

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МОРСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГАЛКІН ВІТАЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 544.344.2;536.71

ДИСЕРТАЦІЯ
ФАЗОВА РІВНОВАГА РІДИНА-ПАРА В БІНАРНИХ СУМІШАХ КОМПОНЕНТІВ ПОВІТРЯ

05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика
Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 В.М. Галкін

Науковий керівник
Вассерман Олександр Анатолійович
доктор технічних наук, професор

Примірник дисертації ідентичний
за змістом з іншими примірниками.

Вчений секретар спеціалізованої
Вченої ради Д 41.088.03
д.т.н., професор



В.І. Мілованов

АНОТАЦІЯ

Галкін В.М. Фазова рівновага рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.14.06 «Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика». – Одеська національна академія харчових технологій, МОН України, Одеса, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вивченню та аналітичному опису фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря. В результаті роботи було запропоновано дві форми рівняння для розрахунку властивостей таких сумішей.

Всі дослідження в роботі суміші були розділені на три групи: основні компоненти повітря, що включають суміші з азотом та киснем; суміші інертних газів; суміші, що включають в якості одного з компонентів діоксид вуглецю або метан. Для цих сумішей виконано аналіз експериментальних даних про параметри фазової рівноваги рідина-пара та проведено їх розрахунок.

На підставі наявних експериментальних даних були складені рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара для 22 бінарних сумішей компонентів повітря у широкій області параметрів.

У вступі обгрунтовано вибір теми дисертаційної роботи, актуальність дослідження, сформульовано мету та задачі дослідження, показаний зв'язок з існуючими науковими темами, розглянуто наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів. Наведені дані про особистий внесок здобувача, апробацію роботи та публікації.

Зміст роботи розкривається в чотирьох основних розділах.

В першому розділі розглянуто використання сумішей та окремих компонентів повітря у різних областях промисловості, методи експериментального отримання даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах, а також методи для аналітичного опису фазової рівноваги. Дані про фазову рівновагу можуть бути використані у криогенній техніці для

процесів та установок розділення сумішей, а також при термодинамічних дослідженнях багатокомпонентних сумішей. Серед розглянутих експериментальних методів дослідження фазової рівноваги більшість даних була отримана циркуляційним методом та методом газової хроматографії. Були розглянуті основні методи, що використовуються для аналітичного опису фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах. Для опису дослідних даних використовують рівняння Соава, Пенга-Робінсона, Бенедикта-Вебба-Рубіна та Лі-Кеслера. Ці рівняння мають складний характер, саме тому в роботі були запропоновані нові спрощенні рівняння.

Другий розділ присвячений розробці форм рівнянь для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах та проведенню за їх допомогою розрахунку рівноваги у сумішах, що містять азот або кисень. В роботі запропоновано перехід від однокомпонентного $p(T)$ базису до розробки опорних бінарних кореляцій $p(T, x)$. Оптимізація кореляцій, що використовуються із ціллю їх спрощення – головна перевага роботи.

Оскільки залежність тиску бінарної суміші у стані фазової рівноваги від температури та складу має складний характер, а також залежить від значень температури суміші та критичних температур компонентів були запропоновані дві форми рівнянь, які описують дослідні дані з достатньою точністю. Дані рівняння відображають тиск рідини або пари як функцію температури та складу.

Перша запропонована форма рівняння дозволяє розрахувати фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах при температурі як нижче критичної температури низькокиплячого компонента, так і в тому випадку, коли вона перевищує її. Вказана форма задовольняє першій граничній умові, але не забезпечує автоматичне задовільнення другій граничній умові.

Друга запропонована форма рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах може використовуватись у випадку, коли температура суміші нижча за критичну температуру низькокиплячого компонента. При виконанні вказаної умови дана форма забезпечує підвищення точності аналітичного опису дослідних даних. Під час роботи запропонована

форма рівняння була удосконалена за рахунок введення поправок для виконання закону адитивності, що зробило її більш гнучкою.

Для розрахунку фазової рівноваги в бінарних сумішах по запропонованим формам рівнянь була розроблена програма, що передбачає оптимізацію числа коефіцієнтів та вибір з них найбільш значущих без значного зниження точності апроксимації. Для досліджених сумішей кількість коефіцієнтів складає від 2 до 6 в залежності від вибраної форми. Для 15 сумішей в яких температура суміші вище критичної температури низькокиплячого компонента та помітний різкий ріст тиску на ізотермах характерні більш високі відхилення при розрахунках та більша кількість коефіцієнтів.

В даному розділі розглянуто та проведені розрахунки 9 бінарних сумішей, що містять азот або кисень.

В третьому розділі проведено розробку рівняння та розрахунок фазової рівноваги рідина-пара в сумішах інертних газів, а саме для 7 бінарних сумішей.

Четвертий розділ включає в себе розробку рівняння та розрахунок фазової рівноваги в 7 бінарних сумішах, що містять діоксид вуглецю або метан.

В даних розділах проведено огляд наявних експериментальних даних по бінарним сумішам, що використовувались при розрахунках фазової рівноваги рідина-пара. Описана методика складання та вибір рівняння для розрахунку фазової рівноваги в бінарних сумішах компонентів повітря. Наведені коефіцієнти рівнянь для всіх розрахованих сумішей. Представленні гістограми відхилень дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих, а також графіки порівняння розрахованих значень тиску на ізотермах із дослідними. Порівняння запропонованих рівнянь із рівнянням Пенга-Робінсона показало меншу точність розрахованих рівнянь, що пов'язано із його простою формою та значно меншою кількістю початкових параметрів.

