

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГАЗОЖИДКОСТНЫХ РАСТВОРАХ

Проведены экспериментальные исследования свойств растворов CO_2 в жидких n-парафинах. Установлен характер и степень взаимного влияния компонент в растворах.

Введение

Сжатые и сжиженные газы находят широкое применение в различных технологических процессах. Их используют для повышения отдачи нефтяных пластов, разделения смесей, экстракции и т.д.

Термодинамические свойства и фазовые соотношения в газожидкостных растворах исследовались многими авторами (Жузе, 1981; Fall et al., 1985; Kalra et al., 1978). Менее изучены фазовые превращения и особенности поведения молекул индивидуальных компонентов в них. Наши исследования растворов газа диоксида углерода в жидких n-парафинах показали, что отдельные компоненты проявляют в них необычное поведение (Христофоров и др., 1987; Христофоров, 1996 (а); 1996 (б)). В некоторых диапазонах температур и составов каждый из них имеет выраженные индивидуальные свойства, сильно отличающиеся от тех, что характерны для отдельных компонентов при тех же условиях. Примечательно, что указанные вещества химически не взаимодействуют и поэтому восстанавливают исходные свойства, присущие индивидуальным компонентам после сброса давления и дегазации жидкостей.

Настоящая статья содержит результаты оригинальных

экспериментальных исследований автора, толчком к проведению которых послужила поставленная определенное время назад профессором Н.Н.Непримеровым задача о механизме влияния углекислого газа на повышение отдачи нефтяных пластов.

При исследовании макроскопических свойств растворов использовались методы денситометрии, вискозиметрии и калориметрии. Для изучения молекулярного движения и фазовых превращений в растворах применялись методы ядерного магнитного резонанса. Описание аппаратуры, методик измерений и подготовки образцов изложено в работе (Христофоров, 1989).

Влияние растворителя на состояние растворенного вещества

В качестве растворителя здесь и далее будем подразумевать жидкие n-парафины, а растворенное вещество – газ диоксид углерода.

На рис.1 представлена зависимость относительного приращения объема растворов от давления газа над ними. Из рисунка видно, что растворение газа сопровождается значительным увеличением объема растворов. Вычисленные по этим данным плотности растворов описываются аддитивным соотношением вида $\rho(\theta) = \rho_G \theta + \rho_L(1 - \theta)$, где ρ_G , ρ_L – плотности жидкого CO_2 (890 кг/м³) и соответствующего n-парафина, θ – объемная доля CO_2 в растворе.

Концентрационные зависимости текучести (μ^{-1}) растворов представлены на рис. 2. Эти зависимости также удовлетворяют аддитивному соотношению, где надо подставить значения вязкости раствора и чистых жидких компонентов μ_L , μ_G . В качестве последнего берется вязкость жидкого CO_2 при 293 К на линии насыщения 0,077 мПа.с.

Измерения тепловых эффектов при растворении газа показали, что в пределах погрешности эксперимента выделяющаяся теплота близка к удельной теплоте фазового перехода газ → жидкость для чистого CO_2 6,9 кДж/моль. Такой результат мы обнаружили только для растворов с n-парафинами, где отсутствуют химические взаимодействия молекул компонентов. По нашим данным, в других жидкостях, например, в этаноле, ацетоне выделение тепла увеличено на 25 – 30%. Это, по-видимому, указывает на химическое взаимодействие компонентов в растворах.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о

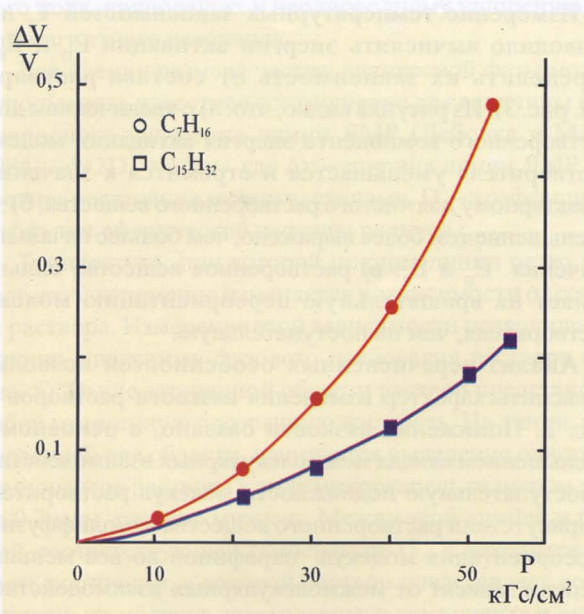


Рис. 1. Относительное приращение объема растворов CO_2 в парафинах. P – давление газа над раствором.

