

РОЗДІЛ 3

ХОЛОДИЛЬНІ
ТА СУПУТНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 544.344

В.Л. Бондаренко, С.В. Артеменко, Е.Г. Корж

Одесская национальная академия пищевых технологий (ОНАПТ), Учебно-научный институт холода, криотехнологий и экоэнергетики им. В.С. Мартьяновского, ул. Дворянская, 1/3, Одесса, 65082

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЕВЫХ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В СОСТАВЕ Kr-Xe-КОНЦЕНТРАТОВ И РАБОЧИХ ТЕЛ В КОНТУРАХ ОБЕСПЕЧЕНИЯ СЕПАРАЦИИ

Для совершенствования установок обогащения инертных газов (криптона и ксенона) необходимо уметь определять свойства компонентов воздуха и смесей на их основе. Представлены уравнения состояния чистых веществ, а также методика и результаты расчетов диаграмм фазового равновесия бинарных смесей Kr-Xe, Kr-O₂ и Kr-N₂ на базе уравнения состояния Соаве-Редлиха-Квонга. Расчеты показали хорошую сходимость с экспериментальными данными других авторов. Разработанная модель позволила получить диаграммы фазового равновесия многокомпонентных смесей – криптонового и ксенонового концентратов.

Ключевые слова: Криптон – Ксенон – Теплофизические свойства смесей – Уравнение состояния – Фазовые равновесия

В.Л. Бондаренко, С.В. Артеменко, Е.Г. Корж

Одеська національна академія харчових технологій, Учебно-науковий інститут холоду, криотехнологій та екоенергетики ім. В.С. Мартиновського, вул. Дворянська, 1/3, Одеса, 65082

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦІЛЬОВИХ І ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ У СКЛАДІ Kr-Xe КОНЦЕНТРАТІВ І РАБОЧИХ ТІЛ У КОНТУРАХ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ СЕПАРАЦІЇ

Для вдосконалення установок збагачення інертних газів (криптон і ксенон) необхідно вміти визначати властивості компонентів повітря і сумішей на їх основі. Представлені рівняння стану чистих речовин, а також методика і результати розрахунків діаграм фазової рівноваги бінарних сумішей Kr-Xe, Kr-O₂ і Kr-N₂ на базі рівняння стану Соаве-Редліха-Квонга. Розрахунки показали хорошу збіжність з експериментальними даними інших авторів. Розроблена модель дозволила отримати діаграми фазової рівноваги багатоконпонентних сумішей – криптонового і ксенонового концентратів.

Ключові слова: Криптон – Ксенон – Теплофізичні властивості сумішей – Рівняння стану – Фазові рівноваги.

DOI: <http://dx.doi.org/10.15673/0453-8307.5/2014.28699>

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

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние 10 лет в мире наблюдается рост объемов производства тяжелых инертных газов ксенона и криптона [1]. По сравнению с 2001 годом объемы мирового производства криптона выросли на 49%, ксенона – на 62 %. Спад производства и потребления в 2008 г. был связан с экономическим кризисом, захватившим все мировое производство.

Общая тенденция к увеличению потребления ксенона и криптона связана, прежде всего, с развитием таких высокотехнологичных отраслей промышленности как лазерная, электронная, светотехническая, космическая, атомная [2-5]. В по-

следние годы ксенон и криптон нашли широкое применение в научных исследованиях и медицине.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В настоящее время основным промышленным источником инертных газов является атмосфера Земли, которая является поистине неисчерпаемым источником тяжелых инертных газов [3-5]. Несмотря на то, что известны установки для получения криптона и ксенона непосредственно из воздуха [4], получение указанных газов экономически выгодно в качестве побочных продуктов воздуходелительных установок (ВРУ). При этом получение криптоноксеноновой смеси сни-

жает себестоимость основного продукта – кислорода. Годовое производство указанных газов в Украине в сумме превышает 40 тыс. км³ [5].

В практике получения криптона и ксенона существует две технологии переработки криптоноксеноновых смесей: ректификационная и адсорбционно-ректификационная [6]. Анализ указанных технологий и систем сепарации свидетельствуют об отсутствии единого подхода в формировании технологических последовательностей извлечения криптона и ксенона. Поэтому крайне актуальными являются исследования, направленные на совершенствование отдельных аппаратов и технологических линий получения инертных газов, которые невозможны без выбора метода расчета теплофизи-

ческих свойств целевых продуктов и различных криптона и ксенона содержащих смесей.

Составы газовых концентратов, содержащих тяжелые инертные газы, зависят от способа их получения [6]. На рис. 1 показаны P-T-зависимости для компонентов, которые могут входить в состав вышеуказанных смесей [7].