По складеним рівнянням також можна розрахувати методами ітерації будь-який параметр фазової рівноваги (*тиск, температура, склад*) при заданих двох інших. Розрахунки складу та температури співіснуючих фаз показали задовільну согласованість розрахованих значень з дослідними даними.

За допомогою першої форми рівняння було проведено опис експериментальних даних для 15 сумішей, в яких температура суміші більше критичної температури низькокиплячого компонента та характерний різкий ріст тиску на ізотермах в залежності від складу, в інтервалах параметрів: 66 – 121 К при тиску до 22 МПа для суміші азот-неон, 64 – 119 К при тиску до 21 МПа для суміші кисень-неон, 67 – 126 К при тиску до 22 МПа для суміші азот-гелій, 65 – 116 К при тиску до 22 МПа для суміші кисень-гелій, 90 – 130 К при тиску до 72 МПа для суміші гелій-аргон, 87 – 138 К при тиску до 102 МПа для суміші неон-аргон, 123 – 178 К при тиску до 88 МПа для суміші неон-криптон, 162 – 279 К при тиску до 152 МПа для суміші неон-ксенон, 161 – 269 К при тиску до 6,61 МПа для суміші криптон-ксенон, 87 – 138 К при тиску до 102 МПа для суміші неон-аргон, 220 – 298 К при тиску до 9,99 МПа для суміші діоксид вуглецю-азот, 223 – 283 К при тиску до 9,92 МПа для суміші діоксин вуглецю-кисень, 233 – 299 К при тиску до 9,99 МПа для суміші діоксин вуглецю-аргон, 220 – 290 К при тиску до 14,11 МПа для суміші діоксин вуглецю-гелій, 219 – 293 К при тиску до 8,52 МПа для суміші діоксин вуглецю-метан, 93 – 191 К при тиску до 26,21 МПа для суміші метан-гелій.

За допомогою другої форми рівняння було проведено розрахунок параметрів фазової рівноваги рідина-пара для 7 сумішей в яких температура нижче критичної температури низькокиплячого компонента, в інтервалах параметрів: 65 – 123 К при тиску до 2,46 МПа для суміші азот-кисень, 77 – 123 К при тиску до 2,46 МПа для суміші азот-аргон, 80 – 120 К при тиску до 1,21 МПа для суміші кисень-аргон, 100 – 125 К при тиску до 1,45 МПа для суміші азот-криптон, 90 – 148 К при тиску до 0,68 МПа для суміші кисень-криптон, 85 – 148 К при тиску до 4,40 МПа для суміші аргон-криптон, 90 – 126 К при тиску до 1,33 МПа для суміші метан-аргон.

Проведена оцінка точності апроксимації даних за допомогою зіставлення розрахованих та дослідних значень тиску рідини та пари. Для першої форми середні квадратичні відносні невизначеності складають від 3,6% до 5,0% , а для другої форми – 0,6-4,1%.

Практичне значення мають отримані у дисертації рівняння та таблиці основних параметрів фазової рівноваги рідина-пара для бінарних сумішей азот-кисень, азот-аргон, азот-криптон, кисень-аргон, кисень-криптон та аргон-криптон дозволяють одержувати надійні дані про будь-який параметр фазової рівноваги. Складені рівняння представлені вперше та їх можливо використовувати в подальшому для прогнозування та розрахунку фазової рівноваги рідина-пара для інших речовин та дослідження багатокомпонентних систем.

Ключові слова: азот, аргон, бінарні суміші, гелій, діоксид вуглецю, кисень, криптон, ксенон, метан, неон, рівновага, рідина-пара, рівняння.

ABSTRACT

Halkin V.N. Liquid-vapor phase equilibrium of binary mixtures of air components - Qualification thesis work as a manuscript.

Thesis research for sciences degree of candidate of technical sciences specialty 05.14.06 - Technical Thermophysics and Industrial Thermal Engineering. – Odessa National Academy of Food Technology, MES of Ukraine, Odessa, 2020.

Thesis research is devoted to the study and analytical description of the liquid - vapor phase equilibrium in binary mixtures of air components, the equation to calculate the properties of such mixtures.

All air component mixtures were divided into three groups: major air components including nitrogen and oxygen mixtures; mixtures of inert gases; mixtures comprising as a component carbon dioxide or methane. For these mixtures, the methods of obtaining experimental data of the liquid-vapor phase equilibrium parameters were reviewed.

On the basis of the available experimental data, forms and complex equation were developed to calculate the liquid-vapor phase equilibrium for 22 binary mixtures of air components over a wide range of parameters.

The introduction substantiates the choice of the topic of the dissertation, the relevance of the research, formulated the purpose and objectives of the research, shows the connection with existing scientific topics, considered the scientific novelty and practical value of the obtained results. The data on the personal contribution of the applicant, approbation of work and publications are given.

The content of the work is revealed in four main sections.

