

Д. И. Сагдеев, М. Г. Фомина, Г. Х. Мухамедзянов,
В. А. Аляев

ОБОБЩЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ И ИХ СМЕСЕЙ НА КРИТИЧЕСКИХ ИЗОБАРАХ

Ключевые слова: плотность, полиэтиленгликоли, смеси, уравнение, критическая изобара.

На основе полученного авторами экспериментального материала по плотности полиэтиленгликолей, а также их бинарных и трехкомпонентных смесей, полученных методом гидростатического взвешивания в интервале изменения давлений от 0,098 МПа до 245 МПа и температур от 293 К до 473 К, рассмотрена возможность обобщения плотности вышеперечисленных полиэтиленгликолей и их смесей в жидком состоянии на критических изобарах, включая околоскритическую область.

Keywords: density, polyethyleneglycols, mixtures, equation, critical isobar.

Possibility for generalization of density of polyethyleneglycols and their binary and triple mixtures in the liquid state on the critical isobar (including region in the neighborhood of the critical point) is considered on the basis of the experimental data for these liquids obtained by hydrostatic suspension method in the range of pressures from 0,098 MPa to 245 MPa and temperatures from 293 K to 473 K.

Введение

Свойства применяемых в технологических процессах индивидуальных веществ и их смесей определяются не только природой и содержанием компонентов в смеси, но и условием протекания процесса. Основной задачей при исследовании реальных смесей является выявление закономерностей изменения их свойств от состава и параметров состояния. В последнее время полиэтиленгликоли (ПЭГ) и их смеси находят широкое применение в сверхкритических технологиях [1].

Отсутствие базы экспериментальных данных по теплофизическим свойствам ПЭГ в широкой области изменения параметров состояния требует новых обобщений и экстраполяций в области жидкого состояния, включая околоскритическую область.

Полиэтиленгликоли относятся к неионогенным поверхностно-активным соединениям, промышленное производство которых неуклонно развивается. Растущая потребность в ПЭГ ставит задачу разработки высокоэффективной технологии их получения, создания аппаратов оксигенирования, решение которой требует знания термодинамических и переносных свойств в широкой области изменения параметров состояния, включая околоскритическую область.

Полиэтиленгликоли $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ представляют собой двухатомные спирты, физические и химические свойства которых во многом определяются строением молекул: числом мономеров m в цепи молекул, наличием в цепи эфирной и концевых гидроксильных групп, что относит их к сильно ассоциированным соединениям. По внешнему виду это бесцветные, прозрачные, вязкие, гигроскопичные жидкости, практически без запаха [2,3].

С увеличением молекулярной массы в гомологическом ряду ПЭГ их критическая температура растет, в то время как термическая стабильность остается постоянной для младших

гомологов или несколько снижается для более тяжелых гомологов. В ряду полиэтиленгликолей нет ни одного стабильного вещества. Нахождение зависимостей критических констант от номера члена в гомологическом ряду затруднительно без привлечения данных по термонеустойчивым членам этого ряда [4].

В данной статье на основе экспериментального материала по измерениям плотности полиэтиленгликолей и их смесей, полученного методом гидростатического взвешивания в интервале изменения давлений от атмосферного до 245 МПа и температур от 293 К до 473 К [5,6], рассмотрена возможность обобщения плотности вышеперечисленных гликолей и их смесей в жидком состоянии на критических изобарах, включая околоскритическую область.

В программу экспериментальных исследований плотности были включены жидкие органические соединения, объединенные в основные группы:

1. чистые: моноэтиленгликоль (МЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ);
2. бинарные и трехкомпонентные смеси вышеприведенных полиэтиленгликолей.

Характеристика исследованных полиэтиленгликолей представлена в табл.1. Для измерений и компьютерного моделирования были использованы химически чистые представители гомологического ряда полиэтиленгликолей: МЭГ, ДЭГ, ТЭГ. Состав этих соединений определялся хроматографическим анализом. Постоянство содержания основного продукта в объектах исследования, неизменность значений относительной плотности ρ_4^{20} и показателя преломления n_D^{20} до и после проведения эксперимента позволило судить об отсутствии деградации веществ при воздействии высоких температур и давлений. Содержание основного продукта в объектах исследования составило более 99%.

