

**А.В. Троценко\***, **А.В. Валякина\*\***

Одесская государственная академия холода, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65082

\*e-mail: [trotalex@rambler.ru](mailto:trotalex@rambler.ru).\*\*e-mail: [avaliakyna@rambler.ru](mailto:avaliakyna@rambler.ru)

## ВИДЫ ДИАГРАММ ЛЕТУЧЕСТЬ-СОСТАВ ДЛЯ РАСЧЁТА РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

*В современных технологиях производства или очистки низкотемпературных газов реализуются процессы с фазовыми переходами жидкость-газ. Для их описания необходима разработка надёжных способов, основанных на использовании единых уравнений состояния. Исследована эволюция диаграмм летучесть-валовой состав для случаев растворимости газов в жидкостях. Для расчёта диаграмм выбрано трёхпараметрическое кубическое уравнение состояния. Проанализированы области неустойчивых состояний бинарной системы и выявлены новые качественные виды зависимостей летучестей компонентов от состава бинарной системы. Использование особенностей диаграмм летучесть-состав позволяет находить начальные приближения для решения задач растворимости газов в жидкостях.*

**Ключевые слова:** Растворимость. Уравнение состояния. Летучесть. Равновесие газ-жидкость. Диаграмма состояния.

**A.V. Trotsenko, A.V. Valiakyna**

## FUGACITY-COMPOSITION DIAGRAMS FOR CALCULATION OF GAS SOLUBILITY IN LIQUIDS

*In modern technologies or manufacturing or clearing of low-temperature gases are realized the processes with phase transitions liquid-gas. Development of the reliable ways based on use of uniform equations of state is necessary for their description. Evolution of fugacity-composition-gross structure diagrams is investigated for cases of solubility of gases in liquids. For calculation of diagrams the three-parametrical cubic equation of state is chosen. Areas of binary system unstable conditions are analysed and new qualitative kinds of dependences of components volatility from structure of binary system are revealed. Use of features of volatility-composition diagrams allows to find initial approximation the decision of tasks of solubility of gases in liquids.*

**Keywords:** Solubility. Equation of state. Fugacity. Balance of gas-liquid. State diagram.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В современных технологиях производства или очистки низкотемпературных газов реализуются процессы с фазовыми переходами жидкость-газ [1]. Наиболее распространённые из них — процессы абсорбции CO<sub>2</sub> этаноламинами или метанолом (ректизол-процесс). В криогенных установках используются процессы очистки смеси H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> от CO отмывкой её жидкими азотом или метаном. Информация о растворимости газов в криопродуктах необходима также при создании оборудования для производства особо чистых веществ.

Определение растворимости газа в жидкости является распространённой задачей фазового равновесия. Несмотря на это, неизвестны способы её решения, основанные на использовании единых уравнений

состояния (ЕУС). Создание и развитие таких способов должно рассматриваться как актуальная проблема термодинамики гетерогенных равновесий [2]. Все известные методы её решения основаны на модельных представлениях о свойствах жидкой фазы, включая гипотезу о том, что последняя представляет собой разбавленный раствор.

Применение ЕУС для решения данной задачи позволяет отказаться от большинства допущений, получить термодинамически согласованные свойства сосуществующих фаз.

Одним из эффективных методов решения задачи равновесия системы газ-жидкость является анализ диаграмм летучесть-валовой состав ( $f,z$ -диаграмм). Обнаруженные ранее виды  $f,z$ -диаграмм представлены и проанализированы в [3-6]. Однако в этих работах не выделены виды диаграмм, характерные для