The first section discusses the use of mixtures and individual air components in various industries, methods for experimental acquisition of liquid-vapor phase equilibrium data in binary mixtures, and methods for analytical description of phase equilibrium. Phase equilibrium data can be used in cryogenic engineering for processes and plants for separation of mixtures, as well as for thermodynamic studies of

multicomponent mixtures. Among the experimental methods for the study of phase equilibrium, most of the data were obtained by circulating and gas chromatography. The basic methods used for analytical description of the liquid-vapor phase equilibrium in binary mixtures were considered. Soav, Peng-Robinson, Benedict-Webb-Rubin and Lee-Kessler equations are used to describe the experimental data. These equations are complex in nature, that is why new simplified equations have been proposed.

The second section is devoted to the development of equation forms for the calculation of the liquid-vapor phase equilibrium in binary mixtures and the equilibria carried out by them in the calculation of mixtures containing nitrogen or oxygen. The transition from one-component $p(T)$ basis to the development of reference binary correlations $p(T, x)$ is proposed. Optimizing the correlations used to simplify them is a major benefit of the job.

As the pressure dependence of the binary mixture in the phase equilibrium state on temperature and composition is complex, two forms of equations have been proposed to describe the experimental data with sufficient accuracy, depending on the values of the mixture temperature and the critical temperatures of the components. These equations reflect the pressure of the liquid or vapor as a function of temperature and composition.

The first proposed form of equation allows to calculate the phase equilibrium of liquid-vapor in binary mixtures at its temperature both below the critical temperatures of the components, and when it exceeds the critical temperature of one of the components. This form satisfies the first boundary condition, but does not automatically satisfy the second boundary condition.

The second form of equation for calculating the liquid-vapor phase equilibrium in binary mixtures can be used at a mixture temperature below the critical temperature of the components. In the given parameter range, this form improves the accuracy of the analytical description of the test data. During the study, this form of equation was improved by introducing amendments to comply with the law of additivity, which made it more flexible.

To calculate the phase equilibrium in binary mixtures according to the proposed equation forms, a program was developed that provides for the optimization of the number of coefficients and the selection of the most significant ones without significantly reducing the accuracy of the approximation. For the mixtures the number of coefficients ranges from 2 to 6, depending on the form selected. For 15 mixtures in which the temperature of the mixture is above the critical temperature of the low-boiling component and a noticeable sharp rise in pressure on the isotherms, higher deviations in the calculations and a greater number of coefficients are characteristic.

This section discusses and calculates 9 binary mixtures containing nitrogen or oxygen.

In the third section development of the form of the equation and the calculation of the phase equilibrium of the liquid-vapor equilibrium in mixtures of inert gases for 7 binary mixtures, are carried out.

The fourth section involves the development of the equation and the calculation of the phase equilibrium of the liquid vapor in 7 binary mixtures containing carbon dioxide or methane.

These sections provide an overview of the available experimental data on binary mixtures used in the liquid-vapor phase equilibrium calculations. The method of assembly and choice of equation for the calculation of the liquid-vapor phase equilibrium in binary mixtures of air components are described. The equation coefficients for all mixtures used are given. Presentation of histograms of deviations of experimental values of pressure of liquid and vapor from the calculated ones, as well as graphs of comparison of calculated values of pressure at isotherms with experimental ones. Comparison of the proposed equations with the Peng-Robinson equation showed less accuracy of the proposed equations, which is due to its simpler form and much less initial parameters.

By composite equations it is also possible to calculate by iteration methods any parameter of phase equilibrium (pressure, temperature, composition) at given two others. Calculations of the composition and temperature of the coexisting phases, which showed satisfactory consistency of the calculated values with the experimental data.

he first form of the equation described the experimental data for 15 mixtures in which the temperature of the mixture is greater than the critical temperature of the low-boiling component and is characterized by a sharp increase in pressure at the isotherms depending on the composition, in the range of parameters: 66 - 121 K at a pressure of up to 22 MPa for the mixture nitrogen-neon, 64 - 119 K at a pressure of up to 21 MPa for a mixture of oxygen-neon, 67 - 126 K at a pressure of up to 22 MPa for a mixture of nitrogen-helium, 65 - 116 K at a pressure of up to 22 MPa for a mixture of oxygen-helium, 90 - 130 K at a pressure up to 72 MPa for a mixture of helium-argon, 87 - 138 K at a pressure up to 102 MPa for the neon-argon mixture, 123 - 178 K at a pressure of up to 88 MPa for the neon-krypton mixture, 162 - 279 K at a pressure of up to 152 MPa for the neon-xenon mixture, 161 - 269 K at a pressure of up to 6.61 MPa for the krypton mixture xenon, 87 - 138 K at a pressure of up to 102 MPa for a mixture of neon-argon, 220 - 298 K at a pressure of up to 9.99 MPa for a mixture of carbon dioxide-nitrogen, 223 - 283 K at a pressure of up to 9.92 MPa for a mixture of dioxin carbon-oxygen, 233 - 299 K at a pressure of up to 9,99 MPa for a mixture of carbon dioxide-argon, 220 - 290 K at a pressure of 14,11 MPa for a mixture of carbon dioxide-helium, 219 - 293 K at a pressure of 8,52 MPa for a mixture of carbon dioxide- methane, 93 - 191 K at you ment to 26.21 MPa for a mixture of methane-helium.