Таблица 1 - Характеристика объектов исследования

№	Наименование вещества	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, ρ_4^{20} , кг/м ³	Вязкость, η^{20} , мПа·с	Интервал температур, К	Интервал давлений, МПа
1	МЭГ (m=1)	1,4319	1114,0	21,1	293÷473	0,098÷245
2	ДЭГ (m=2)	1,4472	1118,1	36,46	293÷473	0,098÷245
3	ТЭГ (m=3)	1,4560	1123,7	47,5	293÷473	0,098÷245
4	50% МЭГ +50% ДЭГ	1,4382*	1112,7*	21,12*	293÷473	0,098÷245
5	50% МЭГ +50% ТЭГ	1,4424*	1115,4*	26,24*	293÷473	0,098÷245
6	50% ДЭГ +50% ТЭГ	1,4500*	1115,6*	32,40*	293÷473	0,098÷245
7	33.3% МЭГ+33.3% ДЭГ+33.3% ТЭГ	1,4436*	1116,0*	25,60*	293÷473	0,098÷245
* – свойство измерено при температуре t=25°C (n_D^{25} , ρ_4^{25} , η^{25})						

Таблица 2 - Результаты статистической обработки уравнений состояния гликолей

Коэффициенты	МЭГ	ДЭГ	ТЭГ	МЭГ+ДЭГ	МЭГ+ТЭГ	ДЭГ+ТЭГ	МЭГ+ДЭГ+ТЭГ
a_0	-6,235	-6,343	-6,364	-6,226	-6,179	-6,216	-6,162
a_1	-4,264·10 ⁻¹	-3,529·10 ⁻¹	-3,347·10 ⁻¹	-4,348·10 ⁻¹	-4,639·10 ⁻¹	-4,456·10 ⁻¹	-4,819·10 ⁻¹
a_2	-9,632·10 ⁻²	-1,089·10 ⁻¹	-1,066·10 ⁻¹	-1,054·10 ⁻¹	-1,088·10 ⁻¹	-1,009·10 ⁻¹	-1,069·10 ⁻¹
a_3	1,698·10 ⁻²	1,960·10 ⁻²	1,937·10 ⁻²	1,767·10 ⁻²	2,110·10 ⁻²	1,749·10 ⁻²	1,977·10 ⁻²
a_4	5,808·10 ⁻²	4,535·10 ⁻²	4,122·10 ⁻²	5,963·10 ⁻²	6,381·10 ⁻²	6,147·10 ⁻²	6,769·10 ⁻²
a_5	6,145·10 ⁻³	7,072·10 ⁻³	7,091·10 ⁻³	9,663·10 ⁻³	6,373·10 ⁻³	8,194·10 ⁻³	7,870·10 ⁻³
Сумма квадр. разностей	2,890·10 ⁻⁴	5,303·10 ⁻⁴	3,191·10 ⁻⁴	1,594·10 ⁻⁴	2,334·10 ⁻⁴	3,851·10 ⁻⁴	2,527·10 ⁻⁴
Критерий Пирсона	0,998	0,997	0,998	0,998	0,996	0,996	0,997
Число точек, (n)	53	53	42	24	24	24	24
Число степеней свободы, f(2)	47	47	36	18	18	18	18
Доверительная вероятность, (P)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Критерий Стьюдента, (t_α)	2,012	2,012	2,028	2,101	2,101	2,101	2,101
Дисперсия адекватности, ($S_{ад}$)	5,15·10 ⁻¹²	9,77·10 ⁻¹²	7,42·10 ⁻¹²	7,82·10 ⁻¹²	1,17·10 ⁻¹¹	1,94·10 ⁻¹¹	1,22·10 ⁻¹¹
Среднее квадратическое отклонение, (СКО)	2,269·10 ⁻⁶	3,127·10 ⁻⁶	2,725·10 ⁻⁶	2,796·10 ⁻⁶	3,420·10 ⁻⁶	4,403·10 ⁻⁶	3,493·10 ⁻⁶
Абсолютная погрешность, (Δ)м ³ /кг	±4,56·10 ⁻⁶	±6,29·10 ⁻⁶	±5,52·10 ⁻⁶	±5,87·10 ⁻⁶	±7,18·10 ⁻⁶	±9,25·10 ⁻⁶	±7,33·10 ⁻⁶
Относительная погрешность по уд.объему, %	±0,6	±0,7	±0,7	±0,7	±0,9	±1,0	±0,8

