

УДК 536.71

А.А. Вассерман, А.Г. Слынько, В.Н. Галкин

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

e-mail: avas@paco.net

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ КОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА

Предложена форма уравнения для описания данных о фазовом равновесии жидкость-пар в бинарных смесях при докритических температурах компонентов. Уравнение представляет давление смеси как сумму линейной комбинации значений давления насыщения компонентов и корректирующей функции от состава и температуры. Это позволяет автоматически удовлетворять предельному условию о плавном переходе давления смеси в давление компонента при увеличении его концентрации до 100 %. Эффективность уравнения показана на примере описания экспериментальных данных о фазовом равновесии в смесях азот-кислород при температурах 65...120 К, азот-аргон при 77...120 К и кислород-аргон при 80...120 К. Составленные уравнения позволяют рассчитать с приемлемой точностью любой параметр фазового равновесия (p , T , x либо y) при заданных двух остальных. Уравнения рекомендуются для оптимизационных расчетов воздухоразделительных установок и для создания соответствующих автоматизированных систем управления.

Ключевые слова: Бинарные смеси. Равновесие жидкость-пар. Азот. Кислород. Аргон. Расчёт параметров фазового равновесия.

A.A. Vasserman, A.G. Slyn'ko, V.N. Galkin**EQUATIONS FOR CALCULATION OF EQUILIBRIUM LIQUID-VAPOR IN BINARY MIXTURES OF AIR COMPONENTS**

A form of equation for description of data on phase equilibrium liquid-vapor in binary mixtures at subcritical temperatures of components was proposed. Equation represents the mixture pressure as a sum of linear combination of components saturation pressure values and correcting function of composition and temperature. It allows satisfy automatically the limiting condition on smooth passage of mixture pressure to pressure of component at its concentration increase to 100 %. The efficiency of equation is shown on example of description on experimental data of phase equilibrium in mixtures nitrogen-oxygen at temperatures 65...120 K, nitrogen-argon at 77...120 K and oxygen-argon at 80...120 K. The compiled equations permit to calculate with acceptable exactness any parameter of phase equilibrium (p , T , x or y) at given two others. The equations are recommended for optimizing calculations of air separating plants and for creation of corresponding automatically systems of management.

Keywords: Binary mixtures. Equilibrium liquid-vapor. Nitrogen. Oxygen. Argon. Calculation of phase equilibrium parameters.

1. ВВЕДЕНИЕ

Для разработки и совершенствования технологии получения компонентов газовых смесей требуются точные взаимно согласующиеся данные об их фазовом равновесии. Особенно это актуально для воздухо-разделительных установок, что обусловило многочисленные исследования равновесия жидкость-пар в бинарных смесях основных компонентов воздуха. Весь-

ма обширные исследования в этой области выполнил Г.Б. Наринский [1,2], получивший экспериментальные данные и составивший на их основе ряд локальных уравнений для расчёта давления сосуществующих фаз. В итоге он рассчитал таблицы и построил диаграммы фазового равновесия жидкость-пар для смесей азот-кислород, азот-аргон и кислород-аргон. Результаты этих исследований частично приведены в монографиях и справочниках [3-6].

В настоящей работе выполнено аналитическое описание экспериментальных данных [1] о фазовом равновесии в бинарных смесях основных компонентов воздуха с помощью единых уравнений, имеющих рациональную форму и справедливых во всём исследованном в [1] интервале температур.

2. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЁТА РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАРА

Зависимость давления равновесия двух фаз бинарной смеси от температуры и состава достаточно сложна и определяется соотношением температуры смеси и критических температур компонентов. Например, температура смеси аргон-азот по данным [1] меньше $T_{кр}$ низкокипящего компонента (азота) и для неё характерен умеренный рост давления с повышением его концентрации. В смеси же аргон-гелий [7], когда T смеси больше $T_{кр}$ низкокипящего компонента, наблюдается резкий рост давления при аналогичном условии. Это усложняет задачу выбора формы уравнения, наиболее эффективной для описания опытных данных о фазовом равновесии конкретной смеси. Поэтому Г.Б. Наринский в работе [1] аппроксимировал экспериментальные данные $p=f(T)$ отдельно для каждого состава, а полученные коэффициенты представил в табличной форме для удобства их использования. В дальнейшем в монографии [2] он составил три уравнения для разных интервалов температуры.