Using the second form of the equation, the liquid-vapor phase equilibrium parameters were calculated for 7 mixtures in which the temperature was below the critical temperature of the low-boiling component, in the range of parameters: 65 - 123 K at a pressure of up to 2.46 MPa for the nitrogen-oxygen mixture, 77 - 123 K at a pressure of up to 2.46 MPa for a mixture of nitrogen-argon, 80 - 120 K at a pressure of up to 1.21 MPa for a mixture of oxygen-argon, 100 - 125 K at a pressure of up to 1.45 MPa for a mixture of nitrogen-krypton, 90 - 148 K at a pressure up to 0.68 MPa for a mixture of oxygen-krypton, 85 - 148 K at a pressure of up to 4.40 MPa for a mixture of argon-krypton, 90 - 126 K at a pressure at 1.33 Mpa for methane-argon.

The accuracy of data approximation was estimated by comparing the calculated and experimental values of liquid and vapor pressure. For the first form, the mean

square deviations for the 15 mixtures are from 3.6% to 5.0%, and for the second form for the 7 mixtures - 0.6-4.1%.

The equations obtained in the dissertation and the tables of the basic parameters of the phase equilibrium liquid-vapor for binary mixtures of nitrogen-oxygen, nitrogen-argon, nitrogen-krypton, oxygen-argon, oxygen-krypton and argon-krypton allow to obtain reliable data on any phase equilibrium parameter. The complex equations are presented for the first time and can be used in the future to predict and calculate the liquid-vapor phase equilibrium for other substances and to study multicomponent systems.

Key words: nitrogen, argon, binary mixtures, helium, carbon dioxide, oxygen, krypton, xenon, methane, neon, equilibrium, liquid-vapor, equation.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Вассерман А.А., Слынько А.Г., Галкин В.Н. Уравнения для расчёта равновесия жидкость-пар в бинарных смесях компонентов воздуха. // Технические газы. – 2012. – №6. – С. 59-63.

Особистий внесок: збір та аналіз експериментальних даних, виконання розрахунків.

2. Вассерман А.А., Слынько А.Г., Галкин В.Н. Описание равновесия жидкость-пар в бинарных смесях азота, аргона и кислорода // Технические газы. – 2013.–№ 5. – С. 57-62.

Особистий внесок: збір та аналіз експериментальних даних, розробка програми для розрахунків, виконання розрахунків.

3. Вассерман А.А., Галкин В.Н., Красиловская Д.А. Аналитическое описание равновесия жидкость–пар в бинарных смесях, содержащих редкие газы. //Технические газы. – 2014 – №6. – С.51–57.

Особистий внесок: збір та аналіз експериментальних даних, коригування програми для розрахунків, виконання розрахунків.

4. Вассерман А.А., Слынько А.Г., Галкин В.Н. Уравнения для описания фазового равновесия жидкость-пар в бинарных смесях. // Журнал физической химии. – 2014. – № 12 (88). – С. 1881-1884.

Vasserman A.A., Slyn'ko A.G., Galkin V.N. Equations for describing liquid-vapor phase equilibria in binary mixtures //Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – № 12 (88). – С. 2042-2045.

Особистий внесок: збір та аналіз експериментальних даних, коригування програми для розрахунків, виконання розрахунків.

5. Вассерман А.А., Галкин В.Н. Равновесие жидкость–пар в бинарных смесях диоксида углерода с основными компонентами воздуха. //Технические газы. – 2015. – № 2. – С. 50–55.

Особистий внесок: збір, обробка та аналіз експериментальних даних, виконання розрахунків.

6. Вассерман А.А., Галкин В.Н. Равновесие жидкость-пар в смесях неона с азотом либо кислородом. // Технические газы. – 2015. – №5. – С. 55–58.

Особистий внесок: збір та аналіз експериментальних даних, виконання розрахунків.

7. Галкин В.Н. Равновесие жидкость–пар в смесях неона с криптоном либо ксеноном. //Холодильная техника и технология. – 2016. – №6. – С. 17-20.

8. Vasserman A.A., Galkin V.N. Equations for calculation of liquid-vapor equilibrium in binary mixtures containing methane // Journal of physics: conference series – 2019. – № 1385.

Особистий внесок: збір та аналіз експериментальних даних, виконання розрахунків

Публікації апробаційного характеру:

1. Vasserman A.A., Abdulagatov I.M., Galkin V.N. Equations of liquid-vapor equilibrium in binary mixtures of krypton and air components // 19th symposium on thermophysical properties, США, Боулдер. – 2016. (*Особистий внесок: збір та аналіз даних, виконання розрахунків.*)

2. Вассерман А. А., Галкин В.Н. Уравнения для расчета равновесия жидкость-пар в бинарных смесях, содержащих метан // XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ. Тезисы докладов. – 2018. (*Особистий внесок: збір та аналіз даних, виконання розрахунків.*)

ЗМІСТ

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
1 ОГЛЯД МЕТОДІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРАХУНКУ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ РІДИНА-ПАРА У БІНАРНИХ СУМІШАХ.....	26
1.1 Значення компонентів повітря для техніки.....	26
1.2 Методики експериментального дослідження фазової рівноваги	30
1.3 Огляд методів розрахунку фазової рівноваги рідина-пара.....	37
1.4 Висновки.....	47
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА РОЗРАХУНОК ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ РІДИНА-ПАРА В БІНАРНИХ СУМІШАХ КОМПОНЕНТІВ ПОВІТРЯ.....	48
2.1 Огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря.....	48
2.2 Методика складання рівнянь для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара бінарних сумішей.....	56
2.3 Рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря.....	61
2.4 Висновки.....	72
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА РОЗРАХУНОК ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ РІДИНА-ПАРА В БІНАРНИХ СУМІШАХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ.....	74
3.1 Огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах інертних газів.....	74
3.2 Вибір форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги	80
3.3 Рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах інертних газів.....	82
3.4. Висновки.....	91

