

Всероссийское СМИ

«Академия педагогических идей «НОВАЦИЯ»

Свидетельство о регистрации Эл №ФС 77-62011 от 05.06.2015 г.

(выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций)

Сайт: akademnova.ru

e-mail: akademnova@mail.ru

Бендюков В.Б., Мамусина Ю.Н. Схема перехода однофазной системы в двухфазное состояние // Академия педагогических идей «Новация». Серия: Студенческий научный вестник. – 2016. – № 10 (ноябрь). – АРТ 93-эл. – 0,2 п.л. - URL: <http://akademnova.ru/page/875550>

РУБРИКА: ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 544.015.4

Бендюков Виктор Борисович

Студент 4 курса, факультет Химических технологий
ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет
им.

М.Ф. Решетнева»

г. Красноярск, Российская Федерация

e-mail: viktorbendyukov@gmail.com

Мамусина Юлия Николаевна

Студентка 4 курса, факультет Химических технологий
ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет
им.

М.Ф. Решетнева»

г. Красноярск, Российская Федерация

e-mail: yulia-mamusina@mail.ru

Схема перехода однофазной системы в двухфазное состояние.

Аннотация: В статье рассмотрены особенности перехода однофазной нефтяной дисперсной системы в двухфазное состояние под действием различных факторов.

Ключевые слова: сложная структурная единица, ССЕ, фазообразование, дисперсность, энергия Гиббса.

Bendyukov Viktor Borisovich

4th year student, Faculty of Chemical Technology

VPO "Siberian State Aerospace University.

M. F. Reshetnev "

Krasnoyarsk, Russian Federation

e-mail: viktorbendyukov@gmail.com

Mamusina Yulia Nikolaevna

4th year student, Faculty of Chemical Technology

VPO "Siberian State Aerospace University.

M. F. Reshetnev "

Krasnoyarsk, Russian Federation

e-mail: yulia-mamusina@mail.ru

Scheme transition phase system in the two-phase state.

Abstract: The article describes the features of the transition-phase oil dispersed systems in the two-phase state under the influence of various factors.

Keywords: complex structural unit, CCE, phase formation, dispersion, Gibbs energy.

В нефтяных системах при соответствующих условиях возможны фазовые переходы, в результате которых формируются ССЕ различных размеров и состава. Исследование термодинамических зависимостей фазообразования в нефтяных системах возможно с позиций микроскопического подхода, в рамках которого рассматривается формирование единичной ССЕ. Термодинамический анализ показывает, что изменение размеров ССЕ в НДС под действием различных факторов носит

экстремальный характер.

Дисперсность как технологический показатель имеет важное значение в нефтяной промышленности, так как принято считать, что устойчивость образующихся водонефтяных эмульсий зависит не столько от концентрации эмульгаторов (асфальтенов, смол и др.) в нефти, сколько от их степени дисперсности. Так же размер ССЕ существенно влияет на кинетику технологических процессов, поэтому изучение фазовых переходов обладает важным значением в химической промышленности.

Благодаря применению современных методов для исследования размеров ССЕ установлены многочисленные экспериментальные зависимости дисперсности НДС от разнообразных внешних факторов в виде так называемых экстреграрм. Проведение операций с нефтяными системами, находящимися в экстремальном состоянии, позволяет существенно улучшать технико-экономические показатели технологических процессов.