Для теоретического описания термодинамических свойств веществ [8-20] общепринятым подходом стало использование модели эмпирических уравнений состояния. В настоящее время большинство таких уравнений представляют собой термодинамическую функцию, разложенную в ряд, а их вид зависит от выбора функции разложения и состава этого ряда.

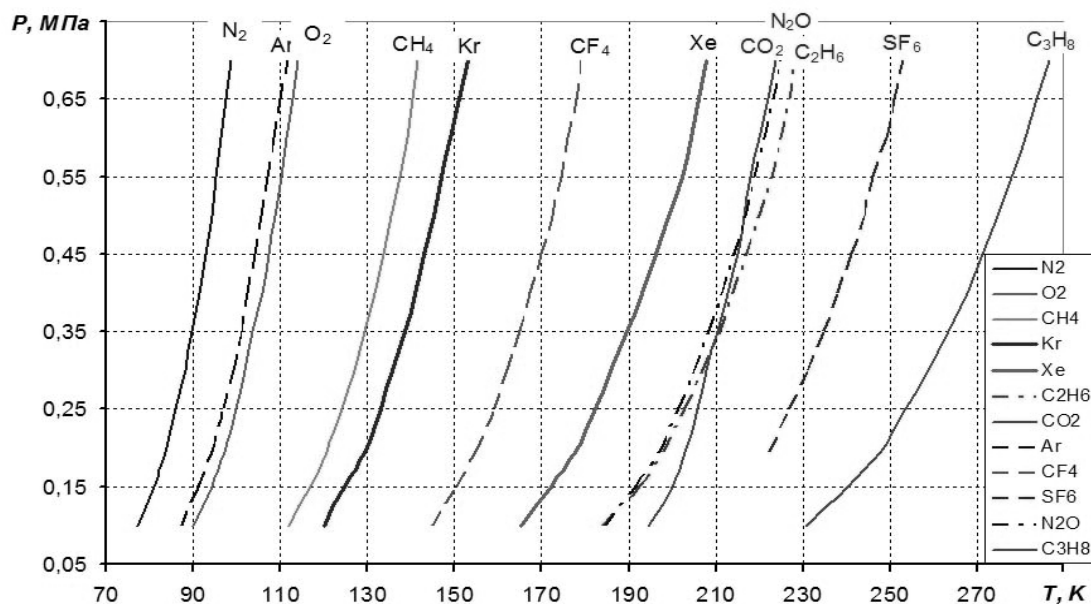


Рисунок 1 – P-T диаграммы компонентов криптоно- и ксеноно-содержащих смесей

Наиболее часто для разложения выбирается функция Гельмгольца. Уравнения состояния на основе безразмерной функции Гельмгольца, $\alpha(T, V) = A(T, V)/RT$, позволяют вычислить все термодинамические характеристики системы только за счет алгебраических операций и дифференцирования. Они обычно имеют большое число подгоночных коэффициентов. Методы построения фундаментальных уравнений для получения стандартных справочных данных можно найти в работах [7-12]. Общая структура фундаментального уравнения состояния имеет вид:

$$\frac{A}{RT} = \alpha(\tau, \delta) = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta), \quad (1)$$

где A – молярная энергия Гельмгольца и R – универсальная газовая постоянная. Уравнение состоит из идеальной α^0 и реальной α^r части, которые, в свою очередь, зависят от переменных $\tau = T_n / T$, $\delta = \rho / \rho_n = v / v_n$, представленных в безразмерном виде. Все термодинамические свойства могут быть получены из уравнения состояния с использовани-

ем известных соотношений, приведенных Вагнером [9], а также Тиллнер-Ротом и Бэрмом [13] в своих работах.

Термическое уравнение состояния $p = p(V, T)$ или $p = p(\rho, T)$ может быть получено из выражения для функции Гельмгольца с помощью дифференцирования:

$$p = \rho RT \left[1 + \delta \left(\frac{\partial \alpha^r}{\partial \delta} \right)_{\tau} \right], \quad (2)$$

Приведем сведения об уравнениях состояния, описывающих свойства чистых компонентов воздуха (табл.1).

III. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКИЕ ГАЗЫ

Моделирование фазовых равновесий основывается на решении системы уравнений, описывающих сосуществование фаз. Неприменимость фундаментальных уравнений состояния для описания термодинамического поведения смесей объ-

ясняется их излишней громоздкостью и вычислительными сложностями на этапе решения практических задач.