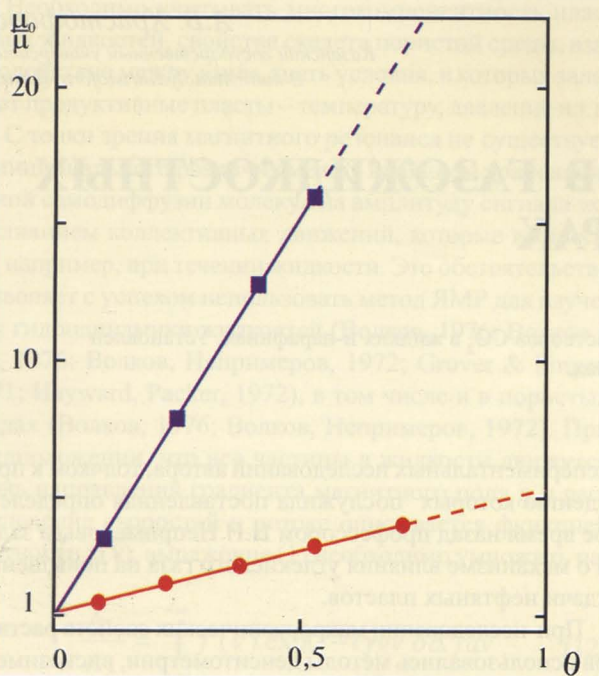


Рис. 2. Относительная текучесть растворов CO₂ в парафинах. θ – объёмная доля CO₂.

том, что тепловой эффект растворения, плотность и вязкость растворов таковы, будто к растворителю добавляется жидкий CO₂, хотя давление газа над раствором много меньше, чем необходимо для его сжижения.

Согласно определению фазовый переход 1-го рода сопровождается скачкообразным изменением плотности вещества и его термодинамических функций. Исходя из полученных нами данных, можно заключить, что процесс растворения газа CO₂ в жидких n-парафинах представляет собой фазовый переход 1-го рода. Очевидно, что в данном случае растворитель играет роль среды существенно снижающей давление фазового превращения типа газ → жидкость для растворенного вещества.

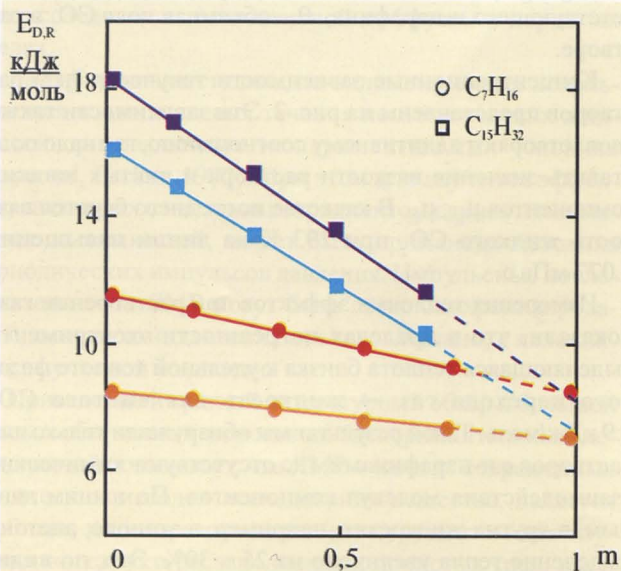


Рис. 3. Энергия активации переориентации E_R (■●) и самодиффузии E_D (■●) молекул парафинов. m – мольная доля CO₂ в растворах.

