклонения экспериментальных значений концентраций нитробензола

$$\delta x = \frac{x''_3 - x''_p}{x''_p} \cdot 100\% \text{ на левой ветви кривых расслоения от рассчитанных по уравнению (2) (с набором коэффициентов из таблицы 3) для растворов нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан}$$

ром коэффициентов из таблицы 3) для растворов нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан

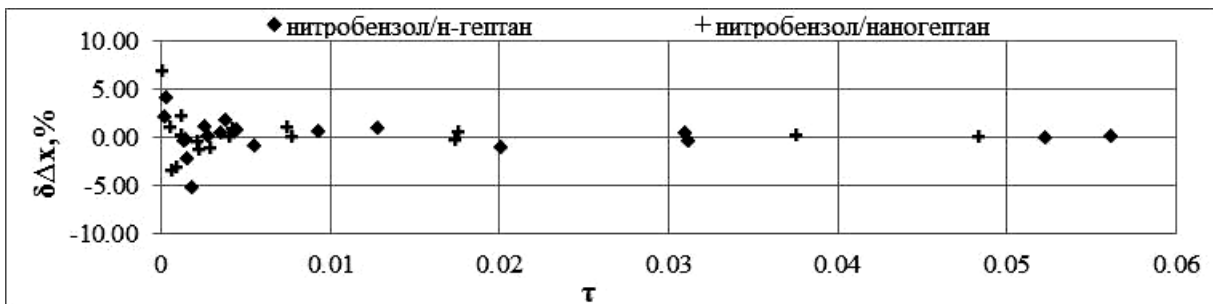


Рисунок 8 – Относительные отклонения экспериментальных значений разности концентраций нитробензола

$$\delta \Delta x = \frac{(x'_3 - x''_3) - (x'_p - x''_p)}{x'_p - x''_p} \cdot 100\% \text{ на правой и левой ветвях кривых расслоения от рассчитанных по уравнению (3) (с набором коэффициентов из таблицы 3) для растворов нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан.}$$

считанных по уравнению (3) (с набором коэффициентов из таблицы 3) для растворов нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан.

На рисунках 6–8 представлені відносительні відхилення  $\delta x'$ ,  $\delta x''$ ,  $\delta \Delta x$  експериментальних значень концентрацій нітробензола на кривих розсіювання розчинів нітробензол/н-гептан і нітробензол/наногептан від розрахованих за рівняннями (1–3) з коефіцієнтами, наведеними в таблиці 3

Вопрос о выполнении правила прямолинейного диаметра для фазовых равновесий жидкость - жидкость все еще вызывает дискуссию. Если просуммировать мнения различных авторов, то можно констатировать, что правило прямолинейного диаметра с погрешностью, соизмеримой с экспериментальной, выполняется в достаточно широком интервале температур, за исключением малой окрестности критической точки. Вблизи критической точки ряд авторов констатируют появление "загиба" прямолинейного диаметра, что приводит к получению меньшего значения критической концентрации, чем при непосредственных измерениях  $x_c$ .

С целью исследования этого вопроса прямолинейный диаметр для рассматриваемых систем был аппроксимирован уравнением (4).  
Полученные значения коэффициентов этого уравнения приведены в таблице 4.

О значении критического показателя для прямолинейного диаметра можно судить при рассмотрении зависимости  $\lg((x'+x'')/(2 \cdot x_c)) = f(\lg \tau)$  (см. рисунок 10)

$$\frac{(x' + x'')}{2 \cdot x_c} = D_0 \cdot \tau^{1-\alpha} + D_1 \cdot \tau^{1-\alpha+\Delta} + D_2 \cdot \tau^{1-\alpha+2\Delta} + D_3 \cdot \tau^2 + D_4 \cdot \tau^3; \quad (4)$$

Таблиця 4 – критические параметры индексов и коэффициентов уравнения (4)

	система нітробензол/н-гептан	система нітробензол/наногептан
$D_0$	0,9993	0,9904
$D_1$	-0,2014	-0,1267
$D_2$	-0,1498	-0,0205
$D_3$	-4,446	-21,104
$D_4$	22,69	104,04

Отклонения экспериментальных данных от аппроксимационных уравнения 4 приведены на рисунке 9.

Качество описания прямолинейного диаметра уравнением (4) демонстрируют рисунок 10.