Результаты расчетов и их обсуждение

Экспериментальные данные по плотности вышеприведенных гликолей были обработаны методом наименьших квадратов для функции двух переменных для интервала температур от 293 К до 473 К и давлений от 0,098 МПа до 245,16 МПа, которые были подвергнуты регрессионному анализу и в результате получено выражение (1):

$$\rho_{p,T} = \exp A, \quad (1)$$

где

$$A = a_0 + a_1 \cdot \left(\frac{1000}{T} \right) + a_2 \cdot \left(\frac{p}{100} \right) + a_3 \cdot \left(\frac{1000}{T} \right) \cdot \left(\frac{p}{100} \right) + a_4 \cdot \left(\frac{1000}{T} \right)^2 + a_5 \cdot \left(\frac{p}{100} \right)^2$$

Результаты статистической обработки и коэффициенты выражения (1) представлены в табл.2. Зависимость (1) описывает результаты обработки измерений удельного объема с максимальной

относительной погрешностью $\pm 1\%$ при доверительной вероятности $P=0,95$.

При получении коэффициентов расчетного выражения (1) была использована стандартная надстройка «Поиск решения» в режиме поиска «Минимума» суммы квадратов разностей электронной таблицы «Excel», входящей в комплект программ «Microsoft Office».

Информация о критических параметрах чистых ПЭГ приведена в литературе [3,4,7] и представлена в табл.3. Необходимо отметить, что данные по критическим параметрам полиэтиленгликолей полностью отсутствуют в монографии [8] и в статьях Дорна [9,10].

Анализ значений экспериментальных и расчетных данных по критическим параметрам для ПЭГ, представленный в табл.3, приводит к заключению, что существует проблема с выбором их числовых значений, а также и с достоверностью их получения.

Таблица 3 - Критические параметры объектов исследования

№	Наименование вещества	Температура, К	Давление, МПа	Плотность, кг/м ³	Авторы
1	Моноэтиленгликоль (МЭГ)	647±5	7,72±0,42	333±10	[3]
		718±9	-	-	[4]
		720	9	-	[4]
		<u>720±7</u>	<u>8,20±0,25</u>	-	[4]
		653	9,17	<u>376,1</u>	[7]
2	Диэтиленгликоль (ДЭГ)	680±5	4,70±0,40	336±10	[3]
		<u>753±11</u>	<u>4,77±0,19</u>	-	[4]
		724	-	-	[4]
		692	5,85	<u>387,3</u>	[7]
3	Триэтиленгликоль (ТЭГ)	710±5	3,40±0,40	337±10	[3]
		<u>797±12</u>	<u>3,30±0,13</u>	-	[4]
		727	4,29	<u>392,1</u>	[7]
4	50% МЭГ +50% ДЭГ	736,5*	6,49*	381,7*	авторы
5	50% МЭГ +50% ТЭГ	758,5*	5,75*	384,1*	авторы
6	50% ДЭГ +50% ТЭГ	775,0*	4,04*	389,7*	авторы
7	33.3%МЭГ+33.3%ДЭГ +33.3%ТЭГ	756,6*	5,42*	385,1*	авторы
* — величины, полученные симплекс-решетчатым планированием по модели 5, — подчеркнуты выбранные для расчетов значения критических параметров состояния					

Для дальнейших расчетов будем использовать следующие значения критических параметров: для критической плотности — расчетные значения по уравнениям Лидерсена [7], для критической температуры и критического давления — экспериментальные данные, полученные методом импульсного нагрева зонда [4].

