

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 ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С МЕТАНОМ И ГЕЛИЕМ

Составлены уравнения, описывающие опытные данные о равновесии жидкость–пар в бинарных смесях диоксида углерода с метаном либо гелием. Уравнения отображают зависимость давления жидкости либо пара от температуры и состава. При их составлении программа выбирала наиболее значимые коэффициенты уравнения. Средние квадратические отклонения опытных значений давления от рассчитанных составляют от 3,0 до 4,1 %. Уравнения позволяют определять состав либо температуру фаз при известных значениях других параметров фазового равновесия.

Ключевые слова: Бинарные смеси. Равновесие жидкость–пар. Диоксид углерода. Метан. Гелий. Уравнения фазового равновесия.

1. ВВЕДЕНИЕ

При расчётах процессов разделения газовых смесей необходимы надёжные данные об их фазовом равновесии. Потребность в точных и внутренне согласующихся данных о фазовых равновесиях в бинарных смесях обусловила многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, посвящённые всестороннему изучению этих смесей. Некоторые авторы исследовали экспериментально фазовые равновесия жидкость–пар в смесях диоксида углерода с метаном и гелием, но не обобщили аналитически полученные опытные данные. Поэтому в настоящей работе составлены уравнения, описывающие равновесие жидкость–пар в указанных бинарных смесях.

2. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

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

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

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.

Такую же форму имеет уравнение для давления пара p'' при условии замены коэффициентов M'_k на M''_k и концентрации x на y (концентрацию низкокипя-

щего 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 для расчёта фазового равновесия, представлены в табл. 1.

При составлении уравнений использована программа, оптимизирующая число коэффициентов уравнений без существенного снижения точности аппроксимации опытных данных. Она позволяет выбрать наиболее значимые коэффициенты уравнения. С помощью программы вначале определяются 30 коэффициентов методом наименьших квадратов, при этом вес значений $\ln p$ принимается одинаковым, что обеспечивает одинаковую относительную погрешность описания значений давления. Затем рассчитываются веса w_k всех коэффициентов по известной методике и их погрешности

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

Здесь D — дисперсия, которая описывается формулой:

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

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. Этот процесс повторяют до тех пор, пока отношение дисперсий для данного и исходного уравнений меньше