При оптимизации с помощью ЭВМ процессов разделения смесей необходимы единые уравнения для расчёта фазового равновесия во всём исследованном интервале температур. Поэтому в настоящей работе предложена форма уравнения, позволяющая надёжно описать опытные данные о давлении сосуществующих фаз в зависимости от температуры и состава. Уравнение пригодно для смесей, температуры которых ниже критических температур обоих компонентов.

Ранее в работе [8] на основании данных для шести бинарных смесей, содержащих редкие газы, азот либо кислород, нами составлены уравнения для расчёта давления жидкости и пара в состоянии фазового равновесия. Уравнения имеют форму:

$$\ln p' = \ln p'_{\min} + \sum_{k=1}^m N'_k x^{jk} T^{jk}; \quad (1)$$

$$\ln p'' = \ln p''_{\min} + \sum_{k=1}^n N''_k y^{jk} T^{jk}, \quad (2)$$

где p' и p'' — давления жидкости и пара при фазовом равновесии смеси; p_{\min} — давление высококипящего компонента; x и y — мольные концентрации низкокипящего компонента в жидкой и паровой фазах; T — абсолютная температура смеси; N'_k и N''_k — коэффициенты уравнений.

Такая форма уравнения фазового равновесия строго удовлетворяет только одному предельному условию: $p \rightarrow p_{\min}$ при $x \rightarrow 0$ и $y \rightarrow 0$. Значения давления

p_{\min} в работе [8] рассчитывались по уравнениям кривых парообразования компонентов, приведенным в монографиях [9, 10].

Уравнения в форме (1), (2) пригодны для описания данных о фазовых равновесиях в бинарных смесях как при докритических температурах компонентов, так и в случае, когда температура смеси выше критической температуры низкокипящего компонента. Однако они не удовлетворяют автоматически второму предельному условию ($p \rightarrow p_{\max}$ при $x \rightarrow 1$ либо $y \rightarrow 1$). Увеличение веса значений p_{\max} при составлении уравнений с целью лучшего удовлетворения этому условию снижает точность аппроксимации остальных данных. К тому же во многих случаях давление низкокипящего компонента при данной температуре намного больше давления высококипящего компонента, поэтому разности $(p' - p_{\min})$ и $(p'' - p_{\min})$ при больших значениях x и y велики, что затрудняет их точную аппроксимацию.

В связи с изложенным целесообразно составлять уравнения для расчёта параметров фазового равновесия бинарной смеси при температурах ниже критических температур компонентов в форме:

$$p' = p'_A + \sum_{k=1}^m M'_k x^{jk} (1-x) T^{jk}; \quad (3)$$

$$p'' = p''_A + \sum_{k=1}^n M''_k y^{jk} (1-y) T^{jk}, \quad (4)$$

где p'_A и p''_A — значения давлений жидкости и пара, рассчитываемые как линейная комбинация давлений насыщения компонентов. Поскольку параметры рассматриваемых смесей далеки от идеально-газового состояния, то ожидать строгого выполнения закона аддитивности не приходится. Появляющиеся нелинейные невязки предлагается аппроксимировать вторым слагаемым правой части уравнений (3), (4), форма которого автоматически удовлетворяет предельным условиям.

Уравнения (3), (4) не только удовлетворяют обоим предельным условиям, но и обеспечивают меньшие разности $(p' - p'_A)$ и $(p'' - p''_A)$ при средних и больших значениях x и y по сравнению с соответствующими разностями $(p' - p_{\min})$ и $(p'' - p_{\min})$ в уравнениях (1), (2). Это способствует повышению точности аппроксимации экспериментальных данных о равновесном давлении жидкости и пара.

Проверка эффективности уравнений в форме (3), (4) выполнена по точным и взаимно согласующимся экспериментальным данным [1] для смесей азот-кислород, азот-аргон и кислород-аргон. Краткая характеристика этих данных приведена в табл. 1. Заметим, что данные для смесей N_2 -Аг и O_2 -Аг были использованы в [8] при составлении уравнений в форме (1), (2).

Коэффициенты M_k уравнений (3), (4), приведенные в нижней половине табл. 2, определены методом сингулярного разложения [11]. При расчёте величин p'_A и p''_A значения давления насыщения азота, кисло-

рода и аргона рассчитывались по уравнениям кривых парообразования, приведенным в [9,10]. Вес значений разностей $(p'-p'_A)$ и $(p''-p''_A)$ принимался равным $(1/p')^2$ и $(1/p'')^2$ соответственно для обеспечения одинаковой относительной погрешности аппроксимации данных о давлении. В верхней половине таблицы приведены коэффициенты N_k уравнений (1), (2), найденные тем же методом для смеси N_2-O_2 в настоящей работе, а для двух других смесей — в [8]. Все группы коэффициентов расположены по вертикали в соответствии с номерами уравнений.