4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА РОЗРАХУНОК ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ РІДИНА-ПАРА В БІНАРНИХ СУМІШАХ ,ЩО МІСТЯТЬ ДІОКСИД ВУГЛЕЦЮ ТА МЕТАН.....	92
4.1 Огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах, що містять діоксин вуглецю та метан....	92
4.2 Вибір форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги	99
4.3 Рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах, що містять діоксин вуглецю та метан.....	100
4.4. Висновки.....	111
ВИСНОВКИ.....	112
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	115
ДОДАТКИ.....	124
Додаток А. Фазова рівновага рідина-пара в бінарних сумішах азот-кисень, азот-аргон, кисень-аргон, азот-криптон, кисень криптон, аргон-криптон.....	125
Додаток В. Акти про впровадження результатів дисертаційної роботи..	164

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

p	тиск суміші, МПа;
p_{\min}	тиск висококиплячого компонента, МПа;
p_a	значення тиску суміші, що розраховується як лінійна комбінація тисків насичення компонентів, МПа;
p_{s1}, p_{s2}	тиск насиченої пари висококиплячого та низькокиплячого компонентів, МПа;
T	абсолютна температура, К;
x, y	мольна доля компонента суміші в рідинній та паровій фазах;
M_k	коефіцієнти рівнянь;
k	індекси коефіцієнтів;
i, j, l	ступені при коефіцієнтах;

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Надійні дані про фазову рівновагу між рідиною та парою, а саме термодинамічні параметри: тиск, температура та склад рівноважних фаз рідини та пари необхідні для вирішення багатьох науково-технічних питань пов'язаних з використанням розчинів, дослідженням багатокомпонентних систем та процесів ректифікації.

Вивчення бінарних сумішей компонентів повітря та відповідних різномірних ефективних взаємодій їх молекул повинно забезпечити необхідний базис для більш складного прогнозу фазової рівноваги у потрійних та багатокомпонентних системах. В багатьох сферах промисловості процес отримання цільового продукту умовно розділяють на дві стадії: вилучення концентрату та його збагачення до чистої речовини, тому ще однією сферою застосування даних по таким сумішам є технологія отримання чистих речовин методом ректифікації та розрахунок таких процесів.

Розвиток сучасної технічної теплофізики полягає в певному перегляді парадигм рівноважної термодинамічної теорії, перш за все традиційного співвідношення між об'ємом необхідних експериментальних досліджень та обґрунтуванням оптимальних стратегій їх опису. Раніше заохочувався екстенсивний підхід вивчення властивостей речовини в області фазової рівноваги, що базувався на вимірюванні всього комплексу теплофізичних параметрів та їх емпіричної апроксимації, але в наш час такий метод потребує модифікації. Вона полягає в заміні розповсюджених багатоконстантних кореляцій на більш компактні термодинамічно-узгоджені та прості функції для опису та прогнозу в області фазової рівноваги та низьких температур.

Найбільш ефективним способом отримання даних завжди є експеримент, оскільки такий спосіб при правильних умовах надійно відображає результати. Деякі автори, що проводили дослідження фазової рівноваги у сумішах також проводили аналітичний опис отриманих даних, за допомогою існуючих на той час рівнянь, або використовуючи графічні методи. Для дослідження фазової рівноваги рідина-пара в основному використовують рівняння Редліха-Квонга, Пенга-

Робінсона, віріальні рівняння та інші. Такі рівняння базуються на рівнянні стану та при достатньо точному описі результатів експерименту більшість з них мають досить складний характер та містять значну кількість коефіцієнтів.

Завдяки розвитку комп'ютерної техніки відкриваються можливості як для розрахунку фазової рівноваги, так і прогнозування можливої поведінки таких сумішей для різних інтервалів параметрів на основі отриманих даних, тому складання рівнянь, а також розрахунок на їх основі таблиць основних параметрів фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах, є актуальними.

У дослідження фазової рівноваги рідина-пара внесли великий вклад:

Коган В. Б., Нарінський Г. Б., Скріпка В. Г., Фастовський В. Г., Бенедікт М. (Benedict, M.), Каладо Х. (Calado, J.), Джіллемпі Д. (Gillespie, D.), Кеслер М. Дж. (Kesler M. G.), Кідней А. Дж. (Kidnay, A.J.), Квонг Дж. Н. С. (Kwong, J. N. S.), Лі Б. Ю (Lee B. Y.), Пенг Д. Ю. (Peng, D. Y.), Праусніц Дж. М. (Prausnitz, J.M.), Редліх О. (Redlich, O.), Рубін Л. (Rubin, L.), Шоутен Дж. (Schouten J.), Сінор Дж. Е. (Sinor, J.E.), Слоан А. (Sloan, A.J.), Соаве Дж. (Soave, G.), Стрітт В. Б. (Streett, W. B.), Траппенієрс Н. Дж. (Trappeniєrs, N.J.), Уеэлес С. (Walas, S.), Уебб Дж. Б. (Webb, G.B.).