Теория газовых смесей достаточно хорошо разработана, и для них имеется большое количество более или менее обоснованных уравнений состояния; а для жидких растворов теория разработана еще недостаточно, и сведения об их свойствах приходится черпать из расчетов и экспериментов [11]. Критические явления в смесях существенно отличаются от таковых в чистых веществах [12-14]. Применительно к смесям понятие критической точки имеет иной смысл, так

как критические явления наблюдаются в широкой области изменения состояний в зависимости от состава.

В настоящей работе принимается, что бинарные и трехкомпонентные смеси полиэтиленгликолей составлены из веществ одного класса соединений и представляют гомогенную систему без аномалий. Между компонентами исследованных смесей отсутствуют химические взаимодействия, и они относятся к первому типу смесей согласно классификации, приведенной в работах [15-17]. Исследования плотности бинарных смесей, образуемых веществами одного класса соединений, подтвердили, что они подчиняются правилу аддитивности [6].

В работе [18] по компьютерному моделированию вязкости и плотности бинарных и

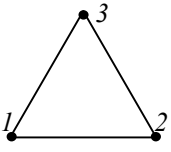
трехкомпонентных смесей ПЭГ с применением симплекс-решетчатых планов «состав-свойство» были получены зависимости плотности и коэффициентов динамической вязкости смесей от состава. Преимущество симплекс-решетчатых планов состоит в том, что располагая экспериментальными данными свойств для чистых веществ, можно предсказать значение свойства для любой бинарной и трехкомпонентной смеси.

Использование симплекс-решетчатых планов в настоящей работе позволило предсказывать значения критических параметров для чистых, бинарных и одной трехкомпонентной смеси полиэтиленгликолей, располагая результатами критических параметров для чистых веществ.

Таблица 4 - Модели для компьютерного моделирования

Модель 1 – Модель первого порядка

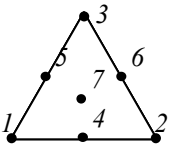
№	Доли компонентов		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1



$$Y = \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3 \quad (2)$$

Модель 5 – Модель второго порядка с центральной точкой внутри решетки

№	Доли компонентов		
	X ₁	X ₂	X ₃
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	0.5	0.5	0
5	0.5	0	0.5
6	0	0.5	0.5
7	0.333	0.333	0.334



$$Y = \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3 + \beta_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + \beta_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + \beta_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + \beta_{23} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (3)$$

Таблица 5 - Коэффициенты для вычисления критических параметров смесей ПЭГ

№	Доли компонентов			Модель 5 для вычисления критических параметров смесей ПЭГ по выражению (3)			
	X ₁	X ₂	X ₃	Коэффициенты	T _{кр}	P _{кр}	ρ _{кр}
1	1	0	0	β ₁	720,00	8,20	376,10
2	0	1	0	β ₂	753,00	4,77	387,30
3	0	0	1	β ₃	797,00	3,30	392,10
4	0.5	0.5	0	β ₁₂	2,5613·10 ⁻⁵	7,1058·10 ⁻¹¹	6,4282·10 ⁻⁵
5	0.5	0	0.5	β ₁₃	2,7084·10 ⁻⁵	-1,3210·10 ⁻¹²	6,7359·10 ⁻⁵
6	0	0.5	0.5	β ₂₃	2,5433·10 ⁻⁵	-3,3316·10 ⁻¹¹	7,3932·10 ⁻⁵
7	0.333	0.333	0.334	β ₁₂₃	-8,3700·10 ⁻³	-5,1660·10 ⁻¹⁰	-9,0449·10 ⁻²
Сумма квадратов разностей					7,9563·10 ⁻⁸	1,4542·10 ⁻²¹	9,5379·10 ⁻⁶
Критерий Пирсона					1,0000	1,0000	1,0000

Результаты симплекс-решетчатого планирования эксперимента по прогнозированию критических параметров двух- и трехкомпонентных смесей представлены в табл.3 и 5, а также на рис.1 в виде графиков зависимости критических температур, давлений и плотностей от состава смесей полиэтиленгликолей, соответственно.