Таблица 1. Характеристика экспериментальных данных [1], использованных при составлении уравнений для расчёта фазового равновесия жидкость-пар в указанных смесях

Смесь	Колич. точек	Интервал параметров			
		T, К	p, МПа	x	y
N_2-O_2	195	65-120	0,002-2,46	0,02-0,98	0,04-0,996
N_2-Ar	142	77-120	0,05-2,46	0,02-0,98	0,04-0,99
O_2-Ar	131	80-120	0,03-1,21	0,02-0,98	0,03-0,98

Таблица 2. Коэффициенты N'_k, N''_k, M'_k и M''_k уравнений (1)-(4) для расчёта параметров фазового равновесия в бинарных смесях основных компонентов воздуха

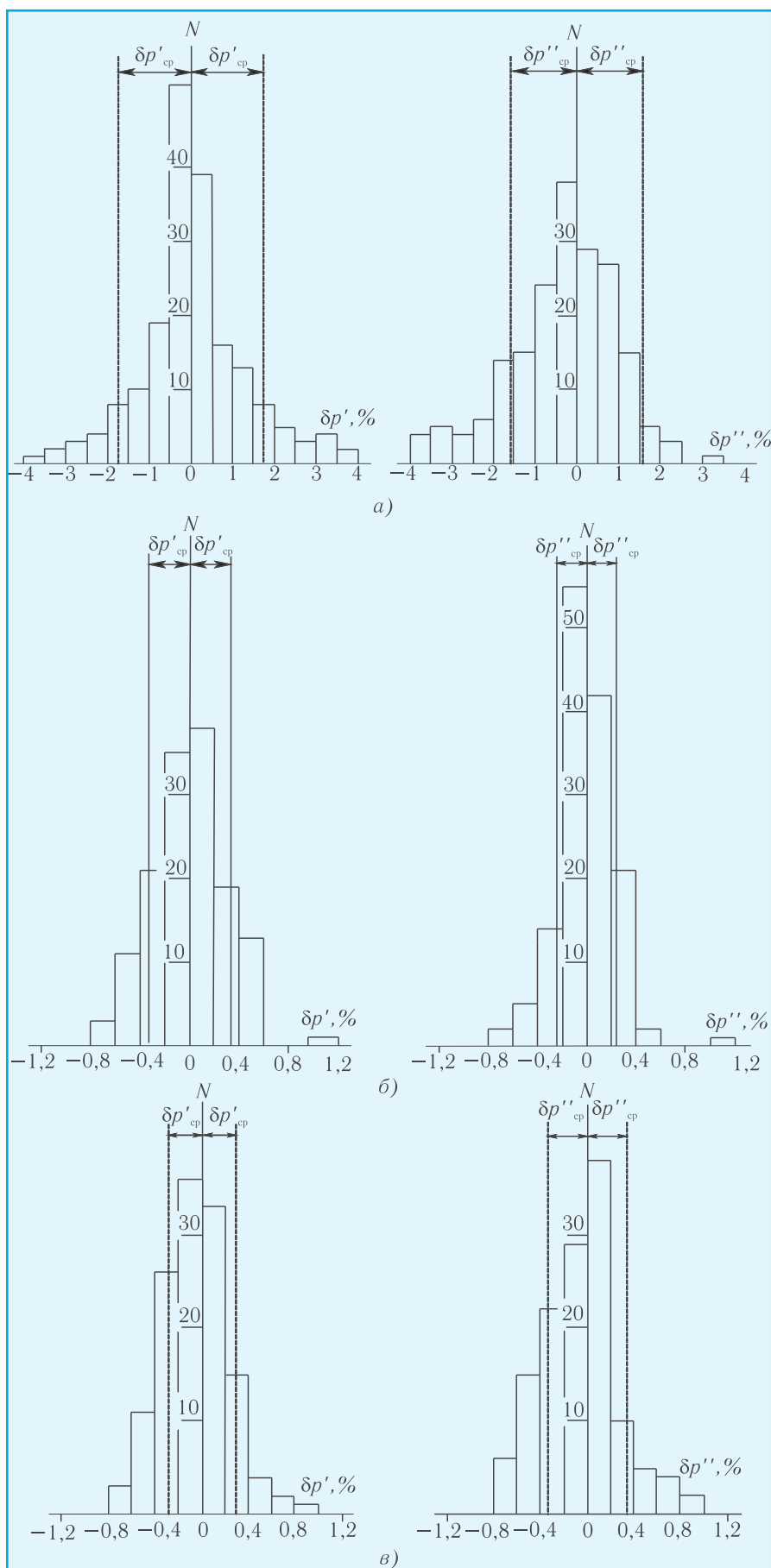
k	N_2-O_2			N_2-Ar			O_2-Ar		
	N'_k	i_k	j_k	N'_k	i_k	j_k	N'_k	i_k	j_k
1	$-3,8546 \cdot 10^1$	0,25	-1	$5,0615 \cdot 10^1$	0,5	-1	$8,6096 \cdot 10^1$	0,5	-1
2	$5,0266 \cdot 10^{-2}$	0,25	0	$-1,7968 \cdot 10^{-1}$	0,5	0	$-1,3838 \cdot 10^0$	0,5	0
3	$-3,6255 \cdot 10^{-3}$	0,25	1	$-1,7833 \cdot 10^{-3}$	0,5	1	$5,3629 \cdot 10^{-3}$	0,5	1
4	$2,6278 \cdot 10^2$	0,5	-1	$1,0644 \cdot 10^2$	1	-1	$3,8723 \cdot 10^{-1}$	1	0
5	$-6,3700 \cdot 10^{-1}$	0,5	0	$-2,2630 \cdot 10^{-1}$	2	0,5	$-1,6309 \cdot 10^{-3}$	2	1
6	$-2,7990 \cdot 10^{-1}$	1	0,5	$1,9123 \cdot 10^{-2}$	2	1			
7	$2,6041 \cdot 10^{-2}$	1	1						
k	N''_k	i_k	j_k	N''_k	i_k	j_k	N''_k	i_k	j_k
1	$-6,7034 \cdot 10^1$	1	-1	$6,7688 \cdot 10^1$	0,5	-1	$6,8045 \cdot 10^1$	0,5	-1
2	$6,3057 \cdot 10^0$	1	0	$-1,7664 \cdot 10^0$	0,5	0	$-1,1620 \cdot 10^0$	0,5	0
