

УДК 62 – 714:532.13:536.23.001

В. М. Галкін

Одеський національний морський університет, вул. Мечникова, 34, м. Одеса, 65029, Україна

РІВНОВАГА РІДИНА-ПАРА В СУМІШАХ НЕОНА З КРИПТОНОМ АБО КСЕНОНОМ

Складені рівняння, що описують дослідні дані про рівновагу рідина–пара у бінарних сумішах неона з криптоном або ксеноном. Рівняння відображають залежність тиску рідини або пари від температури та складу. При їх складанні програма обирала найбільш значущі коефіцієнти рівняння. Середні квадратичні відхилення дослідних значень тиску від розрахованих складають від 3,8 до 4,5%. Рівняння дозволяють визначити склад або температуру фаз при відомих значеннях інших параметрів фазової рівноваги.

Ключові слова: Бінарні суміші; Рівновага рідина-пара; Неон; Ксенон; Криптон; Рівняння фазової рівноваги.

В. Н. Галкин

Одесский национальный морской университет, ул. Мечникова, 34, г. Одесса, 65029, Украина

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР В СМЕСЯХ НЕОНА С КРИПТОНОМ ЛИБО КСЕНОНОМ

Составлены уравнения, описывающие опытные данные о равновесии жидкость–пар в бинарных смесях неона с криптоном либо ксеноном. 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 3,8 до 4,5%. Уравнения позволяют определять состав либо температуру фаз при известных значениях других параметров фазового равновесия.

Ключевые слова: Бинарные смеси; Равновесие жидкость–пар; Неон; Ксенон; Криптон; Уравнения фазового равновесия.



This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

I. ВВЕДЕНИЕ

Для эффективного разделения газовых смесей желательно располагать точными данными о фазовом равновесии в исследуемых смесях. Фазовые равновесия жидкость–пар в смесях неона с криптоном [1] либо ксеноном [2] были исследованы авторами экспериментально, но не получили аналитического описания опытных данных. Поэтому в настоящей работе были составлены уравнения, описывающих равновесие жидкость–пар в данных бинарных смесях.

II. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

При составлении уравнений, которые описывают фазовое равновесие в смесях неона с криптоном и неона с ксеноном, учитывалось, что для данных смесей характерен резкий рост давления на изотермах, что было отобразено ниже на рисунке 1.

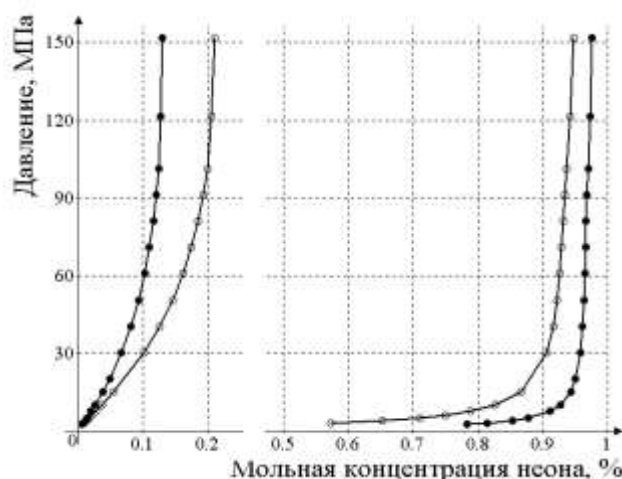


Рисунок 1 – Изотермы равновесия жидкость–пар в системе неон–ксенон при температурах, К:
 1 – 198,15; 2 – 223,15.

Для таких смесей целесообразно использовать форму уравнения, предложенную в работе [3]. Уравнение для давления жидкости имеет форму:

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

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 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 [3, 4].

Краткие сведения об экспериментальных данных, использованных при составлении уравнений. При составлении уравнений использована программа, оптимизирующая число коэффициентов уравнений

без существенного снижения точности аппроксимации опытных данных. Она обеспечивает выбор наиболее значимых коэффициентов уравнения. Вначале определяются 20 коэффициентов методом наименьших квадратов, при этом вес значений $\ln p$ принят одинаковым, что обеспечивает одинаковую относительную погрешность описания значений давления. Затем рассчитываются веса w_k всех коэффициентов по известной методике и их погрешности σ_k

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

Здесь D — дисперсия, которая рассчитывается по формуле:

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

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 выбранного значения критерия Фишера [5].

Таблица 1 – Сведения об экспериментальных данных, использованных при составлении уравнений для расчета фазового равновесия жидкость-пар

Смесь	Год	Автор (первый из указанных в публикации)	Число данных		Интервалы параметров			
			p'	p''	T, K	p, MPa	$x, \%$	$y, \%$
Ne-Kr	1974	Трапенерс [1]	79	80	123,17–178,15	0,54–187,45	0,15–53,46	37,31–97,05
Ne-Xe	1980	Диренберг [2]	154	152	162,72–279,14	1,57–152,00	0,22–61,23	37,02–98,48

Коэффициенты уравнений определялись по опытным данным, перечисленным в таблице 1, при этом были исключены некоторые опытные точки, не согласующиеся с основным массивом данных. Для расчета давления насыщения p'_{\min} высококипящих компонентов смесей использованы уравнения кривых

парообразования криптона и ксенона, приведенные в монографии [6]. Коэффициенты уравнений для расчёта равновесного давления жидкости приведены в верхней половине таблицы 2, а для расчета давления пара – в нижней.