О значении критического показателя для прямолинейного диаметра можно судить при рассмотрении зависимости  $\lg((x'+x'')/(2 \cdot x_c)) = f(\lg \tau)$  (см. рисунок 10)

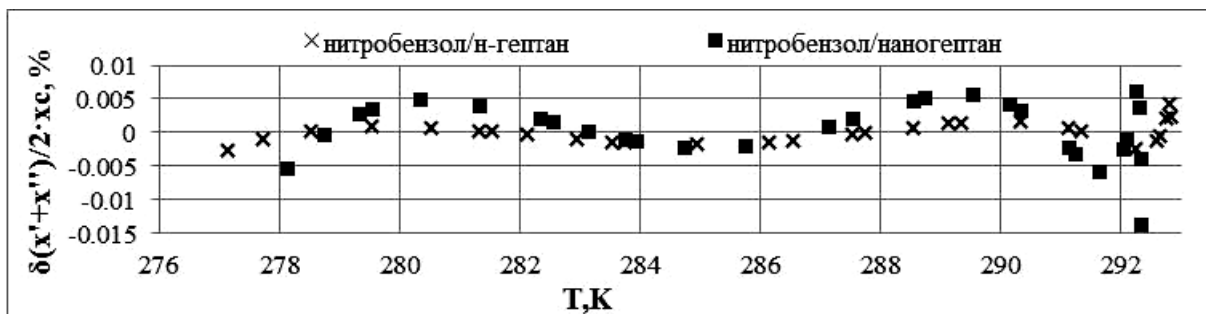


Рисунок 9 – Отклонения экспериментальных данных  $\delta(x'+x'')/2 \cdot x_c$ , % от рассчитанных по уравнению (4) концентраций нітробензола для смеси нітробензол/гептан і нітробензол/наногептан

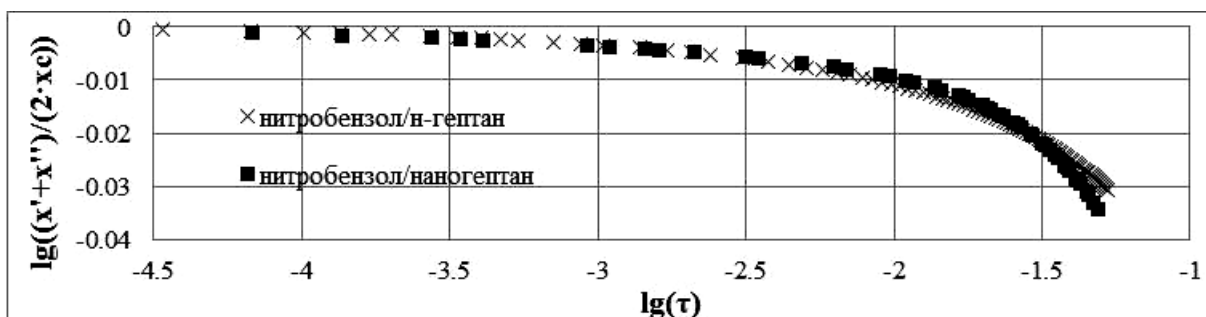


Рисунок 10 – Прямолинейный диаметр в логарифмических координатах для систем нітробензол/н-гептан і нітробензол/наногептан.



Из приведенного рисунка следует, системы нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан по мере приближения к критической точке можно рассматривать в качестве изоморфных систем с критическим показателем ( $I - \alpha$ ) близким единице, что говорит о выполнении правила прямолинейного диаметра для расслаивающихся систем.

### III. ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментально-расчетных исследований фазовых равновесий жидкость-жидкость в широком диапазоне температур показано, что добавление даже небольшого количества наночастиц в жидкую фазу одного из компонентов приводит к изменению параметров кривой расслоения. Примеси наночастиц  $TiO_2$  в н-гептане приводят к смещению кривой расслоения (температура верхней критической точки уменьшается на 0,49К). При этом концентрация в верхней критической точке кривой расслоения растворов практически не изменяется (отклонение не превышает 0.1% .

Из проведенных расчетно-экспериментальных исследований следует, что кривая расслоения бинарной системы нитробензол/н-гептан имеет верхнюю критическую точку с параметрами  $\tilde{T}_c = 292,86K$  и  $\tilde{x}_c = 0,5293$ , а система нитробензол/наногептан –  $\tilde{T}_c = 292,37K$  и  $\tilde{x}_c = 0,5303$ . Значения критических индексов:  $\tilde{\beta}' = 0,3632$ ,  $\tilde{\beta}'' = 0,3872$ ,  $\tilde{\beta} = 0,3761$  для системы нитробензол/н-гептан и  $\tilde{\beta}' = 0,3679$ ,  $\tilde{\beta}'' = 0,3786$ ,  $\tilde{\beta} = 0,3732$  для системы нитробензол/наногептан.

В целом по результатам выполненного исследования влияния наночастиц на параметры фазового равновесия жидкость-жидкость можно сделать следующие выводы.

1. Прямые экспериментальные исследования показывают, что критические явления на кривых расслоения для трехкомпонентных нанофлюидов (нитробензол/гептан/наночастицы  $TiO_2$ ) изоморфны явлениям на кривых расслоения бинарных растворов (нитробензол/гептан). Для описания фазовых равновесий жидкость-жидкость нанофлюидов могут использоваться уравнения расширенного скейлинга.

2. Величины критических индексов (на правой и левой пограничных кривых и для разности ортобарических концентраций) для расслаивающихся систем нитробензол/н-гептан и нитробензол/наногептан в пределах погрешности эксперимента их определения совпадают, но при этом превышают теоретическое значение критического индекса 0,3245.

