

¹А.А. Вассерман, доктор техн. наук; ²В.Н. Галкин^{1,2}Одесский национальный морской университет, ул. Мечникова, 34, г. Одесса, Украина, 65029e-mail: ¹avas@paco.net; ²vitaliy1311@mail.ruORCID: ¹http://orcid.org/0000-0001-8147-8417; ²htth//orcid.org/0000-0002-7640-5106

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ГЕЛИЯ С ОСНОВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ВОЗДУХА

Составлены уравнения, описывающие экспериментальные данные о равновесии жидкость–пар в бинарных смесях гелия с азотом, кислородом и аргоном. Уравнения отображают зависимость давления жидкости либо пара от температуры и состава. При их составлении автоматически выбирались наиболее значимые коэффициенты уравнения. Средние квадратические отклонения опытных значений давления от рассчитанных составляют от 3,5 до 4,5%. Уравнения позволяют определять состав либо температуру фаз при известных значениях других параметров фазового равновесия.

Ключевые слова: Бинарные смеси. Равновесие жидкость–пар. Гелий. Азот. Кислород. Аргон. Уравнения фазового равновесия.

1. ВВЕДЕНИЕ

Для эффективного разделения газовых смесей желательно располагать точными данными о фазовом равновесии в них. Некоторые авторы исследовали экспериментально фазовые равновесия жидкость–пар в смесях гелия с основными компонентами воздуха, но не описали аналитически полученные опытные данные. Поэтому в настоящей работе составлены уравнения, описывающие равновесие жидкость–пар в бинарных смесях гелия с азотом, кислородом и аргоном.

2. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

При составлении уравнений, описывающих фазовое равновесие в указанных смесях, учитывалось, что для них характерен резкий рост давления на изотермах (рис. 1). Для таких смесей целесообразно использовать форму уравнения, предложенную в работе [1]. Уравнение для давления жидкости имеет вид:

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

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

Аналогичный вид 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.

Форма уравнения удовлетворяет предельному условию $p \rightarrow p_{\min}$ при $x \rightarrow 0$ и $y \rightarrow 0$ и пригодна для описания фазовых равновесий в бинарных смесях при любых соотношениях температур смеси и критических температур компонентов [1, 2].

Краткие сведения об экспериментальных данных, использованных при составлении уравнений фазового равновесия, представлены в табл. 1.

При составлении уравнений применялась программа, оптимизирующая число их коэффициентов без существенного снижения точности аппроксимации данных. Она обеспечивает выбор наиболее значимых коэффициентов уравнения. Вначале определяются 30 коэффициентов методом наименьших квадратов, при этом вес значений $\ln p$ принят одинаковым, что обеспечивает одинаковую относительную погрешность описания значений давления. Затем рассчитываются по известной методике веса ω_k коэффициентов и их погрешности

$$\sigma_k = \sqrt{D / \omega_k}. \quad (2)$$

Здесь D — дисперсия, которая рассчитывается по формуле:

$$D = \frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N (\ln p_{i\text{он}} - \ln p_{i\text{расч}})^2, \quad (3)$$

где N — число опытных данных; n — число коэффициентов уравнения.

При составлении следующего уравнения исключается коэффициент, для которого отношение его абсолютной величины и погрешности σ_k минимально.