Таблица 2 – Коэффициенты M' и M'' уравнений в форме (1) для расчета равновесного давления жидкости и пара

k	Для смеси Ne – Kr			Для смеси Ne – Xe		
	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$1,9481 \cdot 10^6$	0,4	-2,45	$-3,8046 \cdot 10^7$	0,45	-2,55
2	$-3,3614 \cdot 10^{-9}$	1,35	3,95	$2,8608 \cdot 10^8$	0,5	-3
3	$-3,2357 \cdot 10^{-4}$	0,1	1,15	$-3,1583 \cdot 10^{-2}$	1,25	1,5
4				$1,5509 \cdot 10^0$	1	0,8
k	M''_k	i_k	j_k	M''_k	i_k	j_k
1	$-1,7216 \cdot 10^7$	0,45	-2,5	$-3,9356 \cdot 10^6$	1,4	-2,3
2	$4,1439 \cdot 10^8$	0,5	-3,2	$1,6848 \cdot 10^8$	2,75	-3,05
3	$-1,8986 \cdot 10^{-2}$	1,25	1,5	$6,9647 \cdot 10^{-7}$	1,15	2,85
4	$1,0341 \cdot 10^0$	1	0,8	$1,7957 \cdot 10^1$	0,9	-0,2

Для оценки точности составленных уравнений выполнено сравнение рассчитанных значений давлений жидкости p' и пара p'' с опытными данными. В таблице 3 приведены средние квадратические относи-

тельные отклонения $\delta p_{cp}'$ и $\delta p_{cp}''$ этих данных от расчётных, свидетельствующие об удовлетворительной точности составленных уравнений.

Таблиця 3 – Характеристика експериментальних даних і точності їх апроксимації

Смесь	Кол-во точек		Интервал параметров		$\delta p'$, %	$\delta p''$, %	Δx	Δy	ΔT , К	$\Delta T''$, К
	p'	p''	T , К	p , МПа						
Ne - Kr	79	80	123,17–178,15	0,54–187,45	3,8	4,4	0,0120	0,0122	0,178	0,183
Ne - Xe	154	152	162,72–279,14	1,57–152,00	4,0	4,5	0,0138	0,0147	0,181	0,189

На рисунке 2 представлены гистограммы отклонений опытных значений давлений жидкости и пара от рассчитанных. Распределение отклонений достаточно близко к нормальному, если учесть ограниченность числа опытных данных. Для смеси Ne-Kr на гистограммах не представлено 1 значение $\delta p''$, для смеси Ne-Xe — по 2 значения $\delta p'$ и $\delta p''$, превышающие 8%. Однако они учтены при расчёте указанных на рисунке средних квадратических относительных отклонений $\delta p_{\text{ср}}$ опытных значений давления от рассчитанных.

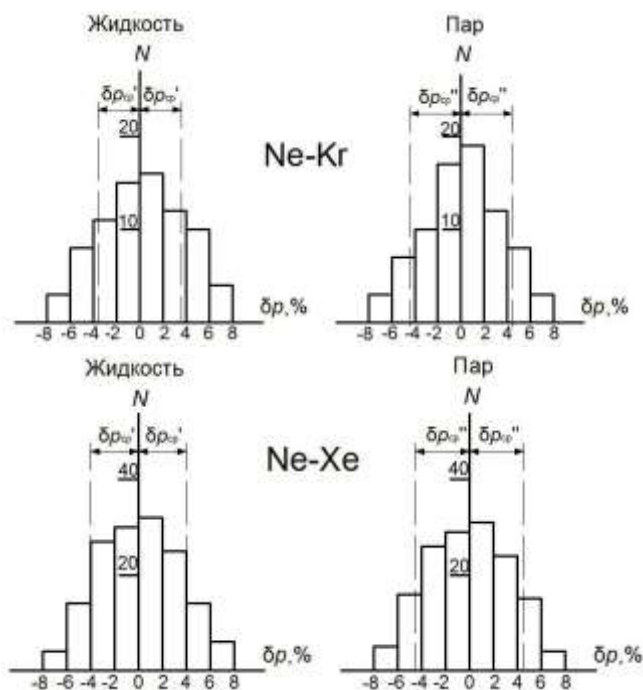


Рисунок 2 – Гистограммы отклонений опытных значений давления жидкости и пара от рассчитанных для бинарных смесей неона с криптоном либо ксеноном.