3	$-9,7253 \cdot 10^{-1}$	1	0,5	$-1,0512 \cdot 10^{-2}$	0,5	1	$4,1209 \cdot 10^{-3}$	0,5	1
4	$4,8462 \cdot 10^{-2}$	1	1	$6,6933 \cdot 10^1$	1	-1	$4,9057 \cdot 10^{-1}$	1	0
5	$1,2013 \cdot 10^2$	2	-1	$1,9309 \cdot 10^{-1}$	2	0,5	$-1,8164 \cdot 10^{-3}$	2	1
6	$-1,1172 \cdot 10^{-2}$	2	1	$-1,6763 \cdot 10^{-2}$	2	1			
7	$2,9526 \cdot 10^{-2}$	3	0,5						
k	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$-7,3165 \cdot 10^1$	1	-1,5	$1,1793 \cdot 10^{-4}$	1	1	$-1,5168 \cdot 10^0$	1	0
2	$9,1627 \cdot 10^0$	1	-1	$6,2753 \cdot 10^{-4}$	1	2	$5,2207 \cdot 10^{-2}$	1	1
3	$1,8756 \cdot 10^{-1}$	2	-0,5	$-2,1021 \cdot 10^{-5}$	1	3	$-6,0499 \cdot 10^{-4}$	1	2
4	$6,2452 \cdot 10^{-3}$	2	0	$2,3290 \cdot 10^{-7}$	1	4	$2,3836 \cdot 10^{-6}$	1	3
5	$-4,9835 \cdot 10^{-3}$	3	0,5	$-8,5114 \cdot 10^{-10}$	1	5			
k	M''_k	i_k	j_k	M''_k	i_k	j_k	M''_k	i_k	j_k
1	$-3,4642 \cdot 10^{-1}$	1	0	$-1,4145 \cdot 10^0$	1	0	$-1,6715 \cdot 10^0$	1	0
2	$8,6742 \cdot 10^{-3}$	1	1	$2,3865 \cdot 10^{-1}$	1	0,5	$5,7698 \cdot 10^{-2}$	1	1
3	$-8,5443 \cdot 10^{-7}$	1	3	$-1,2183 \cdot 10^{-4}$	1	2	$-6,6677 \cdot 10^{-4}$	1	2
4	$2,6267 \cdot 10^{-4}$	2	1	$1,4430 \cdot 10^{-1}$	2	0	$2,5756 \cdot 10^{-6}$	1	3
5	$1,9853 \cdot 10^{-3}$	3	1	$-2,6169 \cdot 10^{-3}$	2	1	$2,7945 \cdot 10^{-8}$	2	3
6	$-6,7911 \cdot 10^{-7}$	3	3						