3. Правило прямолинейного диаметра для рассмотренных расслаивающихся систем выполняется.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Борзенков П.В., Железный В.П.** Влияние наночастиц на параметры фазовых равновесий жидкость-жидкость. Часть 1. // Холодильная техника и технология – Одесса, 2014 – №6. – С. 4-9. DOI: 10.15673/0453-8307.6/2014.30693
2. **Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Попов П.В., Рыков В.А.** Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств веществ на линии насыщения: перспективы и ограничения. // Вестник МЭИ – 2011 – №6. – С.167–179.
3. **Анисимов М.А.** Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. // Москва: Наука – 1987 – С. 272.
4. **Rabinovich V.A., Sheludyak Yu.E.** Thermodynamics of Critical Phenomena: New Analysis of the Evaluation of Properties. – New York: Begell House Inc. Publishers – 1999 – P. 162.
5. **Balzarini D., Ohrn K.** Coexistence curve of sulfur hexafluoride. // Phys.Rev.Lett. – 1972 – V.29, N.13. – P. 840–842. DOI: 10.1103/PhysRevLett.29.840
6. **Zhelezny V.P.** The Methods of Prediction of the Properties for Substances on the Coexistence Curve Including Vicinity of the Critical Point. // Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Non-linear Dielectric Phenomena in Complex Liquids. – Jaszowiec-Ustron, Poland – 10–14 May 2003, edited by S.J. Rzoska, V.P. Zhelezny – P. 163-175.
7. **J. Shelton and D. Balzarini.** Coexistence curve of the binary fluid nitrobenzene-heptane. Canadian Journal of Physics – 59(7): 934-935 – 1980 – P. 81-121. Doi: 10.1139/p81-121
8. **Nicola Fameli and David A. Balzarini.** Coexistence curve of the *n*-heptane + nitrobenzene mixture near its consolute point measured by an optical method. // PHYSICAL REVIEW – B 75, 064203 – 2007. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.064203

**P.V. Borzenkov, V.P. Zhelezny**

Odessa National Academy of Food Technologies, Dvoryanskaya st., 1/3, Odessa, 65082, Ukraine

## THE NANOPARTICLES EFFECT ON THE LIQUID-LIQUID PHASE EQUILIBRIUM PARAMETERS. PART 2.

*Issues of nanoparticles impact on the parameters of the phase liquid-liquid equilibria in the general vicinity of the critical point are considered in the paper. Binary system exfoliating nitrobenzene/n-heptane and nitrobenzene / nanooheptane are been objects of study. Simulation results of phase equilibrium liquid-liquid using the extended scaling equations are given. It is shown that for an adequate description only three coefficients and critical system parameters are necessary. The rule of rectilinear diameter for exfoliating systems is applied. Critical phenomena in the curves for the three-component separation nanofluids (nitrobenzene / heptane / nanoparticles TiO<sub>2</sub>) are isomorphic phenomena on the curves of the bundle of binary solutions (nitrobenzene / heptane).*

**Keywords:** Coexistence curve; Nanoparticle; Concentration; Nanofluid; Experiment; The equations of the extended scaling.

### REFERENCES

- 1. Borzenkov, P.V., Zhelezny, V.P. 2014.** Effects of nanoparticles on the parameters of phase equilibrium liquid-liquid. Part 1. *Kholodilnaya tekhnika i tekhnologiya [Refrigeration Engineering and Technology]*. 6(152), 4-9 (in Russian). DOI: 10.15673/0453-8307.6/2014.30693
- 2. Shishakov, V.V., Popov, P.V., Rykov, V.A. 2011.** Scaling models to describe the thermodynamic properties of substances on the saturation line: Prospects and Limitations. *Vestnik MEI*, 6, 167–179 (in Russian).
- 3. Anisimov, M.A. 1987.** Critical phenomena in liquids and liquid crystals. Moscow: Science, 272 p. (in Russian).
- 4. Rabinovich, V.A., Sheludyak, Yu.E. 1999.** Thermodynamics of Critical Phenomena: New Analysis of the Evaluation of Properties. New York: Begell House Inc. Publishers, 162 p.
- 5. Balzarini, D., Ohrn, K. 1972.** Coexistence curve of sulfur hexafluoride. *Phys.Rev.Lett.*, V.29, no.13, 840-842. DOI: 10.1103/PhysRevLett.29.840
- 6. Zhelezny, V.P. 2003.** The Methods of Prediction of the Properties for Substances on the Coexistence Curve Including Vicinity of the Critical Point. [Edited by S.J. Rzoska, V.P. Zhelezny] *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids*. – Jaszowiec-Ustron, Poland, 10–14 May 2003, P. 163-175.
- 7. Shelton, J., Balzarini, D. 1980.** Coexistence curve of the binary fluid nitrobenzene-heptane. *Canadian Journal of Physics*, 59(7): 934-935. DOI: 10.1139/p81-121
- 8. Nicola Fameli, David A. Balzarini. 2007.** Coexistence curve of the n-heptane + nitrobenzene mixture near its consolute point measured by an optical method. // *Physical Review B*, 75(6). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.064203

Отримана в редакції 22.01.2015, прийнята до друку 23.04.2015