Для описания термодинамических свойств и фазовых равновесий сложных молекулярных систем, как правило, используются одножидкостные модели кубических уравнений состояния:

– Соава-Редлиха-Квонга [16]

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}, \quad (3)$$

$$a_{ii} = 0,4274 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, b_{ii} = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}, \quad (4)$$

$$a(T) = 0,4274 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2, \quad (5)$$

$$m = 0,480 + 1,57\omega - 0,176\omega^2. \quad (6)$$

Таблица 1 – Уравнения состояния для чистых веществ, используемые в расчетах

Вещество	Автор уравнения	Источник	Интервал температур и давлений	Точность описания параметра, %		
				ρ , кг/м ³	W , м/с	Ср, кДж/(кг·К)
Криптон	Леммон и Спан	[9]	$T_{тр} \dots 750\text{К}$, $P_{тр} \dots 200\text{МПа}$	0,2	0,01 (газ) 1,0 (жидк.)	2,0
Ксенон				0,2	1,0	2,0
Метан	Зетцман и Вагнер	[10]	$T_{тр} \dots 350\text{К}$, $P_{тр} \dots 50\text{МПа}$	0,03÷0,07	0,03÷0,3 (пар)	1,0
Этан	Бюкер и Вагнер	[11]	$T_{тр} \dots 520\text{К}$, $P_{тр} \dots 30\text{МПа}$	0,02÷0,04	0,02 (газ)÷ 0,15 (жидк.)	2,0 ÷ 5,0
			$T_{тр} \dots 450\text{К}$		0,3÷1,0	
Диоксид углерода	Спан и Вагнер	[12]	$T_{тр} \dots 523\text{К}$, $P_{тр} \dots 30\text{МПа}$	0,03÷0,05	0,03 (пар)÷ 0,5 (жидк.)	0,15 (пар)÷ 1,5 (жидк.)
Азот	Спан	[12]	$T_{тр} \dots 523\text{К}$, $P_{тр} \dots 12\text{МПа}$	0,6	0,005÷0,1 (газ) 0,5÷1,5(жидк.)	0,3 (газ)÷ 0,8 (жидк.)
Кислород	Шмидт и Вагнер	[13]	$T_{тр} \dots 300\text{К}$, $P_{тр} \dots 80\text{МПа}$	0,1	1,0	2,0

– Пенга-Робинсона (PR78) [16, 17],

$$P = \frac{RT}{v-b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v+b_i)+b_i(v-b_i)}, \quad (7)$$

$$b_i = 0,07779607 \frac{RT_{C,i}}{P_{C,i}}; \quad (8)$$

$$a_i = 0,45723553 \frac{(R T_{C,i})^2}{P_{C,i}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{C,i}}} \right) \right]^2,$$

$$m_i = 0,37464 + 1,5422\omega_i - 0,26992\omega_i^2, \quad (9)$$

при $\omega_i \leq 0,491$,

$$m_i = 0,37964 + 1,48503\omega_i - 0,164423\omega_i^2 + 0,016666\omega_i^3, \quad (10)$$

при $\omega_i > 0,491$

где $R = 8,314472$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, P – давление, T – температура, v – мольный объем, T_c , P_c и ω_i – критическая температура, давление и фактор ацентричности, соответственно.

Недостатком кубических моделей уравнений состояния является плохое описание термодинамической поверхности по сравнению с фундаментальными многопараметрическими уравнениями состояния. Это компенсируется применением

принципа локального подобия, предложенного Мазуром [14].

При этом для смесей можно применять форму уравнения для чистых веществ путем использования правил смешения и комбинирования, устанавливающих взаимосвязи между параметрами уравнений смесей и их компонентов. Наиболее часто применяемыми правилами смешения являются правила, предложенные еще Ван-дер-Ваальсом:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad (11)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}, \quad (12)$$

где a_{ii} и b_{ii} – параметры уравнения состояния для чистых компонентов, а перекрестные параметры a_{ij} и b_{ij} определяются соответствующим правилом комбинирования.

Описание жидкости требует учета вклада взаимодействий между разными молекулами, что реализуется введением параметра перекрестного взаимодействия ξ_{ij} . Влияние различных правил комбинирования на результаты предсказания термодинамических свойств смесей приведено в работах [15, 16].

Все рассчитываемые с помощью уравнений состояния свойства выражены через производные функции Гельмгольца [3]:

$$\frac{p(\delta, \tau)}{\rho RT} = 1 + \delta \varphi_{\delta}^r, \quad (13)$$

$$\frac{s(\delta, \tau)}{R} = \tau \left(\varphi_{\tau}^0 + \varphi_{\tau}^r \right) - \varphi^0 - \varphi^r, \quad (14)$$

$$\frac{u(\delta, \tau)}{RT} = \tau \left(\varphi_{\tau}^0 + \varphi_{\tau}^r \right), \quad (15)$$

$$\frac{c_v(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2 \left(\varphi_{\tau\tau}^0 + \varphi_{\tau\tau}^r \right), \quad (16)$$

$$\frac{h(\delta, \tau)}{RT} = 1 + \tau \left(\varphi_{\tau}^0 + \varphi_{\tau}^r \right) + \delta \varphi_{\delta}^r, \quad (17)$$