Влияние растворенного вещества на растворитель

Представляет интерес характер и степень обратного влияния компонента CO₂ на свойства n-парафинов в растворах. Рассмотрим результаты измерений скоростей магнитной спин-решеточной релаксации протонов (T₁)⁻¹ и коэффициентов самодиффузии D молекул растворителя. Как самодиффузия молекул, так и магнитная релаксация ядер являются термически активированными процессами и в исследованном диапазоне температур подчиняются

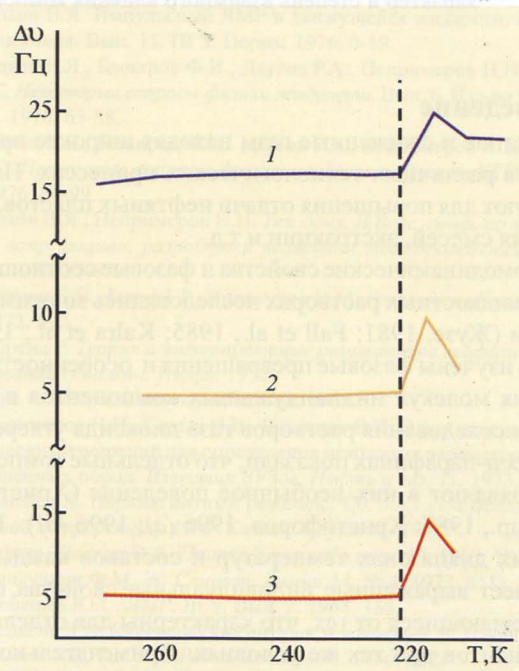


Рис. 4. Ширина линий ЯМР молекул C₇H₁₆ и CO₂ в растворах для m = 0,75. 1 – ¹H; 2 – ¹³C; 3 – ¹⁷O.

соотношению аррениусова вида $D(T) = D_0 \cdot \exp[-E_a/RT]$, где E_a имеет смысл энергии активации процесса самодиффузии E_D (или переориентации E_R).

Измерение температурных зависимостей T₁ и D позволило вычислить энергии активации E_D и E_R и определить их зависимость от состава растворов (см. рис. 3). Из рисунка видно, что: а) с увеличением доли растворенного компонента энергия активации молекул растворителя уменьшается и стремится к значению, характерному для чистого растворенного вещества; б) это уменьшение тем более выражено, чем больше начальные значения E_D и E_R; в) растворенное вещество сильнее влияет на вращательную переориентацию молекул растворителя, чем на поступательную.

Анализ перечисленных особенностей позволяет объяснить характер изменения вязкости растворов на рис. 2. Понижение вязкости связано, в основном, с уменьшением вклада межмолекулярных взаимодействий в поступательную подвижность молекул растворителя. В присутствии растворенного вещества самодиффузия и переориентация молекул парафинов во все меньшей степени зависят от межмолекулярных взаимодействий, и все больше определяются их молекулярной массой. В этом смысле движение молекул растворителя становится более “газоподобным”.

Фазовые превращения в низкотемпературной области

Измерения химических сдвигов линий ЯМР в низкотемпературной области выявили наличие особых температур, при которых одновременно происходит резкое увеличение ширины резонансных линий для разных ядер (см. рис. 4). Этому явлению можно дать следующее объяснение: причина уширения линий состоит в возникновении микроэмульсии, предшествующей расслаиванию раствора. Так как молекулы растворителя и растворенного вещества имеют разные магнитные восприимчиво-

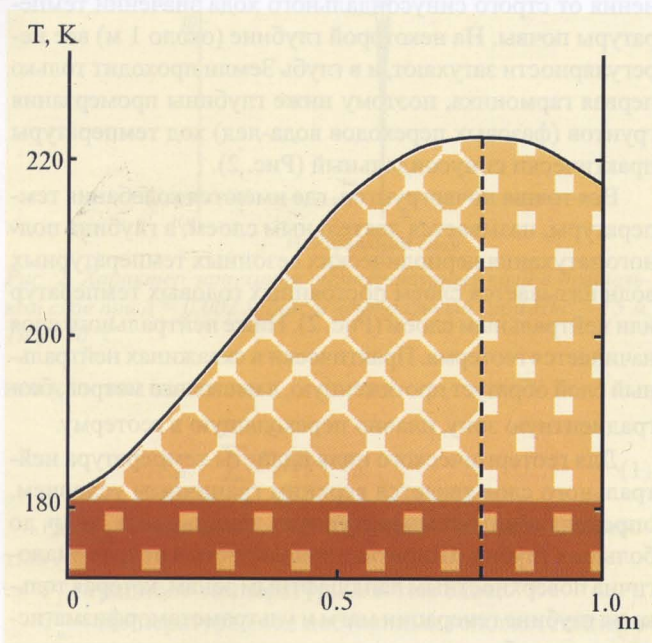


Рис 5. Диаграмма фазовых равновесий для раствора CO_2 в C_7H_{16} (пояснения в тексте).