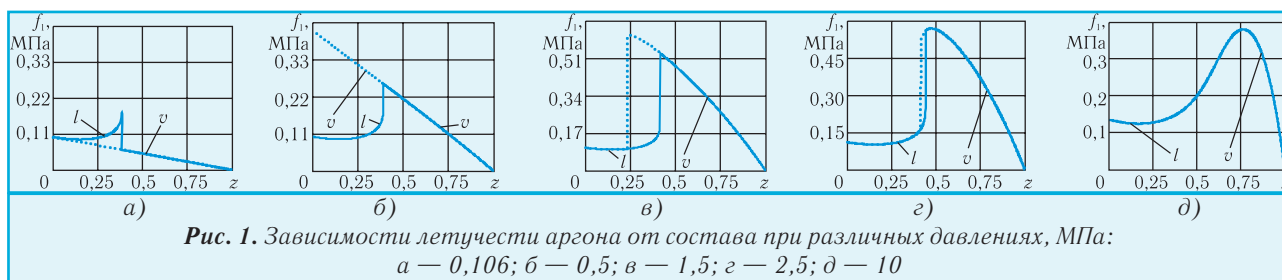


Рис. 1. Зависимости летучести аргона от состава при различных давлениях, МПа:  
а — 0,106; б — 0,5; в — 1,5; з — 2,5; д — 10

рассматриваемой задачи растворимости, не исследованы природа появления и особенности областей неустойчивых состояний смеси.

Цель данной работы заключается в определении путём вычислительных экспериментов возможных видов  $f_1z$ -диаграмм для случаев растворимости газа в жидкости. Далее под газом понимается агрегатное состояние растворённого вещества при температурах выше его критической температуры.

## 2. ВИДЫ ДИАГРАММ ЛЕТУЧЕСТЬ-ВАЛОВОЙ СОСТАВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗА В ЖИДКОСТИ

Постановка рассматриваемой задачи растворимости состоит в определении относительного содержания газа в жидкой фазе  $x$  при заданных значениях давления  $p$  и температуры  $T$ . В дальнейшем первым компонентом считается растворитель, вторым — растворённое вещество. Соответственно их летучести будут обозначаться индексами 1 и 2. Символ  $z$  означает содержание растворённого вещества в бинарной смеси.

Расчёт  $f_1z$ -диаграмм производился на основе трёхпараметрического кубического уравнения состояния, применённого для моделирования термодинамических свойств многокомпонентных хладагентов [7] и подробно описанного в работе [8].

Термодинамически данная задача имеет решение только в случае, если при заданной температуре растворитель находится при давлении  $p$  большем чем его давление насыщения  $p_s$  при заданной температуре  $T$ , т.е. имеет место неравенство

$$p \geq p_s(T). \quad (1)$$

Ограничение (1) по давлению позволяет изучить эволюцию  $f_1z$ -диаграммы путём его увеличения от расчётного, соответствующего выбранной модели ЕУС, значения  $p_s$ . На рис. 1 изображены выявленные характерные типы исследуемой диаграммы на примере растворения водорода в аргоне.

В связи с тем, что величины летучестей растворителя и растворенного вещества существенно отличаются, а также для любой диаграммы справедливо выражение

$$\lim_{z \rightarrow 0} f_2(z, p, T) = 0,$$

более наглядный вид имеет зависимость  $f_1(z, p, T)$ , приведённая на рис. 1. Это не меняет общих представлений и выводов относительно характерных точек и областей диаграммы, так как по составу для каждого из компонентов они совпадают.

Сплошными кривыми на рис. 1 изображены участки диаграмм, на которых уравнение

$$v(p, T, z) = 0 \quad (2)$$

имеет единственный или наименьший корень. Пунктирные кривые  $f_1(z, p, T)$  соответствуют наибольшему корню уравнения (2). В выражении (2) буква  $v$  означает мольный объём смеси. Символами  $l$  и  $v$  (рис. 1) обозначены соответственно участки кривых, на которых находятся равновесные составы жидкой и паровой фаз.

Кривая на рис. 1,а представляет собой вновь выявленный вид  $f_1z$ -диаграммы, которая отвечает равенству  $p = p_s(T)$  для растворителя. В этом случае из условия парожидкостного равновесия вытекает, что при  $z=0$  летучести жидкой и паровой фаз должны быть одинаковы. Это иллюстрируется диаграммами, представленными на рис. 2 и полученными вариациями давления вблизи значения  $p_s$ . Для  $p < p_s(T)$  (рис. 2,а) нестабильной является жидкая фаза, и задача растворимости теряет смысл. При  $p > p_s$  (рис. 2,в) имеется участок стабильных состояний для растворителя от  $z=0$  до точки минимума функции  $f_1'(z, p, T)$ , где  $f_1'$  — летучесть растворителя в жидкой фазе. В случае  $p = p_s$  существует точка касания летучестей фаз растворителя при  $z=0$ . Для диаграммы, приведённой на рис. 1,а, характерно наличие области неустойчивых состояний в форме криволинейного треугольника.