$$\frac{c_p(\delta, \tau)}{R} = -\tau^2 \left(\varphi_{\tau\tau}^0 + \varphi_{\tau\tau}^r \right) + \frac{\left(1 + \delta \varphi_{\delta}^r - \delta \tau \varphi_{\delta\tau}^r \right)^2}{1 + 2\delta \varphi_{\delta}^r + \delta^2 \varphi_{\delta\delta}^r}, \quad (18)$$

$$\frac{w^2(\delta, \tau)}{RT} = 1 + 2\delta \varphi_{\delta}^r + \delta^2 \varphi_{\delta\delta}^r - \frac{\left(1 + \delta \varphi_{\delta}^r - \delta \tau \varphi_{\delta\tau}^r \right)^2}{\tau^2 \left(\varphi_{\tau\tau}^0 + \varphi_{\tau\tau}^r \right)}, \quad (19)$$

$$\ln \phi(\delta, \tau) = \varphi^r + \delta \varphi_{\delta}^r - \ln(1 + \delta \varphi_{\delta}^r), \quad (20)$$

где φ^r – избыточная безразмерная энергия Гельмгольца; φ^0 – безразмерная энергия Гельмгольца идеального газа; δ и τ – приведенные температура и плотность, соответственно; φ_{δ} , $\varphi_{\delta\delta}$ и φ_{τ} , $\varphi_{\tau\tau}$ – безразмерные производные по плотности и температуре; $\varphi_{\delta\tau}$ – безразмерные смешанные производные.

Уравнения состояния семейства Соава-Редлиха-Квонга и Пенга-Робинсона можно записать в обобщенном виде [17]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{RTb} \frac{b/v}{(1+\delta_1 b/v)(1+\delta_2 b/v)}, \quad (21)$$

где $\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 0$ определяют вид уравнения Редлиха-Квонга, а $\delta_1 = 1 + \sqrt{2}$, $\delta_2 = 1 - \sqrt{2}$ определяют уравнение Пенга-Робинсона.

Выражение для избыточной безразмерной функции Гельмгольца для указанных выше уравнений состояния приобретает вид [17]:

$$\varphi^r = -ng(v, B) - \frac{D(T)}{T} f(v, B), \quad (22)$$

где $g = \ln(1 - B/v)$,

$$f = \frac{1}{RB(\delta_1 - \delta_2)} \ln \frac{v + \delta_1 B}{v + \delta_2 B}, \quad (23)$$

$$n = \sum_i n_i, nB = n \sum_j n_j b_{ij}, B_i = \frac{1}{n} \left(2 \sum_j n_j b_{ij} - B \right),$$

$$B_{ij} = \frac{1}{n} \left(2b_{ij} - B_i - B_j \right), \quad (24)$$

$$D(T) = \sum_i n_i \sum_j n_j a_{ij}(T) = \frac{1}{2} \sum_i n_i D_i,$$

$$D_i = 2 \sum_j n_j a_{ij}, D_{ij} = 2a_{ij}, \quad (25)$$

Основные выражения для производных энергии Гельмгольца приведены ниже. Параметры a и b для смеси определяли с помощью классических правил смешения (11-12).

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = F_T + F_D D_T, \frac{\partial \varphi}{\partial V} = F_V,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n_i} = F_n + F_B B_i + F_D D_i, \quad (26)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial n_i \partial n_j} = F_{nB} (B_i + B_j) + F_{BD} (B_i D_j + B_j D_i) +$$

$$+ F_B B_{ij} + F_{BB} B_i B_j + F_D D_{ij} \\ F_n = -g, \quad (28)$$

$$F_T = \frac{D}{T^2} f, F_V = -ng_V - \frac{D}{T} f_V,$$

$$F_B = -ng - \frac{D}{T} f_B, F_D = -\frac{f}{T}, \quad (29)$$

$$F_{nV} = -g_V, F_{nB} = -g_B, F_{BD} = -\frac{f_B}{T},$$

$$F_{BB} = -ng_{BB} - \frac{D}{T} f_{BB}, \quad (30)$$

$$g_B = -\frac{1}{V-B}, g_V = \frac{B}{V(V-B)}, g_{BB} = -\frac{1}{(V-B)^2}, \quad (31)$$

$$f_V = -\frac{1}{R(V + \delta_1 B)(V + \delta_2 B)}, f_B = -\frac{f + Vf_V}{B},$$

$$f_{BB} = -\frac{2f_B + Vf_{BV}}{B}, \quad (32)$$

$$f_{VV} = \frac{1}{RB(\delta_1 - \delta_2)} \left(-\frac{1}{(V + \delta_1 B)^2} + \frac{1}{(V + \delta_2 B)^2} \right). \quad (33)$$

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ТИПИЧНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ Kr И Xe

Расчет термодинамических свойств и фазовых равновесий был произведен как для бинарных смесей, так и многокомпонентных. Для расчета фазовых равновесий использовалось уравнение состояния Соава-Редлиха-Квонга с классическим правилом смешения Ван-дер-Ваальса.