Для моделирования на первом этапе нами была использована модель 1 (модель первого порядка (2)), на втором – модель 5 (модель второго порядка с центральной точкой внутри решетки (3)), которые представлены в табл.4.

Выбор необходимой модели и порядок переходов между ними для нахождения наилучшего описания должен определяться пользователем, и дать какие-либо рекомендации здесь невозможно. Для определения модели целесообразно оценить вид поверхности и подобрать к ней нужную степень зависимости, сравнивая графики зависимостей с графиками соответствующих полиномов [19-21]. Значения коэффициентов по выражению (3) представлены в табл. 5.

Для вычисления коэффициентов расчетных выражений (2), (3) была использована стандартная надстройка «Поиск решения» в режиме поиска «Минимума» суммы квадратов разностей электронной таблицы «Excel», входящей в комплект программ «Microsoft Office».



Рис. 1 - Графики для критических параметров исследованных полиэтиленгликолей и их смесей

Современная теория исходит из предположения, что вблизи критической точки поведение различных термодинамических величин можно представить в виде простой степенной зависимости от некоторого малого параметра, характеризующего степень приближения к критической точке. Теоретическое рассмотрение критических явлений осуществляется с использованием так называемых критических показателей или индексов. Критические показатели определяют степенные или логарифмические законы, по которым данные величины изменяются в окрестности критической точки [13,22,23].

В монографиях [24,25] представлена в качестве опорных кривых бинодали и спинодали при описании термических свойств жидкостей формула Риделя, которая выгодно сочетает в себе простоту и точность. Она рекомендована для расчетов в алгоритмах прогнозирования в виде:

$$\omega = B \cdot \theta^\beta + C \cdot \theta, \quad (4)$$

где $\omega = (\rho/\rho_{кр} - 1)$ — приведенная плотность (степень приближения к критической точке); $\theta = 1 - T/T_{кр}$ — приведенная температура (степень приближения к критической точке); β — критический индекс; $\rho_{кр}$ — критическая плотность; $T_{кр}$ — критическая температура.

Структура формулы Риделя — это сумма двух слагаемых. Первое слагаемое представляет выражение, описывающее асимптотику поведения ω в непосредственной близости к критической точке (сингулярная область), а второе — линейную зависимость (регулярная область). Оценка характерных точек на критической изобаре на жидкостной ветви проведена в работе [26].

Использование уравнения (4) для описания жидкостной ветви критической изобары в статьях [27-29] позволяет использовать возможность обрабатывать экспериментальные данные в широкой области изменения температур и проводить экстраполяцию на область околочитической точки.

Для моноэтиленгликоля, яркого представителя класса полиэтиленгликолей, были получены значения коэффициентов выражения (4), которые представлены в табл.5. Значение критического показателя $\beta = 0,337203$, полученного

оптимизацией зависимости суммы квадратов разностей от показателя степени критической изобары β (рис.2), достаточно близкое 1/3, как у Риделя, и является оптимальным значением в формуле (4).

Необходимо отметить существование четкого минимума с малым допуском к найденному оптимальному значению. Весьма существенным фактом при этом является то, что асимптотическое поведение ω в непосредственной окрестности критической точки находится в полном согласии с требованиями масштабной теории критических явлений [24].

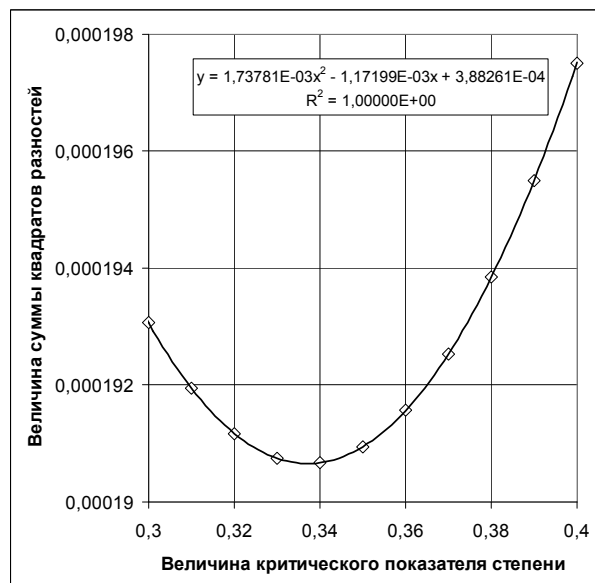


Рис. 2 - График зависимости суммы квадратов разностей от критического показателя степени для критических изобар при расчетах по (4)