По мере увеличения давления область неоднозначности функции  $f_1(z, p, T)$  увеличивается (рис. 1,б), причём на жидкостной её границе появляется мини-

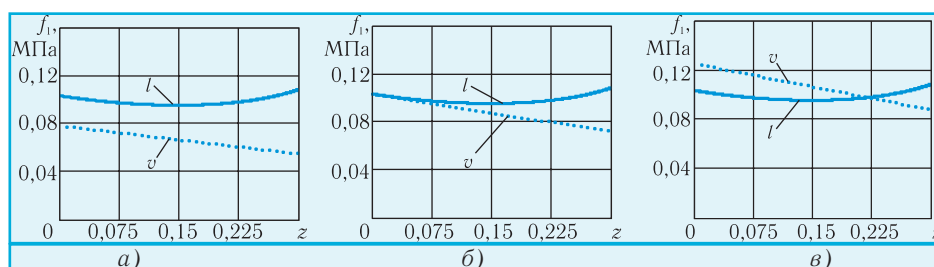


Рис. 2. Зависимость летучестей аргона от состава вблизи его давления насыщения при давлениях, МПа: а — 0,08; б — 0,106; в — 0,13

мум, в то время как её газовой ветви отвечает монотонный характер. Дальнейшее повышение давления приводит к отрыву области неоднозначности летучести от оси  $f_1$ , что отражено на рис. 1,в. Для этого вида диаграмм характерно наличие минимума функции  $f_1^l$  и максимума функции  $f_1^v$ . Существенно, что минимум функции  $f_1^l$  лежит до нижней границы области неоднозначности, что демонстрируется увеличенным фрагментом рис. 1,в, представленным на рис. 3. Положение максимума зависимости  $f_1^v$  совпадает с нижней по  $z$  границей области неоднозначности.

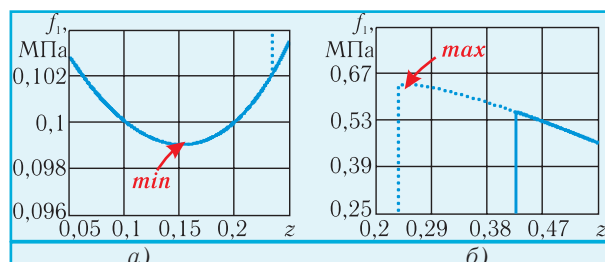


Рис. 3. Области минимума (а) и максимума (б) функции  $f_1$  при  $p=0,15$  МПа

При дальнейшем увеличении давления (рис. 1,г) происходит сужение области неоднозначности и переход положения максимума в область однозначности функции  $f_1^v$ . Взаимные положения минимума летучести  $f_1^l$  и левой границы области неоднозначности на рисунках 1,в и 1,г качественно одинаковы, что подтверждается увеличенными фрагментами рис. 1,г, изображёнными на рис. 4.

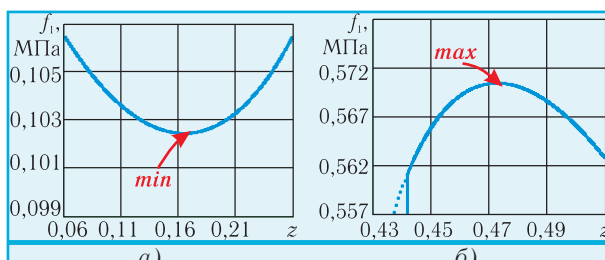


Рис. 4. Области минимума (а) и максимума (б) функции  $f_1$  при  $p=2,5$  МПа

При высоких давлениях (рис. 1,е) область неоднозначности летучести пропадает и для зависимости  $f_1(z,p,T)$  характерно наличие максимума и минимума.

Диаграммы, изображённые на рисунках 1,а-1,г, являются вновь установленными видами для случаев гетерогенного равновесия между паром и жидкостью. Они отличаются от известных в литературе [4-6] видов одновременным наличием минимумов и областей неоднозначности для зависимости  $f_1^l(z,p,T)$ .