Накопичені експериментальні дані про фазову рівновагу дозволяють вирішити актуальну задачу їх аналітичного опису.

У дисертаційній роботі проведено розрахунок фазової рівноваги рідина-пара для 22 бінарних сумішей компонентів повітря. Усі дослідні суміші були поділені на 3 групи і для кожної з них було проведено огляд та аналіз експериментальних даних, розраховані основні параметри фазової рівноваги рідина-пара та проведено порівняння дослідних даних із розрахованим, що відображено у відповідних таблицях та рисунках.

Запропоновані дві форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря. Вибір форми рівняння для розрахунку визначається залежністю температури суміші від критичної температури низькокиплячого компоненту.

Так одна з форм використовується у випадку, коли температура суміші вище критичної температури низькокиплячого компоненту. За допомогою цієї форми були розраховані наступні суміші: азот-неон, кисень-неон, азот-гелій, кисень-гелій, гелій-аргон, неон-аргон, неон-криптон, неон-ксенон, криптон-ксенон, неон-аргон, діоксид вуглецю-азот, діоксид вуглецю-кисень, діоксид вуглецю-аргон, діоксид вуглецю-гелій, діоксид вуглецю-метан та гелій-метан. Її також можливо використовувати, коли температура суміші нижча за критичну температуру обох компонентів.

Друга форма рівняння використовувалась у випадку, коли температура суміші нижча за критичну температуру обох компонентів та спостерігається помірний ріст тиску на ізотермах. За її допомогою були розраховані такі бінарні суміші: азот-кисень, азот-аргон, кисень-аргон, азот-криптон, кисень-криптон, аргон-криптон та метан-аргон.

Для всіх розрахованих сумішей виконано зіставлення розрахованих та дослідних значень тиску рідини та пари. По складеним рівнянням можна розрахувати методами ітерації будь-який параметр фазової рівноваги (*тиск, температура, склад*) при заданих двох інших. Також були проведені розрахунки складу та температури співіснуючих фаз, що показали задовільну согласованість розрахованих значень з дослідними даними.

По даним Г.Б. Наринського для сумішей азот-кисень, азот-аргон та кисень-аргон було виконано зіставлення точності розрахунку фазової рівноваги рідина-пара за двома формами рівняння для визначення доцільності використання відповідної форми рівняння в залежності від температури суміші та критичної температури компонентів.

Для розрахунку фазової рівноваги по складеним рівнянням була розроблена програма у середовищі Matlab, що передбачає оптимізацію числа коефіцієнтів та вибір з них найбільш значущих без значного зниження точності апроксимації.

На основі розрахунів були складені таблиці в яких показана оцінка точності апроксимації даних, яку проводили за допомогою зіставлення розрахованих та дослідних значень тиску рідини та пари.

Складені таблиці основних параметрів фазової рівноваги рідина-пара бінарних сумішей азот-кисень, азот-аргон, азот-криптон, кисень-аргон, кисень-криптон та аргон-криптон

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно із Законом України «Про енергозбереження», затвердженим Постановою Верховної Ради України №74/94 01.07.1994 р., «Основних положень енергетичної стратегії України на період до 2030 р.», прийнятих Кабінетом Міністрів України 15.03.2006 р.; Законом Кабінету Міністрів України № 148 від 5.02.1997 р., що затвердив «Комплексну Державну Програму Енергозбереження».

Дисертація виконувалася у відповідності до плану науково-дослідних робіт кафедри «Суднові енергетичні установки та технічна експлуатація» Одеського національного морського університету на 2012 – 2019 рр. за розділом: «Рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах».

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційного дослідження є розрахунок та прогнозування фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря на підставі експериментальних даних за допомогою запропонованих форм рівнянь.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані та вирішені наступні головні задачі:

- проаналізовані методи отримання та аналітичного опису експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара;
- проведено аналіз стану експериментальних досліджень про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря;
- запропоновані форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара;

- на базі наявних експериментальних даних за допомогою запропонованих форм рівнянь складенні рівняння та проведений розрахунок параметрів фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря;

- складені таблиці значень тиску фаз в залежності від температури та складу.

Об'єкт дослідження: бінарні суміші компонентів повітря.

Предмет дослідження: фазова рівновага рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря.

Метод дослідження: математичний та аналітичний методи дослідження при складанні рівнянь, що описують дослідні дані про фазову рівновагу рідина-пара для 22 бінарних сумішей компонентів повітря з точністю, яка відповідає точності експерименту.

Наукова новизна одержаних результатів виражена у наступному:

- вперше на підставі дослідних даних про фазову рівновагу рідина-пара для 22-х бінарних сумішей компонентів повітря складені рівняння, які містять в своєму складі тиски насичення та описують ці дані з точністю, що відповідає точності експерименту, максимальні відхилення розрахованих за рівняннями даних не перевищують 5%;

- форму складених рівнянь для розрахунку параметрів фазової рівноваги рідина-пара у бінарних сумішах представлено вперше, а методику їх отримання можливо використовувати в подальшому при розрахунках фазової рівноваги як в бінарних сумішах інших компонентів так і при дослідженні багатокомпонентних систем, а також при розв'язанні задач, пов'язаних із процесами ректифікації.