Для реализации расчетов использовались наиболее эффективные алгоритмы, предложенные в [17, 18]. Параметры кубических уравнений состояния, необходимых для расчетов, приведены в таблице 2.

Бинарные смеси криптона с ксеноном, а также криптона и ксенона с кислородом относятся к I типу фазового поведения по классификации Скотта-ванн Кониенбурга. Смесь азот-ксенон демонстрирует поведение, свойственное III типу фазового поведения. Общая картина поведения критиче-

ских линий, идущих от критических точек чистых компонентов, представлена на рисунке 2.

Системы криптон-ксенон [19], криптон-кислород [3], а также криптон-азот [19] достаточно подробно исследованы в диапазоне температур, представляющих интерес для криогенных приложений. С точки зрения описания фазовых равновесий эти системы являются классическими, т.к. подчиняются простейшим правилам комбинирования. На рис. 3 приведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных, подтверждающее «классичность» данной системы, которую следует ожидать как следствие простейшей сферически симметричной молекулярной структуры компонентов и отсутствием квантовых эффектов.

Таблица 2 – Параметры уравнения Соаве-Редлиха-Квонга

Вещество	T_c , К	P_c , атм	ω	M , кг / кмоль
Хе	289,73	57,656	0,0036	131,29
Кг	209,48	54,528	-0,0009	83,798
O_2	154,58	49,771	0,0222	31,999
CH_4	190,564	45,389	0,0115	16,043
C_2H_6	305,32	48,083	0,0995	30,07
C_3H_8	369,83	41,924	0,1523	44,096
CO_2	304,21	72,865	0,2236	44,01
N_2	126,2	33,555	0,0377	28,014

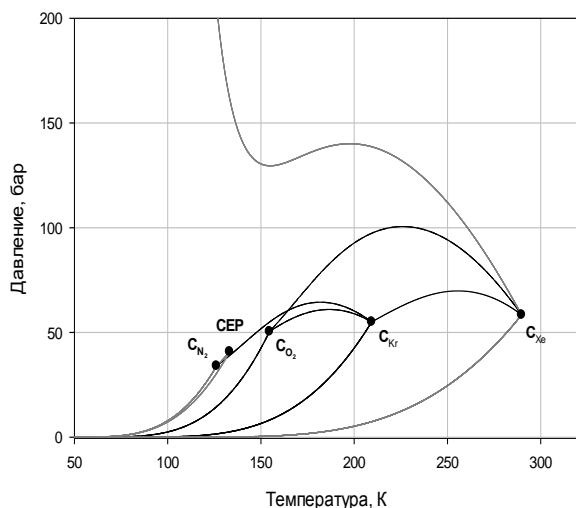


Рисунок 2 – Фазовое поведение бинарных систем Кг – Хе, O_2 – Кг, O_2 – Хе, N_2 – Кг, N_2 – Хе

Состав криптонового концентрата по результатам газового анализа обычно включает следующие компоненты (Кг – 1...15%; O_2 – 0,5...20%; CH_4 – 1...20%; CF_4 – 0...0,1; Хе – 0...3%; N_2 – остальное). Состав ксенонового концентрата включает большее число компонент (Хе – 1...85%; Кг – 0,1...4%; O_2 – 0,1...4%; CH_4 – 0,1...4%; C_2F_6 – 0...0,01; C_2H_6 – 0,2...5%; CO_2 – 0...0,1; C_3H_8 – 0...1%; N_2 – остальное).

На рис. 4. представлены результаты расчетов модельных криптонового (Кг – 10%, Хе – 2%, O_2 – 15%, CH_4 – 15%, N_2 – 58%) и ксенонового (Хе – 75%, Кг – 3%, CH_4 – 2%, C_2H_6 – 2%, C_3H_8 – 0,2%, CO_2 – 0,05%, O_2 – 3%, N_2 – 14,75%) концентратов.

Коэффициенты взаимодействия, используемые в расчетах, показаны в таблице 3. Остальные коэффициенты принимались равными нулю.