Для оценки точности составленных уравнений выполнено подробное сравнение рассчитанных по ним значений давления насыщенных жидкости p' и пара p'' с данными, использованными при составлении уравнений. В табл. 3 представлены средние квадратические относительные отклонения $\delta p'$ и $\delta p''$ исходных данных от расчётных. В первой строке для каждой смеси приведены отклонения от данных, рассчитанных по уравнениям (3) и (4), а во второй строке — от данных, рассчитанных по (1) и (2). Из табл. 3 видно вполне удовлетворительное согласование опытных и расчётных данных и несколько более высокая точность уравнений (3), (4). Заметим, что уравнения в формах (1), (2) содержат по 5-7 коэффициентов, а соответствующие уравнения в формах (3), (4) — по 4-6 коэффициентов.

На рисунке представлены гистограммы отклонений опытных значений давления жидкости и пара [1] от рассчитанных по уравнениям фазового равновесия (3), (4) для трёх смесей. Распределение отклонений близко к нормальному с учётом того обстоятельства, что количество опытных данных в соответствующих массивах сравнительно невелико. На гистограммах

показаны средние квадратические отклонения исходных значений давления от расчётных для соответствующих массивов данных. Заметим, что для смеси азот-кислород на гистограммах не представлены 6 значений $\delta p'$ и 5 значений $\delta p''$, превышающие 4 %, а для смеси азот-аргон — одно значение $\delta p'$, превышающее 1,2 %. Однако средние квадратические отклонения рассчитаны с учётом этих значений.

Следует отметить, что в работе [12] предложено уравнение для расчёта равновесия жидкость-пар в бинарных смесях, также содержащее линейную комбинацию давлений насыщения компонентов, но включающее более сложную корректирующую функцию. Уравнение базируется на обобщённой модели для давления насыщенного пара неполярных веществ, которая содержит 13 эмпирических коэффициентов, найденных по данным для 42 веществ. В модели используются также параметры потенциала межмолеку-



Гистограммы отклонений опытных значений давления жидкости и пара [1] от рассчитанных по уравнениям (3) и (4) для смесей: а — азот-кислород; б — азот-аргон; в — кислород-аргон

лярного взаимодействия Леннард-Джонса ϵ/k и σ и фактор ацентричности ω для каждого вещества. Корректирующая функция представлена с помощью той же модели. Величины ϵ/k , σ и ω для смеси получают комбинированием этих данных для компонентов. Несмотря на обилие коэффициентов, уравнение [12] описывает опытные данные [13] для смеси N_2-O_2 (110 точек в интервале 75...125 К) со средним квадратическим отклонением по давлению 2,42 % (хотя давление этой смеси при 75 К в 4,4...6,1 раза выше, чем в нашем случае при 65 К).

Уравнения (3) и (4) позволяют рассчитывать любой параметр фазового равновесия (p , T , x либо y) при задании двух остальных. Это продемонстрировано в табл. 3 путём использования известных машинных методов математических вычислений [11]. Выполненные с помощью программы ZEROIN по данным, перечисленным в табл. 1, расчёты состава и температуры сосуществующих фаз показали хорошее согласование рассчитанных значений x , y , T' и T'' с опытными данными. Это подтверждают приведенные в табл. 3 в первой строке для каждой смеси средние квадратические абсолютные отклонения Δx , Δy , $\Delta T'$ и $\Delta T''$ опытных данных от расчётных. Из табл. 3 видно, что при расчёте по уравнениям (3), (4) эти отклонения меньше соответствующих отклонений для уравнений (1), (2), приведенных во вторых строках.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в настоящей работе форма уравнения для описания фазового равновесия жидкость-пар в бинарных смесях, базирующаяся на линейной комбинации данных о давлении насыщения компонентов с добавлением корректирующей функции, оказалась рациональной и эффективной.

Это показано на примере описания экспериментальных p, T, x - и p, T, y -данных для бинарных смесей азот-кислород при температурах 65...120 К, азот-аргон при 77...120 К и кислород-аргон при 80...120 К. Полученные уравнения описывают опытные значения давления жидкой фазы указанных смесей со средними квадратическими отклонениями 0,3...1,7 % и паровой фазы с отклонениями 0,2...1,6 %, т.е. с достаточной для инженерных расчётов точностью.