Обґрунтованість і достовірність результатів виконаних у роботі досліджень забезпечується коректною постановкою завдань дослідження, підтвердженням адекватності математичної моделі із необхідним узгодженням розрахункових та експериментальних даних, використанням сучасних методів статистичної обробки дослідних даних, а також ретельним зіставленням розрахованих за запропонованими рівняннями параметрів із експериментальними.

Наукове значення мають наступні результати дослідження:

- рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах;

- одержані результати розрахунку параметрів фазової рівноваги рідина-пара у бінарних сумішах компонентів повітря у широкому інтервалі температур.

Практичне значення становлять наступні результати: рівняння для розрахунку параметрів фазової рівноваги рідина-пара для 22-х бінарних сумішей компонентів повітря; таблиці термодинамічних параметрів сумішей азот-кисень, азот-аргон, кисень-аргон, азот-криптон, аргон-криптон та кисень-криптон, які дозволяють одержувати надійні довідкові дані, що необхідні при дослідженнях багатокомпонентних сумішей та розрахунку процесів ректифікації.

Рівняння для розрахунку та таблиці фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря впроваджені в Національному університеті кораблебудування імені адмірала Макарова для виконання науково-дослідних та магістерських робіт та ВКФ «Кріопром» ТОВ для наукових досліджень та технічних розрахунків. Документи, що підтверджують впровадження результатів дослідження, наведені у додатку Б до дисертації.

Особисто здобувачем виконані. При виконанні дисертаційного дослідження використані ідеї та рекомендації наукового керівника професора О.А. Вассермана із проблеми складання рівнянь для фазової рівноваги рідина-пара у бінарних сумішах. Особисто здобувачем виконані збір та аналіз експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара для 22 бінарних сумішей компонентів повітря, складання рівнянь та розробка комп'ютерної програми для розрахунку параметрів фазової рівноваги сумішей, зіставлення розрахованих значень тиску, температури та складу співіснуючих фаз із дослідними даними та складання за допомогою отриманих рівнянь таблиць термодинамічних параметрів фазової рівноваги для шести сумішей.

Апробація результатів дисертації

Основні результати досліджень були представлені автором на семінарах та наукових конференціях: XIV міжнародному семінарі «Повышение эффективности и безопасности производств продуктов разделения воздуха» (30 вересня–4 жовтня

2013 р.); XV міжнародному семінарі «Повышение эффективности и безопасности производств продуктов разделения воздуха» (м. Мінськ, 30 вересня–3 жовтня 2014 р.); VI міжнародному семінарі «Повышение эффективности и экологической безопасности производства и использования диоксида углерода» (19–22 травня 2015 р.); XVI міжнародному семінарі «Повышение эффективности и безопасности производств продуктов разделения воздуха» (м. Балашиха, 28 вересня–02 жовтня 2015 р.); Nineteenth symposium on thermophysical properties (м. Боулдер, США 21–26 червня 2016 р.); XVII міжнародному семінарі «Повышение эффективности и безопасности производств продуктов разделения воздуха» (м. Кишинів, 06–09 вересня 2016 р.); VII міжнародному семінарі «Совершенствование производств аммиака, диоксида углерода и карбамида» (13–16 червня 2017 р.); XVIII міжнародному семінарі «Повышение эффективности и безопасности производств продуктов разделения воздуха» (19–22 вересня 2017 р.); XV Російській конференції (із міжнародною участю) по теплофізичним властивостям речовин (м. Москва, 15–19 жовтня 2018 р.).

А також у статтях у наукових журналах: Вассерман А.А., Галкин В.Н. Равновесие жидкость–пар в смесях гелия с основными компонентами воздуха. // Технические газы. – 2016. – №4. – С. 50-54. (*Особистий внесок: збір аналіз експериментальних даних, виконання розрахунків*); Вассерман А.А., Галкин В.Н. Равновесие жидкость–пар в смесях диоксида углерода с метаном и гелием. // Технические газы. – 2017. – №4. – С. 40-46. (*Особистий внесок: збір та аналіз експериментальних даних, виконання розрахунків*); Вассерман А.А., Галкин В.Н. Фазовое равновесие жидкость–пар в бинарных смесях основных компонентов воздуха между собой и с редкими газами. // Технические газы. – 2017. – №6. – С. 45-49. (*Особистий внесок: збір та аналіз експериментальних даних, виконання розрахунків*); Вассерман А.А., Галкин В.Н. Фазовое равновесие жидкость–пар в бинарных смесях редких газов между собой и метаном. // Технические газы. – 2018. – №1. – С. 37-43. (*Особистий внесок: збір та аналіз експериментальних даних, виконання розрахунків*); Галкин В.Н. Равновесие жидкость–пар в смеси гелий–неон. // Технические газы. – 2018. – №4. – С. 37-42.

Публікації. Основний зміст дисертації представлено у 8 публікаціях в наукових журналах, які відповідають вимогам ВАК України, 2 з яких у журналах, включених до наукометричної бази даних «SCOPUS».

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і двох додатків, у яких наведені таблиці фазової рівноваги рідина-пара для сумішей азот-кисень, азот-аргон, кисень-аргон, азот-криптон, аргон-криптон та кисень-криптон і акти про впровадження результатів роботи. Обсяг роботи 112 сторінок, включаючи 32 рисунки, 18 таблиць і 103 найменування джерел. Обсяг додатків – 41 сторінка.