Значение критического показателя β в большинстве случаев находится в пределах от 0,3 до 0,5 [13]. Нами принято единое значение критического показателя $\beta = 0,337203$ для чистых, бинарных и трехкомпонентных смесей полиэтиленгликолей.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных в приведенных координатах по плотности и температуре по выражению (4), а также оценка максимальных погрешностей плотности ПЭГ и их смесей на критических изобарах представлены в табл.6.

Таблица 6 - Результаты статистической обработки плотности ПЭГ и их смесей на критических изобарах по выражению (4)

Коэффициенты	МЭГ	ДЭГ	ТЭГ	МЭГ+ДЭГ	МЭГ+ТЭГ	ДЭГ+ТЭГ	МЭГ+ДЭГ+ТЭГ	Обобщение (4)
B	1,98015	1,82714	1,54027	1,84793	1,68333	1,65225	1,72891	1.80840
β	$3,37 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-1}$
C	$3,09 \cdot 10^{-1}$	$4,83 \cdot 10^{-1}$	$8,37 \cdot 10^{-1}$	$4,17 \cdot 10^{-1}$	$7,108 \cdot 10^{-1}$	$7,121 \cdot 10^{-1}$	$6,299 \cdot 10^{-1}$	$4,979 \cdot 10^{-1}$
Сумма кв. разностей	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$5,017 \cdot 10^{-4}$	$4,532 \cdot 10^{-2}$
Критерий Пирсона	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998
Оценка погрешности обобщения плотности ПЭГ и их смесей на критических изобарах								
Число точек, (N)	11	11	11	11	11	11	11	77
Число степеней свободы, $f(2)$	8	8	8	8	8	8	8	74
Доверительная вероятность, (P)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Критерий Стьюдента, (t_α)	2,012	2,012	2,028	2,101	2,101	2,101	2,101	1.993
Сумма квадратов отклонений, $S^2 = (\rho_{\text{эсп}} - \rho_{\text{табл}})^2$	26,969	26,796	37,899	31,388	45,655	47,393	74,414	6684,71
Дисперсия адекватности, $S_{\text{ад}}^2$	3,371	3,349	4,737	3,923	5,706	5,924	9,301	90,334
Среднее квадратическое отклонение, (СКО)	1,836	1,830	2,176	1,980	2,388	2,433	3,049	9,504
Абсолютная погр., (Δ) м ³ /кг	$\pm 4,233$	$\pm 4,220$	$\pm 5,019$	$\pm 4,567$	$\pm 5,508$	$\pm 5,612$	$\pm 7,033$	$\pm 18,942$
Максимальная относительная погрешность по плотности, (δ) %	$\pm 0,27$	$\pm 0,35$	$\pm 0,40$	$\pm 0,35$	$\pm 0,45$	$\pm 0,45$	$\pm 0,57$	$\pm 2,5$

На рис. 3 представлен график обобщения приведенных плотностей полиэтиленгликолей и их смесей от приведенных температур на критических изобарах для изобар моноэтиленгликоля, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля и их бинарных и трехкомпонентных смесей, полученный по результатам аппроксимации уравнения (4). Результаты обобщения класса полиэтиленгликолей на критических изобарах показали хорошую группировку экспериментальных данных вокруг единой кривой обобщения с максимальной относительной погрешностью по плотности $\pm 2,5\%$.

Для оптимизации также была использована стандартная надстройка «Поиск решения» в режиме поиска «Минимума» суммы квадратов разностей электронной таблицы «Excel».