Таблица 3 – Параметры перекрестного взаимодействия k_{ij} для модели криптонового концентрата

Смесь	Параметр
Кг-Хе	0,04
Кг- O_2	0,01
Кг- N_2	0,03
Хе- N_2	0,01

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате моделирования фазовых равновесий криптон и ксенон содержащих смесей были получены следующие результаты:

- для исследования процессов в установках обогащения многокомпонентных смесей на основе криптона и ксенона с целью повышения эффективности их работы была разработана модель, описывающая теплофизические свойства, в частности, фазовые равновесия компонентов и их смесей;
- для создания адекватной модели расчета свойств фазовых равновесий смесей были применены кубические уравнения состояния Соаве-Редлиха-Квонга с правилами комбинирования Ван-дер-Ваальса;
- сравнение результатов расчета для смесей Кг-Хе, Кг- O_2 и Кг- N_2 , полученных на базе уравнения Соаве-Редлиха-Квонга, выявило согласование с экспериментальными данными других авторов в рамках экспериментальной погрешности.

Полученные результаты обладают практической ценностью для исследования процессов теплообменных аппаратов, входящих в состав установок сепарации криптоноксеноновых смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков, Россия, www.akrg.ru.
2. Головки Г.А. Установки для производства инертных газов / Г.А. Головки. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд., 1974. – 383 с.
3. Фастовский В.Г. Инертные газы / В.Г. Фастовский, Е.А. Ровинский, Ю.В. Петровский. – Л.: «Машиностроение», Ленингр. отд. – 1983. – 416 с.
4. Бондаренко В.Л. Криогенные технологии извлечения редких газов / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко. – Одесса: Астропринт, 2013. – 332 с.

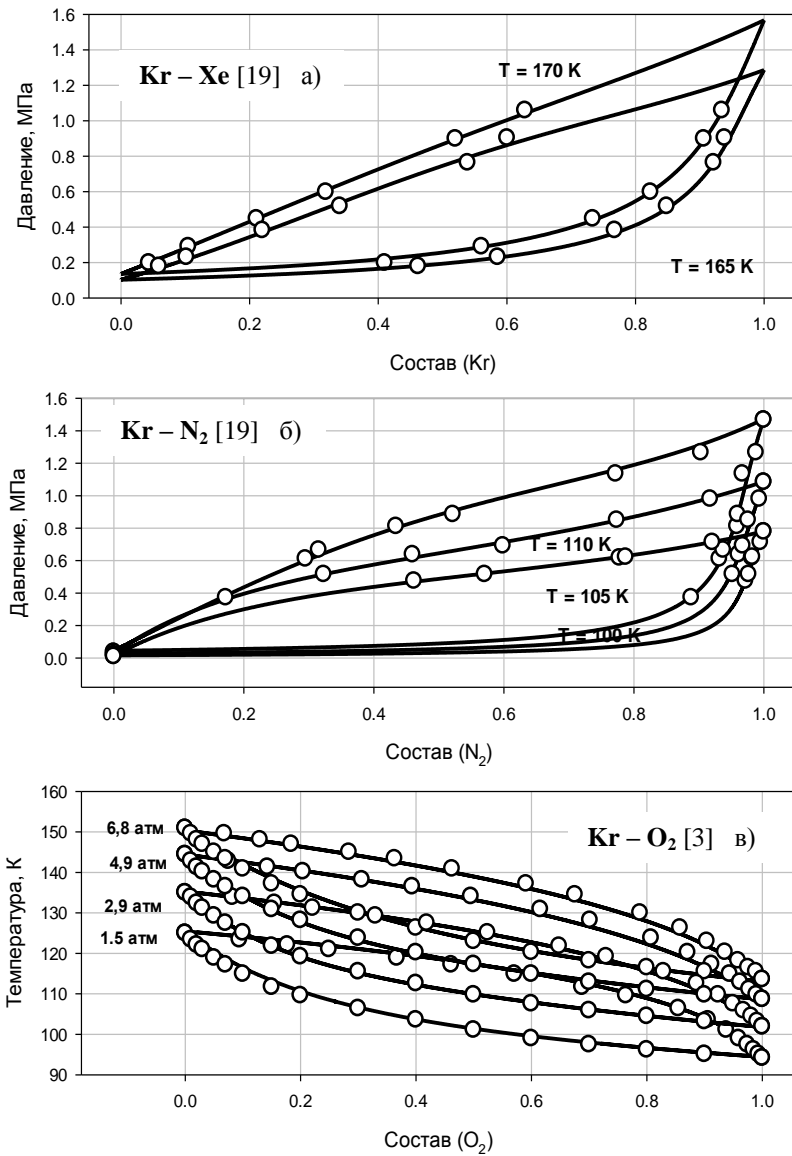


Рисунок 3 – Сравнение экспериментальных данных (о) и модельных расчетов, представленных сплошной линией смеси криптон–ксенон (а), криптон–азот (б) и криптон–кислород (в)

