

УДК 629.12

<sup>1</sup>А.А. Вассерман, доктор техн. наук, <sup>2</sup>В.Н. Галкин, аспирант, <sup>3</sup>Д.А. Красиловская, аспирантка<sup>1</sup> Одесский национальный морской университет, ул. Мечникова, 34, г. Одесса, Украина, 65029e-mail: <sup>1</sup>avas@paco.net; <sup>2</sup>vitaliy1311@mail.ru; <sup>3</sup>dariaasaunt@ukr.netORCID: <sup>1</sup>http://orcid.org/0000-0001-8147-8417; <sup>2</sup>http://orcid.org/0000-0002-7640-5106;<sup>3</sup>http://orcid.org/0000-0003-0302-5599

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКИЕ ГАЗЫ

Составлены уравнения, описывающие экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-пар в шести бинарных смесях, содержащих два редких газа либо один из них и кислород или метан. Уравнения представляют давление жидкости либо пара как функцию температуры и состава. Для их составления использована усовершенствованная программа, предусматривающая автоматический выбор наиболее значимых коэффициентов уравнения. Средние квадратические отклонения опытных значений давления от рассчитанных для разных смесей составляют от 1,8 до 5,3 %. Уравнения также позволяют определять состав либо температуру фаз при заданных значениях остальных параметров фазового равновесия.

**Ключевые слова:** Бинарные смеси. Равновесие жидкость-пар. Гелий. Аргон. Криптон. Ксенон. Кислород. Метан. Уравнения фазового равновесия.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Для совершенствования технологии получения редких газов необходимы надёжные данные о фазовом равновесии в смесях, содержащих эти газы. Поэтому многие авторы исследовали экспериментально фазовые равновесия жидкость-пар в таких смесях. Однако уравнения, описывающие опытные данные, в большинстве случаев отсутствуют. Поэтому в настоящей работе выполнено аналитическое описание накопленных опытных данных о фазовом равновесии в бинарных смесях, содержащих два редких газа либо один из них и кислород или метан.

### 2. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

При составлении уравнений, описывающих фазовое равновесие в шести бинарных смесях, учитывалось, что зависимость давления сосуществующих фаз от состава и температуры имеет различный характер для двух групп смесей. Для смесей Ar-CH<sub>4</sub> и Kr-O<sub>2</sub>, у которых все опытные данные получены при температурах ниже критических температур обоих компонентов, характерны умеренный рост давления с повышением концентрации низкокипящего компонента и графическое представление их изотерм фазового равновесия в виде так называемых «рыбок» (рис. 1, а). Для смесей He-Ar, He-CH<sub>4</sub>, Ne-Ar и Kr-He характерны резкий рост давления на изотермах и графическое их представление в виде «петель» (рис. 1, б).

Указанные различия требуют выбора разных форм уравнения при описании экспериментальных

данных для двух групп смесей. Для смесей с петлеобразной конфигурацией изотерм использована форма уравнения, предложенная в работе [1]. Уравнение для давления жидкости имеет форму:

$$\ln p' = \ln p'_{\min} + \sum_{k=1}^n M'_k x^{jk} T^{jk}, \quad (1)$$

где  $p'$  и  $p'_{\min}$  — давления жидкости и высококипящего компонента при фазовом равновесии смеси;  $x$  — мольная концентрация низкокипящего компонента в жидкой фазе;  $T$  — абсолютная температура;  $M'_k$  — коэффициенты уравнения.

Такую же форму имеет уравнение для давления пара  $p''$  при условии замены коэффициентов  $M'_k$  на  $M''_k$  и концентрации  $x$  на  $y$  (концентрацию низкокипящего компонента в паровой фазе).

Как отмечено в [1, 2], такая форма уравнения удовлетворяет предельному условию  $p \rightarrow p_{\min}$  при  $x \rightarrow 0$  и  $y \rightarrow 0$ . Достоинством формы является то, что она пригодна для описания фазовых равновесий в бинарных смесях при любых соотношениях температур смеси и критических температур компонентов.

Уравнения в форме (1) не удовлетворяют второму предельному условию ( $p \rightarrow p_{\max}$  при  $x \rightarrow 1$  и  $y \rightarrow 1$ ). Поэтому для описания данных о фазовом равновесии, полученных при температурах ниже критических температур компонентов смеси, в работе [3] была предложена усовершенствованная форма уравнения, записанная ниже для давления жидкости:

$$p' = p_a + (p_{s2} - p_{s1}) \sum_{k=1}^n M'_k x^{ik} (1-x)^{jk} T^{jk}. \quad (2)$$