Программой экспериментальных исследований было предусмотрено измерение плотности чистых, бинарных и трехкомпонентных смесей полиэтиленгликолей методом гидростатического взвешивания в интервале изменения давлений от атмосферного до 245 МПа и температур от 293К до 473К, а также рассмотреть возможность обобщения плотности вышеперечисленных гликолей и их смесей в жидком состоянии на критических изобарах, включая околокритическую область.

Недостаточная и противоречивая информация по критическим параметрам чистых полиэтиленгликолей и полное отсутствие для бинарных и трехкомпонентных смесей потребовало использовать симплекс-решетчатые планы, которые позволили предсказать в первом приближении значения критических параметров бинарных и трехкомпонентных смесей полиэтиленгликолей, располагая результатами критических параметров для чистых веществ.

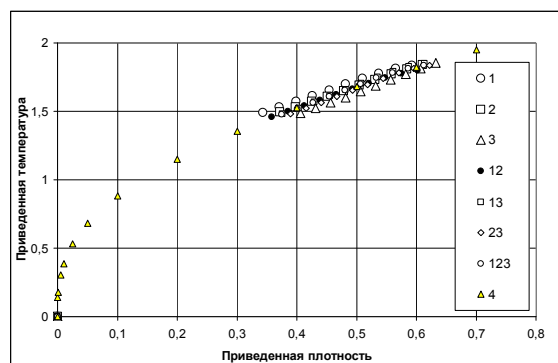


Рис. 3 - График обобщения приведенных плотностей полиэтиленгликолей и их смесей от приведенных температур на критических изобарах: 1 – МЭГ; 2 – ДЭГ; 3 – ТЭГ; 12 – МЭГ+ДЭГ; 13 – МЭГ+ТЭГ; 23 – ДЭГ+ТЭГ; 123 – МЭГ+ДЭГ+ТЭГ; 4 – выражение (4)

Для обобщения плотности на критических изобарах как чистых, бинарных и трехкомпонентных смесей полиэтиленгликолей использована формула Риделя, которая выгодно сочетает в себе простоту и точность. Структура формулы Риделя – это сумма двух слагаемых. Первое слагаемое представляет выражение описывающее асимптотику поведения Ω в непосредственной близости к критической точке (сингулярная область), а второе – линейную зависимость (регулярная область).

Обобщающее уравнение (4) с коэффициентами из табл.5, описывает значения плотности класса полиэтиленгликолей их бинарных и трехкомпонентных смесей на критической изобаре с максимальной относительной погрешностью по плотности $\pm 2,5\%$ и позволяет проводить экстраполяцию значений плотности класса полиэтиленгликолей на околокритическую область, включая и критическую точку.

Заключение

По проделанной работе можно сделать вывод, что полученные результаты по обобщению плотности на критических изобарах чистых этиленгликолей, а также их двойных и тройных смесей в ближайшем будущем найдет широкое применение для разработки высокоэффективного технологического оборудования работающего при сверхкритических технологиях, для которых требуется знание основных закономерностей изменения их свойств от состава и параметров состояния.