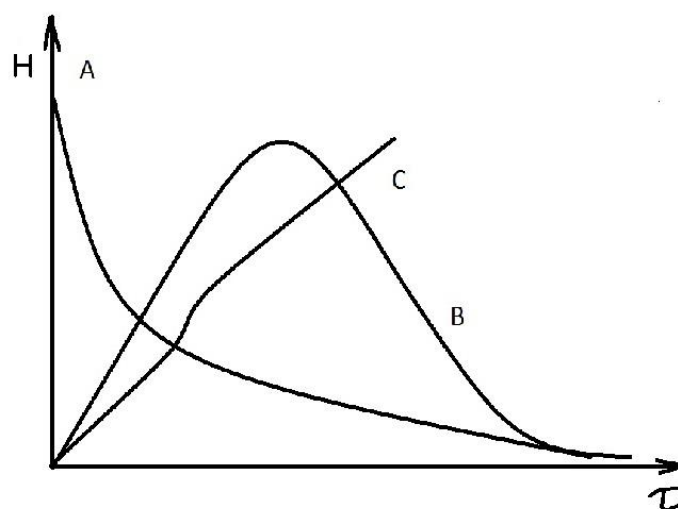


Рисунок 2. Схема изменения высот слоев A, B и C в процессе фазового перехода.

При фазовых переходах первого рода изменяются скачком удельный объем и поглощается (или выделяется) теплота ($Q = T(S'' - S')$). Объем V и энтропия S

выражаются через первые производные энергии Гиббса (G):

$$V = (dG/dP)_T,$$

$$S = - (dG/dT)_p.$$

В частном случае при фазовых переходах первого рода теплота может быть равна 0, однако разность $\Delta V = V'' - V'$ отлична от нуля.

В общем случае термодинамическая работа образования НДС равна:

$$\Delta G = \Delta G_{ph} + \Delta G_f + \Delta G_{ch} \quad (1)$$

Член ΔG_d представляет собой работу диспергирования, не сопровождающуюся изменением агрегатного состояния и химического состава вещества дисперсной фазы. Члены ΔG_f и ΔG_{ch} в уравнении (1) отвечают работе образования дисперсной частицы соответственно при изменении агрегатного состояния и химического состава вещества дисперсной фазы. Эти члены описывают работу гомогенного образования зародышей новой фазы в исходной маточной среде.

Общие закономерности зародышеобразования при постоянном давлении и температуре установлены Дж.Гиббсом, М.Фольмером и развиты в работах Я.Френкеля, В.Скрипова и др. Уменьшение изобарно-изотермического потенциала Гиббса при постоянных давлениях и температуре ($\Delta G \leq 0$) свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса фазообразования.

При гомогенном зародышеобразовании изменение ΔG может быть представлено в виде:

$$\Delta G = - \Delta G_v + \Delta G_s, \quad (2)$$

где ΔG_v - объемная составляющая потенциала Гиббса, взятая со знаком минус, обуславливает уменьшение ΔG за счет перехода менее устойчивой в более устойчивую фазу; ΔG_s — поверхностная составляющая потенциала Гиббса, которая способствует увеличению ΔG .

Величина ΔG_v определяется степенью метастабильности или разностью химических потенциалов в исходной фазе μ_x и стабильной макрофазе μ_v .

$$-\mu = \mu_x - \mu_v > 0$$

Величина $-\mu > 0$ является движущей силой фазового перехода и для конкретных случаев выражается через соответствующие термодинамические параметры.

Так, при выделении твердой или жидкой фазы из раствора с пересыщением $a = C/C_0$ (C и C_0 — концентрации пересыщенного и насыщенного растворов) величина движущей силы равна:

$$\Delta\mu = -kT \lg C/C_0$$

При концентрации пересыщенного пара:

$$\Delta\mu = -kT \lg p/p_0$$

где p — давление пересыщенного пара; p_0 — давление насыщенного пара над плоской поверхностью.

Для расплава степень метастабильности может быть выражена следующим образом:

$$\Delta\mu = -\lambda\Delta T/T_0$$

где λ — скрытая теплота фазового перехода; ΔT — величина переохлаждения расплава; T_0 — равновесная температура.

Составляющая ΔG_s в уравнении (2) отвечает появлению избыточной поверхности при возникновении зародыша новой фазы:

$$\Delta G_s = 4\pi r^2\sigma,$$

где r — радиус частицы; σ — поверхностное натяжение на границе дисперсная частица — дисперсионная среда.