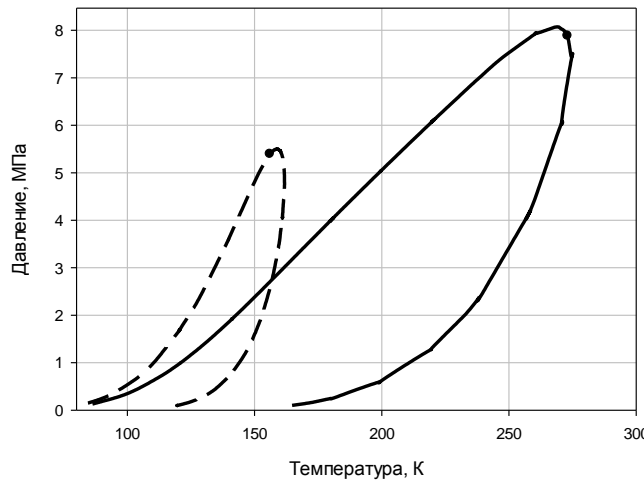


Рисунок 4 – Результаты расчетов фазового равновесия модельных смесей криптонового (————) и ксенонового (-----) концентратов

5. **Бондаренко В.Л.** Совершенствование установок для извлечения тяжелых инертных газов / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, Е.Г. Корж // Технические газы. – 2013. – № 5. – С. 25-34.
6. **Бондаренко В.Л.** Опыт получения криптона и ксенона высокой чистоты / В.Л. Бондаренко, А.Н. Кислый, А.Н. Стефановский и др. // Технические газы – 2014. – №2. – С. 49-56.
7. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP, Version 9.1): [U.S. Department of Commerce] // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland. – 2013.
8. **Lemmon, E.W. and Span, R.**, "Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids," J. Chem. Eng. Data, 51:785-850, 2006.
9. **Setzmann, U. and Wagner, W.**, "A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa" J. Phys. Chem. Ref. Data, 20(6):1061-1151, 1991.
10. **Buecker, D. and Wagner, W.** "A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa", J. Phys. Chem. Ref. Data, 35(1):205-266, 2006.
11. **Span, R. and Wagner, W.**, "A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa," J. Phys. Chem. Ref. Data, 25(6):1509-1596, 1996.
12. **Span, R., Lemmon, E.W., Jacobsen, R.T., Wagner, W., and Yokozeki, A.** "A Reference Quality Thermodynamic Property Formulation for Nitrogen," J. Phys. Chem. Ref. Data, 29(6):1361-1433, 2000. see also Int. J. Thermophys., 14(4):1121-1132, 1998.
13. **Tillner-Roth R.** Die Thermodynamischen Eigenschaften von R152a, R134a und ihren Gemischen – Messungen und Fundamentalgleichungen. – Stuttgart: DKV-Verlag, 1993. – Forsch. Ber. DKV No.41.
14. **Мазур В.А. и др.** Оценка термодинамической эффективности азеотропных смесей хладагентов с низкими значениями потенциала глобального потепления // Технические газы. – 2010. – №1. – pp. 61-68.
15. **Platzer B., Maurer G.** Application of a generalized Bender equation of state to the description of vapor-liquid equilibria in binary systems // Fluid Phase Equilib. – 1993. – 84. – P. 79-110
16. **Hubner M.L., Ely J.F.** // Int. J. Refrig. – 1994. – 17.– P.18-31
17. **Peng D.-Y., Robinson D.B.** A New Two-Constant Equation of State // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1976. – 15. – P. 59-64.
18. **Soave G.** Equilibrium Constants From a Modified Redlich-Kwong Equation of State // *Chem. Eng. Sci.* – 1972. – 27. – P. 1197-1203.
19. **Masterh S.-G. J.** Dampf-Flussig-Gleichgewichtsdaten der Systeme Ar-N₂, Kr-Ar, Kr-N₂ und Xe-Kr sowie Löslichkeitsgrenzen des festen Xenons und des festen Kryptons in flüssigen Luftkomponenten. / Ber. Kernforschungsanlage Jülich. – Vol. 1145. – 1380, VI. (1977) P. 1-113.
20. **Schmidt, R. и Wagner, W.**, "A New Form of the Equation of State for Pure Substances and its Application to Oxygen," Fluid Phase Equilibria, 19:175-200, 1985. also published in: Stewart, R.B., Jacobsen, R.T, and Wagner, W., "Thermodynamic Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K with Pressures to 80 MPa," J. Phys. Chem. Ref. Data, 20(5):917-1021, 1991.