Таблица 3. Средние квадратические относительные и абсолютные отклонения $\delta p'$, $\delta p''$, Δx , Δy , $\Delta T'$ и $\Delta T''$ опытных значений давления, состава и температуры [1] от рассчитанных

Смесь	Колич. точек	$\delta p'$, %	$\delta p''$, %	Δx	Δy	$\Delta T'$, К	$\Delta T''$, К
N_2-O_2	195	1,72 2,11	1,56 1,84	0,0140 0,0147	0,0129 0,0132	0,168 0,236	0,155 0,169
N_2-Ar	142	0,33 0,84	0,24 0,79	0,0034 0,0091	0,0030 0,0082	0,098 0,103	0,041 0,095
O_2-Ar	131	0,29 0,38	0,33 0,49	0,0163 0,0169	0,0152 0,0190	0,033 0,044	0,035 0,064

Уравнения позволяют определять любой параметр фазового равновесия (p, T, x либо y) при заданных значениях двух остальных. Они вполне пригодны по форме и точности для оптимизационных расчетов с помощью ЭВМ процессов, протекающих в воздухо-разделительных установках, и для создания автоматизированных систем управления этими установками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наринский Г.Б. Равновесие жидкость-пар в системах кислород-азот, кислород-аргон и аргон-азот// Труды ВНИИКИМАШ. — М.: Машиностроение, 1967. — №11. — С. 3-45.
2. Наринский Г.Б. Ректификация воздуха. — М.: Машиностроение, 1978. — 248 с.
3. Фастовский В.Г., Ровинский А.Е., Петровский Ю.В. Инертные газы. — М.: Атомиздат, 1972. — 360 с.
4. Головкин Г. А. Криогенное производство инертных газов. — Л.: Машиностроение, 1983. — 416 с.
5. Справочник по физико-техническим основам криогеники// М.П. Малков, И.Б. Данилов, А.Г. Зельдович, А.Б. Фрадков. Под ред. М.П. Малкова. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 432 с.
6. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Криогенные технологии извлечения редких газов. — Одесса: ПО «Издательский центр», 2009. — 232 с.
7. Скрипка В.Г., Лобанова Н.Н. Экспериментальное исследование растворимости гелия и неона в жидких кислороде, азоте и аргоне// Труды ВНИИКРИОГЕНМАШ. — М.: Машиностроение, 1978. — № 13. — С. 90-103.
8. 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.
9. Вассерман А.А., Казавчинский Я.З., Рабинович В.А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. — М.: Наука, 1966. — 348 с.
10. 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-во стандартов, 1976. — 560 с.
11. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К. Машинные методы математических вычислений. — М.: Мир, 1980. — 280 с.
12. Mulero A., Larrey D., Cuadros F. A new correlation for VLE data: Application to binary mixtures containing nitrogen// Korean J.Chem. Eng. — 2006. — V. 23. — No. 4. — P. 650-657.
13. Dodge V.F., Dunbar A.K. An investigation of the coexisting liquid and vapor phases of solution of oxygen and nitrogen// J. Amer. Chem. Soc. — 1927. — V. 49. — P. 591-609.

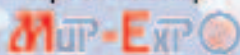


Одиннадцатая международная специализированная выставка

Криоген-Экспо

6-8 ноября 2012, Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР», пав. 5

Организатор:



Проводится при содействии:

- Международного института холода
- Международной академии холода
- Украинской ассоциации «УА-СИГМА»

Специальный раздел
«Промышленные газы»

- Производство газоперекачивающих компрессоров, криогенных насосов, вакуумных и вакуумоупорядочивающих систем
- Оборудование для криогенных технологий и криогенных систем
- Криогенные технологии и инновационные материалы
- Средства промышленной безопасности и охраны окружающей среды

ДЕПОВАЯ ПРОГРАММА

Для международной научно-практической конференции «Криогенные технологии и оборудование. Перспективы развития» приглашаем в рамках выставки 7 ноября 2012 года

КРИОГЕН-ЭКСПО НА РУССКОМ:
www.cryogen-expo.ru
CRYOGEN-EXPO IN ENGLISH:
www.cryogen-expo.com



Дирекция выставки: 115533, Москва, пр. Андропова, 22. Тел./факс: 8 499 618-05-65. 8 499 618-36-88
E-mail: info@cryogen-expo.ru | Сайт: www.cryogen-expo.ru