Литература

1. A.N. Sabirzanov, Ph. Marteau, F.M. Goumerov, B. Le Neindre. *Proceedings of International Symposium of Extraction Processes in XXI Century* (Moscow, Russia. Dec. 12-18, 1999). Abstracts. Moscow, 1999. Volume 1. P. 28-34;
2. Дж. Лоури. *Глицерин и гликоли*: Госхимтехиздат, Ленинград, 1933, 396 с;
3. О.Н. Дымент. *Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена*: Химия, Москва, 1976, 376 с;
4. Е.Д. Никитин. *Теплофизика высоких температур*. 36, 2, 322-337 (1998);
5. Д.И. Сагдеев. Дисс. канд. техн. наук, Казанский хим. технол. ин-т, Казань, 1985. 145 с;
6. М.Г. Фомина. Дисс. канд. техн. наук, Казанский хим. технол. ин-т, Казань, 1986. 178 с;
7. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. *Свойства газов и жидкостей*: Химия, Ленинград, 1982, 592 с;
8. Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров. *Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования*: Издательство Самарского научного центра РАН, Самара, 2009, 580 с;
9. R. Dohrn, G. Brunner, *Proceeding of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids, Strasburg (France)*. 1994. Volume 1. P.241-248.
10. R. Dohrn, *Journal of Supercritical Fluids*, 5, 2, 81-90 (1992);
11. В.А. Кириллин, А.Е. Шейдлин, Э.Э. Шпильрайн. *Термодинамика растворов*: Энергия, Москва, 1979, 288 с.
12. М.А. Анисимов. *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*. Наука, Москва, 1987, 272 с.
13. Д.Г. Амирханов, Ф.М. Гумеров. *Термодинамические основы сверхкритических флюидных технологий: учебное пособие*: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, Казань, 2009, 360 с.
14. А.И. Абдулагатов, Г.В. Степанов, И.М. Абдулагатов. *Теплофизика высоких температур*. 45, 1, 85-126 (2007);
15. В.Я. Аносов, С.А. Погодин. *Основные начала физико-химического анализа*: Изд-во АН СССР, М.-Л, 1947, 876 с;
16. Н.С. Курнаков. *Введение в физико-химический анализ*: Изд-во АН СССР, М.-Л, 1940, 562 с;
17. Н.С. Курнаков, *Собрание избранных работ. Т.1*. Химтеоретиздат, Ленинград, 1938. 560 с;
18. Д.И. Сагдеев, А.А. Хубатхузин, М.Г. Фомина, Е.С. Воробьев, Г.Х. Мухамедзянов, *Бутлеровские сообщения*. 3, 10, 50-54 (2002);
19. И.Г. Зедгинидзе, Ф.С. Новик, Т.А. Чемлева. *Планирование эксперимента при исследовании многокомпонентных систем. Применение математических методов для исследования многокомпонентных систем*. Москва. 1974. С.3-11.
20. А.Г. Бондарь, Г.А. Статюха. *Планирование эксперимента в химической технологии (основные положения. примеры и задачи)*: Вища школа, Киев, 1976, 184 с.
21. С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. *Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии*: Высшая школа, Москва, 1978, 319 с.
22. Г. Стенли. *Фазовые переходы и критические явления*: Мир, Москва, 1973, 424 с.
23. Э.Э. Шпильрайн, П.М. Кессельман, *Основы теории теплофизических свойств веществ*. Энергия, Москва, 1977, 248 с.
24. Л.П. Филиппов. *Методы расчета и прогнозирования свойств веществ*. Изд-во МГУ, Москва, 1988, 252 с.
25. М. И. Шахпаронов, Л. П. Филиппов, *Жидкие углеводороды и нефтепродукты*. Изд-во МГУ, Москва, 1989. 192 с;
26. Д.И. Сагдеев, М.Г. Фомина, Г.Х. Мухамедзянов, *Бутлеровские сообщения*. 19, 3, 54-60 (2010);
27. D.I. Sagdeev, M.G. Fomina, G.K. Mukhamedzyanov. *Correlated equation for density of liquids on pseudocritical isobar. Abstracts of the XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia: In 2 Volumes; Vol. 1. – Kazan: Innovation Publishing House "Butlerov Heritage" Ltd, 2009. -497p.(p. 459)*.
28. Д.И. Сагдеев, М.Г. Фомина, Г.Х. Мухамедзянов, *Вестник Казанского технол. ун-та.*, 13, 2, 233-237 (2010);
29. Д.И. Сагдеев, М.Г. Фомина, Е.С. Воробьев, В.А. Аляев, *Вестник Казанского технол. ун-та.*, 14, 12, 10-15, (2011).

© Д. И. Сагдеев – канд. техн. наук, доц. каф. вакуумной техники электрофизических установок КНИТУ, sagdeev@mail.ru; М. Г. Фомина - канд. техн. наук, доц. каф. вакуумной техники электрофизических установок КНИТУ; Г. Х. Мухамедзянов - док. техн. наук, проф. каф. вакуумной техники электрофизических установок КНИТУ; В. А. Аляев – д-р техн. наук, проф. каф. вакуумной техники электрофизических установок КНИТУ.