V.L. Bondarenko, S.V. Artemenko, E.G. Korzh

Odessa National Academy of Food Technologies, Educational and Research Institute of Refrigeration, cryotechnology and Ecoenergetics n.a. V.S. Martynovskiy, Dvoryanskaya Str., 1/3, Odessa, 65082

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF TARGET AND BY-PRODUCT IN Kr-Xe CONCENTRATES AND WORKING FLUID APPLIED IN SEPARATION LOOPS

Improvement of installation for enrichment of inert gases (krypton and xenon) requires knowledge of properties for components of air and based on it mixtures. Review of equations of state is presented in this study. The methods and calculations for phase equilibria diagram for binary mixtures Kr-Xe, Kr-O₂ and Kr-N₂ are performed on the base of Soave – Redlich – Kwong equation of state. Results of calculations are in agreement with experimental data. The model developed in this study is applicable for elaboration of properties of multicomponent krypton and xenon concentrates mixtures

Keywords: Krypton – Xenon – Thermophysical properties of mixtures – Equation of state – Phase equilibria

REFERENCES

1. *Akademiya Konyuktury promyshlennykh rynkov, Rossiya*, www.akpr.ru.
2. **Golovko G.A.** Ustanovki dlia proizvodstva inertnykh gazov // G.A. Golovko. – L.: Mashinostroenie, Leningr. otd., 1974. – 383 s.
3. **Fastovskii V.G.** Inertnye gazy / V.G. Fastovskii, E.A. Rovinskii, Yu.V. Petrovskii. – L.: «Mashinostroenie», Leningr. otd.. – 1983. – 416 s.
4. **Bondarenko V.L.** Kriogennye tekhnologii izvlecheniya redkix gazov / V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko // Odessa: «Astrroprint», 2013. – 332 b.

5. **Bondarenko V.L.** Sovershenstvovanie ustanovok dlia izvlecheniya tyazhelyx inertnyx gazov / V.L. Bondarenko, Yu.M. Simonenko. E.G. Korzh // *Texnicheskie gazy*. – 2013. – № 5. – s. 25-34.
6. **Bondarenko V.L.** Opyt polucheniya kriptonu i ksenonu vysokoj chistoty / V.L. Bondarenko, A.N. Kislyi, a.N. Stefanovskii i dr. // *Texnicheskie gazy*. – 2014. – №2. – s. 49-56.
7. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP. Version 9.1): [U.S. Department of Commerce] // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland. – 2013.
8. **Lemmon, E.W. and Span, R.**, "Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids," *J. Chem. Eng. Data*, 51:785-850, 2006.
9. **Setzmann, U. and Wagner, W.**, "A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa" *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20(6):1061-1151, 1991.
10. **Buecker, D. and Wagner, W.** "A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Ethane for Temperatures from the Melting Line to 675 K and Pressures up to 900 MPa", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35(1):205-266, 2006.
11. **Span, R. and Wagner, W.**, "A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25(6):1509-1596, 1996.
12. **Span, R., Lemmon, E.W., Jacobsen, R.T, Wagner, W., and Yokozeki, A.** "A Reference Quality Thermodynamic Property Formulation for Nitrogen," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 29(6):1361-1433, 2000. see also *Int. J. Thermophys.*, 14(4):1121-1132, 1998.
13. **Tillner-Roth R.** Die Thermodynamischen Eigenschaften von R152a, R134a und ihren Gemischen – Messungen und Fundamentalgleichungen. – Stuttgart: DKV-Verlag, 1993. – Forsch. Ber. DKV No.41.
14. **Мазур В.А. и др.** Оценка термодинамической эффективности азеотропных смесей хладагентов с низкими значениями потенциала глобального потепления // *Технические газы*. – 2010. – №1. – pp. 61-68.
15. **Platzer B., Maurer G.** Application of a generalized Bender equation of state to the description of vapor-liquid equilibria in binary systems // *Fluid Phase Equilib.* – 1993. – 84. – P. 79-110
16. **Hubner M.L., Ely J.F.** // *Int. J. Refrig.* – 1994. – 17.– P.18-31
17. **Peng D.-Y., Robinson D.B.** A New Two-Constant Equation of State // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* – 1976. – 15. – P. 59-64.
18. **Soave G.** Equilibrium Constants From a Modified Redlich-Kwong Equation of State // *Chem. Eng. Sci.* – 1972. – 27. – P. 1197-1203.
19. **Masterh S.-G. J.** Dampf-Flussig-Gleichgewichtsdaten der Systeme Ar-N₂, Kr-Ar, Kr-N₂ und Xe-Kr sowie Löslichkeitsgrenzen des festen Xenons und des festen Kryptons in flüssigen Luftkomponenten. / *Ber. Kernforschungsanlage Jülich*. – Vol. 1145. – 1380, VI. (1977) P. 1-113.
20. **Schmidt, R. и Wagner, W.**, "A New Form of the Equation of State for Pure Substances and its Application to Oxygen," *Fluid Phase Equilibria*, 19:175-200, 1985. also published in: Stewart, R.B., Jacobsen, R.T, and Wagner, W., "Thermodynamic Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K with Pressures to 80 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20(5):917-1021, 1991.

Отримана в редакції 03.09.2014, прийнята до друку 08.09.2014