сти, то на границе раздела частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды возникает скачок магнитной восприимчивости. Это вызывает появление градиентов магнитного поля, приводящих к неоднородному уширению линий магнитного резонанса.

Для оценки размера частиц дисперсной фазы можно использовать известное соотношение для величины неоднородного уширения линии ЯМР (Лебовка и Манк, 1984): $d^2/2D_p = 1/\Delta\nu$, где $\Delta\nu$ – ширина линии ЯМР, d – среднее расстояние между частицами, D_p – коэффициент диффузии сферической частицы радиуса r_c .

Температура, при которой ширина линии резко возрастает, закономерно изменяется в зависимости от состава раствора. Измерение этой зависимости позволило построить диаграмму фазового равновесия раствора (см. рис. 5). Выше затененной области раствор представляет собой гомогенную прозрачную жидкость. На линии, разделяющей две области, начинается выделение одного из компонентов раствора в виде микрокапель размером около 0.2 мкм, раствор мутнеет. Между этой линией и прямой, соответствующей температуре 182 К находится область состояний, в которой раствор представляет собой матрицу из молекул затвердевшего компонента с включениями из молекул другого компонента, остающегося жидким.

Измерения коэффициентов самодиффузии молекул жидкого компонента для этой области показали, что слева от вертикальной штриховой линии затвердевший компонент пронизан связанной системой каналов, справа от нее несвязанной. В зависимости от значений температур затвердевания чистых компонентов твердую матрицу могут образовывать как молекулы растворителя, так и молекулы растворенного вещества.

Наконец, в области температур ниже 182 К система представляет собой твердый раствор в виде соединения включения.

Заключение

Комплексное исследование макроскопических и микроскопических свойств газожидкостных растворов различными физическими методами позволило обнаружить и объяснить ряд неизученных ранее явлений. Полученные нами результаты объясняют механизмы взаимного влияния компонентов газожидкостных растворов и создают основу для прогнозирования свойств других подобных систем.

Литература

- Жузе Т.П. *Роль сжатых газов как растворителей*. М. Недра. 1981.
- Лебовка Н.И., Манк В.В. Оценка неоднородного уширения линий ЯМР и поперечного времени магнитной релаксации жидкости в микрогетерогенных системах. *Колл. журнал*. Т. 46, N 2. 1984. 268-271.
- Христофоров А.В., Баширов Ф.И., Даутов Р.А., Непримеров Н.Н. Влияние диэлектрической среды на фазовое состояние диоксида углерода. *Инж.-физ. журнал*. Т. 52, N 3. 1987. 402-405.
- Христофоров А.В. Динамика молекул и фазовые превращения в растворах газа в жидкостях. Дисс. канд. физ.-мат. наук, КГУ, Казань, 1989.
- Христофоров А.В. Особенности гетерофазных равновесий в газожидкостных растворах CO_2 в нормальных парафинах. *Ж. физ. химии*. Т. 70, N 11. 1996 (а). 2023-2027.
- Христофоров А.В. Структура двухкомпонентных растворов CO_2 в н-гептане вблизи точек расслаивания по данным ЯМР-спектроскопии. *Ж. физ. химии*. Т. 70, N 9. 1996 (б). 1596-1599.
- Fall D.J., Fall J.L., Luks K.D. Liquid-liquid immiscibility limits in carbon dioxide + n-paraffin mixtures. *J. Chem. Eng. Data*. V 30, N 1. 1985. 82-88.
- Kalra H., Kubota H., Robinson D.B., Heng-Joo Ng. Equilibrium phase properties of the carbon dioxide – n-heptane system. *J. Chem. Eng. Data*. V 23, N 4. 1978. 317-321.

**Анатолий
Владиславович
Христофоров**
Кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры
радиоэлектроники
Казанского
государственного
университета. Область
научных интересов –
молекулярная физика
растворов.