### 3. АНАЛИЗ ДИАГРАММ ЛЕТУЧЕСТЬ-СОСТАВ ДЛЯ СЛУЧАЕВ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗА В ЖИДКОСТИ

Основные цели анализа полученных диаграмм

состоят в следующем:

1. Установить факт имеющейся растворимости газа в жидкости, который выражается в существовании парожидкостного равновесия в смеси при заданных  $p$  и  $T$ .

2. При наличии данной растворимости найти интервалы изоляции мольного содержания растворённого вещества в жидкой  $x$  и паровой  $y$  фазах. Последнее необходимо для реализации алгоритма расчёта парожидкостного равновесия.

Если для выявления возможных видов  $f,z$ -диаграмм удобно исследовать летучести растворителя, то для определения их характерных точек целесообразно использовать кривые растворённого вещества. Как показывают результаты выполненных расчётов, функции  $f_2(z,p,T)$  имеют более ярко выраженные экстремумы по сравнению с зависимостями  $f_1(z,p,T)$ . Кроме того, равенство  $f_2^l(0,p,T)=0$  даёт возможность выбрать наименьшее значение летучести  $f_2^l$ , что облегчает поиск начального значения состава паровой фазы.

Отсутствие растворимости газа в жидкости предполагает устойчивость бинарной смеси в диапазоне  $0 < z < 1$ . Оно сводится к проверке выполнимости неравенств

$$\left(\frac{\partial f_2^l}{\partial z}\right)_{p,T} > 0, \quad \left(\frac{\partial f_2^v}{\partial z}\right)_{p,T} > 0 \quad (3)$$

для любых  $z$  из указанного диапазона.

Необходимым и достаточным условием существования растворимости является наличие области неустойчивости, которая может быть обусловлена нарушением либо механической, либо химической устойчивости системы.

Как известно, условие механической устойчивости выражается неравенством

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T,z} < 0. \quad (4)$$

Область механической неустойчивости при использовании ЕУС характеризуется тем, что уравнение (2) имеет несколько положительных и действительных корней. При этом наименьший из корней отождествляется с объёмом жидкой фазы, а наибольший — с объёмом паровой фазы.

Для решения рассматриваемой задачи важен, прежде всего, анализ химической неустойчивости, который, если рассматривать диаграммы на рис. 1, сводится к проверке выполнения условия

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial z}\right)_{p,T} > 0. \quad (5)$$

Неравенство (5) может быть использовано также и для установления «физичности» значения объёма на границах области неоднозначности функции  $f_1(z)$  при фиксированных величинах давления и температуры.

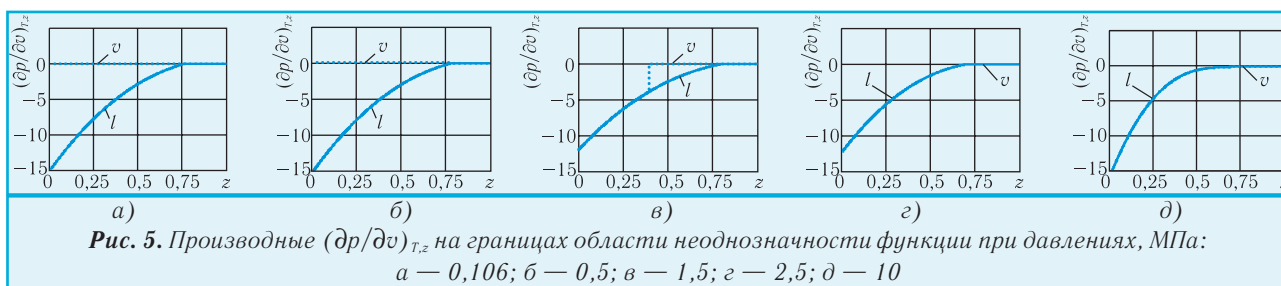


Рис. 5. Производные  $(\partial p/\partial v)_{T,z}$  на границах области неоднозначности функции при давлениях, МПа:  
а — 0,106; б — 0,5; в — 1,5; г — 2,5; д — 10