Итак, в общем случае работа возникновения единичной сферической частицы

дисперсной фазы иного агрегатного состояния или химического состава требует совершения работы

$$\Delta G_{ph} = \Delta G(r) = 4\pi r 2\sigma - \frac{3}{4} \pi \frac{r^3}{V_m} (\mu_x - \mu_v) \quad (3)$$

Химический потенциал μ_r вещества дисперсной частицы малых размеров оказывается повышенным по сравнению с химическим потенциалом μ_v исходной стабильной фазы на величину:

$$\mu_r - \mu_v = 2\sigma V_m / r$$

Важное значение имеет случай образования критического зародыша — частицы дисперсной фазы в условиях равенства химических потенциалов $\mu_x = \mu_r$. Для такой частицы:

$$-\Delta\mu = \mu_r - \mu_v = \mu_x - \mu_v = 2\sigma V_m / r$$

Из условия равенства нулю производной по радиусу $dG(r)/dr=0$ можно найти положение максимума на кривой $G(r)$, отвечающего работе образования критического зародыша ($G_{кр}$). Размер критического зародыша равен:

$$r_{кр} = 2\sigma V_m / |\Delta\mu| \quad (4)$$

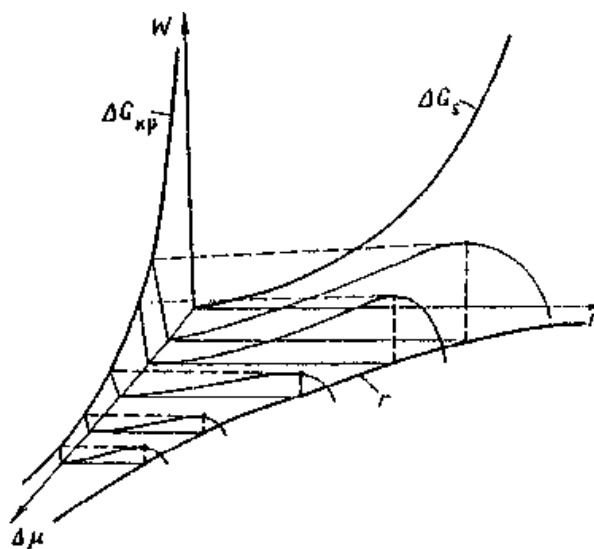


Рисунок 3. Зависимость энергии образования единичной частицы дисперсной фазы от ее размера и степени метастабильности.

$$\Delta G_{кр} = 16\pi\sigma^3(Vm)^{2/3}(\Delta\mu) ; \quad \Delta G_s = 4\pi r^2\sigma ; \quad r_{кр} = 2\sigma Vm/|\Delta\mu|$$

При подстановке этого значения в уравнение (3) можно получить

$$\Delta G_{кр} = 16\pi\sigma^3 Vm / (3|\Delta\mu|^2) \quad (5)$$

В отсутствие пересыщения $\mu_x = \mu_0$ зависимость $\Delta G(r)$ имеет вид параболы. При углублении в метастабильную область $\mu_x > \mu_0$ на кривой $G(r)$ появляется максимум, координаты которого ($G_{кр}$ и $r_{кр}$) уменьшаются по мере роста пересыщения. Работа образования критического зародыша представляет собой высоту энергетического барьера, который необходимо преодолеть для того, чтобы процесс роста зародышей новой фазы шел самопроизвольно.

Список использованной литературы:

1. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. - М.: Химия, 1990. - 226 с.
2. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. — 2-е изд., перераб. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982.
3. Базаров И. П. Термодинамика. — 5-е изд. — СПб.—М.—Краснодар: Лань, 2010. — 384 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

Дата поступления в редакцию: 24.11.2016 г.

Опубликовано: 26.11.2016 г.

*© Академия педагогических идей «Новация». Серия «Студенческий научный вестник»,
электронный журнал, 2016*

© Бендюков В.Б., Мамусина Ю.Н., 2016