

УДК 629.12

¹А.А. Вассерман, доктор техн. наук, ²В.Н. Галкин, аспирант, ³Д.А. Красиловская, аспирантка¹ Одесский национальный морской университет, ул. Мечникова, 34, г. Одесса, Украина, 65029e-mail: ¹avas@paco.net; ²vitaliy1311@mail.ru; ³dariaasaunt@ukr.netORCID: ¹http://orcid.org/0000-0001-8147-8417; ²http://orcid.org/0000-0002-7640-5106;³http://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-CH₄ и Kr-O₂, 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-CH₄, 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:

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