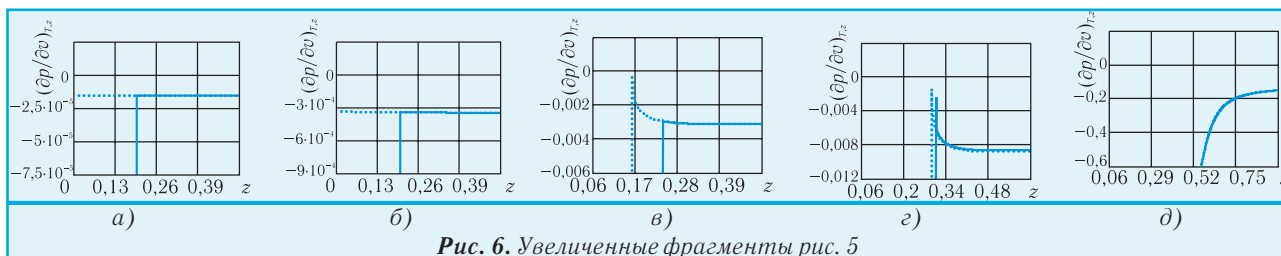


Рис. 6. Увеличенные фрагменты рис. 5

Как показывают наши расчёты, частично представленные на рисунках 5 и 6, условия механической стабильности выполняются на кривых  $f(z)$  при  $p=idem$ ,  $T=idem$  даже на участках, где нарушается химическая устойчивость системы, т.е. справедливо соотношение (5).

Таким образом, последующий анализ  $f,z$ -диаграмм для задачи растворимости газа в жидкости сводится к поиску областей по составу, в которых имеет место

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial z}\right)_{p,T} > 0, \quad (6)$$

при этом область, содержащая меньшие значения  $z$ , определяет отрезок, включающий искомую величину растворимости.

Этот подход даёт возможность выявить факт отсутствия растворимости газа в жидкости.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование диаграмм летучесть-состав представляется эффективным способом выбора начальных приближений для решения и анализа задачи фазового равновесия бинарной смеси. По этой причине создание алгоритма определения характерных точек данной диаграммы является актуальным этапом решения задачи растворимости газа в жидкости.

Проведённые численные эксперименты для случая растворимости газа в жидкости позволили выявить новые качественные виды зависимостей летучесть компонентов от состава бинарной системы. Определение с помощью целенаправленного поиска своего набора  $f,z$ -диаграмм для каждого типа фазового равновесия следует рассматривать как возможный и продуктивный подход к созданию обобщённого алгоритма определения термодинамических функций парожидкостной бинарной смеси на основе единых

уравнений состояния. Вряд ли стоит ожидать, что использование другого вида ЕУС приведёт к качественным изменениям установленных типов  $f,z$ -диаграмм. Для многоконстантных ЕУС типа фундаментальных и БВР возможно существование более трёх корней в области механической неустойчивости, но физический смысл будут иметь лишь крайние из них.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Акулов Л.А. Установки для разделения газовых смесей. — Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1983. — 215 с.
2. Термодинамика равновесия жидкость-пар/ А.Г. Морачевский, И.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская и др. — Л.: Химия, 1989. — 344 с.
3. Кирилин В.А., Шейдлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. — М.: Энергия, 1979. — 288 с.
4. Анисимов В.Н. Исследование термодинамической эффективности дроссельных криогенных систем на смесях веществ// Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. — Одесса: ОТИХП, 1979. — 18 с.
5. Рувинский Г.Я. Методы расчёта фазовых равновесий и термодинамических параметров состояния многокомпонентных рабочих тел систем охлаждения// Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. — Одесса: ОТИХП, 1984. — 18 с.
6. Метод расчёта фазовых равновесий бинарных смесей — рабочих тел криогенных и холодильных систем/ Г.К. Лавренченко, Г.Я. Рувинский, М.Г. Хмельнюк, О.В. Дьяченко// Холодильная техника и технология. — 2001. — № 1(70). — С. 22-27.
7. Исследование компрессора и агрегата бытового холодильника на смеси R218/R21/ Г.К. Лавренченко, Г.Я. Рувинский, М.Г. Хмельнюк и др.// Холодильная техника и технология. — 1994. — № 56. — С. 18-24.
8. Троценко А.В., Валякина А.В. Моделирование термодинамических свойств рабочих тел на основе трёхпараметрических кубических уравнений состояния// Холодильная техника и технология. — 2007. — № 2(106). — С. 38-42.