По составленным уравнениям можно рассчитывать методами итерации [5] любой параметр фазового равновесия (p , T , x либо y) при заданных двух остальных. Расчёты состава и температуры сосуществующих фаз показали удовлетворительное согласование

расчётных значений x , y , T' и T'' с опытными данными. Это подтверждают приведенные в табл. 3 средние квадратические абсолютные отклонения Δx , Δy , $\Delta T'$ и $\Delta T''$ опытных данных от экспериментальных.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Составлены уравнения, описывающие опытные данные о равновесном давлении жидкости либо пара в бинарных смесях неона с криптоном либо ксеноном в зависимости от температуры и состава. Программа их составления выбирала наиболее значимые коэффициенты уравнения.

Средние квадратические отклонения опытных значений давления от рассчитанных составляют от 3,8 до 4,5%. Уравнения позволяют определять состав либо температуру фаз при заданных значениях других параметров фазового равновесия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Trappeniens N.J., Schouten J.F. Vapor-liquid and gas-gas equilibria in simple systems. III. The system neon-krypton // *Physica* – 1980 – Vol. 73 – P.546-555. doi:10.1016/0031-8914(74)90111-6
2. Deerenberg A., Schouten J.A., Trappeniens N.J. Vapor-liquid and gas-gas equilibria in simple systems. V. The system neon-xenon // *Physica* – 1974 – Vol. 101 – P.459-476. doi:10.1016/0378-4371(80)90188-0
3. Вассерман А.А., Слынько А.Г. Описание фазового равновесия в бинарных смесях, содержащих редкие газы, азот либо кислород // *Технические газы*. – 2012. – № 2. – С. 56-61.
4. Вассерман А.А., Слынько А.Г., Галкин В.Н. Уравнение для расчёта равновесия жидкость-пар в бинарных смесях компонентов воздуха // *Технические газы*. – 2012. – № 6. – С. 59-63.
5. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. – М.: Мир, 1973. – 957 с.
6. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона // В.А. Рабинович, А.А. Вассерман, В.И. Недоступ, Л.С. Векслер; под ред. В.А. Рабиновича. М.: изд. стандартов, 1976. – 560 с.

Отримана в редакції 15.09.2016, прийнята до друку 01.11.2016

V. N. Galkin

Odessa National Maritime University, 34 Mechnikova Str., Odessa, 65029, Ukraine

LIQUID-VAPOR EQUILIBRIUM IN MIXTURES OF NEON WITH KRYPTON OR XENON

Equations describing the experimental data of the liquid-vapor equilibrium in binary mixtures of neon with krypton or xenon have been worked out. These equations represent the dependence of liquid or vapor pressure from temperature and composition. The proposed form of the equation satisfies the limit condition and is suitable for the description of phase equilibrium in binary mixtures. At their compiling the program selected the most significant coefficients of the equation. The coefficients of the equations were determined from the experimental data obtained for these mixtures. This program provides a selection of the most important factors of the equation. Standard deviations of the experimental values of the pressure from calculated are equal from 3.8 to 4.5%. Equations permit to determine the composition or temperature of phases at known values of the phase equilibrium other parameters.

Keywords: Binary mixture; Liquid-vapor equilibrium; Neon; Xenon; Krypton; Equations of phase equilibrium.

REFERENCES

1. **Trappeniers, N.J., Schouten, J.F.** (1980). Vapor-liquid and gas-gas equilibria in simple systems. III. The system neon-krypton. *Physica*, Vol. 73, 546-555. DOI: [http://doi.org/10.1016/0031-8914\(74\)90111-6](http://doi.org/10.1016/0031-8914(74)90111-6).
2. **Deerenberg, A., Schouten, J.A., Trappeniers, N.J.** (1974). Vapor-liquid and gas-gas equilibria in simple systems. V. The system neon-xenon. *Physica*, Vol. 101, 459-476. DOI: [http://doi.org/10.1016/0378-4371\(80\)90188-0](http://doi.org/10.1016/0378-4371(80)90188-0).
3. **Vasserman, A.A., Slyn'ko, A.G.** (2012). Description of phase equilibrium in binary mixtures containing rare gases, nitrogen or oxygen. *Tekhnicheskije Gazy [Industrial Gases]*, No. 2, 56-61. (in Russian).
4. **Vasserman, A.A., Slyn'ko, A.G., Galkin, V.N.** (2012) Equations for calculation of equilibrium liquid-vapor in binary mixtures of air components. *Tekhnicheskije Gazy [Industrial Gases]*, No. 6, 59-63. (in Russian).
5. **Himmelblau, D.** (1973) *Analysis of processes by statistical methods*. Moscow: World, 957 p. (in Russian).
6. **Rabinovich, V.A., Vasserman, A.A., Nedostup, V.I. et al.** (1976). *Thermophysical properties of neon, argon, krypton, and xenon*. Moscow: Standards publishing house, 560 p. (in Russian).

Received 15 September 2016

Approved 01 November 2016

Available in Internet 30 November 2016