Автор вдячний науковому керівнику і викладачам кафедри “Суднові енергетичні установки і технічна експлуатація” Одеського національного морського університету за увагу до даної роботи при її виконанні.

1. ОГЛЯД МЕТОДІВ ЕСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРАХУНКУ ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ РІДИНА-ПАРА У БІНАРНИХ СУМІШАХ

Дані про фазову рівновагу рідина-пара у бінарних сумішах компонентів повітря становлять інтерес для багатьох галузей науки і техніки, що в свою чергу підвищує вимоги до точності їх отримання. Точні дані про таку рівновагу можна отримати за допомогою різних методів експериментального характеру, а також проаналізувати їх за допомогою надійних математичних моделей.

1.1. Значення компонентів повітря для техніки

Дані про рівновагу між рідиною та парою у бінарних сумішах становлять основу для вирішення багатьох науково-технічних задач, які пов'язані із процесами розділення промислових сумішей. Якість цих процесів в значній мірі залежить від наявності рівноважних даних, а також їх надійності. Такі дані можуть бути використані також для розрахунку, розробки та перевірки рівнянь для паро-рідинної рівноваги і дослідження багатокомпонентних систем.

Чисті речовини, що утворюють газові суміші, переходять у стан рідини кожна при своїх умовах. Газові суміші переходять у двофазний стан при температурі нижче критичної температури висококиплячого компоненту, а розділення суміші на фази супроводжується перерозподілом концентрацій. В промисловості широко використовуються конденсаційні методи розділення у фазовому сепараторі, дефлегматорі або ректифікаційній колоні [1].

Дані про фазову рівновагу використовують для розрахунку технологічних процесів та проектування установок для розподілу рідких сумішей методами дистиляції та ректифікації [2, 3]. При простій дистиляції бінарного розчину, утворена при кипінні пара відразу видаляється в холодильник, де вона конденсується. Часткову конденсацію газів суміші можна здійснювати прямоточним або протитечієвим способами. При прямоточній конденсації охолоджена суміш рухається в тому

ж напрямку, що і виділяється конденсат. У всіх перетинах пара і конденсат знаходяться в стані рівноваги. В протитечійній конденсації охолоджувана суміш рухається у напрямку проти конденсату, що виділяється. В кріогенній техніці цей процес не отримав великого розповсюдження, оскільки з його допомогою неможливо отримати достатньо повного розподілу компонентів з виходом розділених продуктів.

Ректифікація є найефективнішим способом розділення повітря, вуглеводневих та газових сумішей [3]. Ректифікація - це процес, в якому безперервно здійснюється контакт двох фаз, а саме рідини та пари, що призводить до процесу тепло- і масообміну між ними. Для здійснення цього процесу використовуються колонні апарати, в яких пара і рідина рухаються протитоком. Внаслідок того, що ці фази мають різні температури та концентрації, в апараті відбувається зміна цих параметрів у напрямку встановлення між ними фізико-хімічної рівноваги. У апараті відбувається безперервне порушення рівноваги, за рахунок переносу мас речовини парою, що піднімається вгору паром, і рідиною, яка стікає вниз.

Важливою особливістю є створення в ректифікаційних апаратах із максимальною площею контакту фаз, оскільки основні процеси відбуваються саме тут. Процес масообміну здійснюється шляхом контрдифузії низькокиплячих компонентів з рідини в пару, а висококиплячих - навпаки. Рушійною силою дифузії є різниця концентрацій між фазами. Процес ректифікації може здійснюватися безперервно або періодично, хоча останній використовується рідше. Ефективність даного процесу також залежить від методу створення флегми, конструкції пристрою. Ректифікація проводиться в насадочних, плівкових і тарільчатих колонах. Насадочні колони використовуються в установках малої продуктивності, особливо ефективні при діаметрі менше 50 мм, а при великих розмірах важко одержувати чисті речовини, внаслідок нерівномірного змочування насадки. Плівкові не отримали особливого розповсюдження через відносну складність виготовлення. У більшості випадків використовують тарільчаті колони.

Такі установки та процеси, що проходять в них, дозволяють отримувати речовини, що входять до складу повітря. В склад повітря, окрім кисню і азоту, вхо-

дять інертні гази, які представляють велику цінність для різних галузей техніки [1]. Велику кількість чистих речовин отримують з сумішей, оскільки на даному етапі це самий легкий спосіб їх одержання.

Наприклад, криптон і ксенон, що входять в склад повітря, містяться в мінералах, а також утворюються при ядерних реакціях ділення. Однак ні мінерали, ні ядерні реакції не можуть розглядатися на даній стадії розвитку як джерела отримання цих речовин. Тому єдиним їх джерелом поки є повітря. В багатьох сферах промисловості процес отримання цільового продукту умовно розділяють на 2 стадії: вивільнення концентрату та його збагачення до чистої речовини. Той же неон і гелій отримують з неон-гелієвої суміші, шляхом її збагачення та очищення з подальшим розділенням на чисті компоненти [1].

В металургійній промисловості існує багато процесів, які включають в себе використання інертних середовищ високої чистоти [1], наприклад, отримання урану, плутонія, торія, лужноземельних і лужних металів. Також велика роль «рідких» газів у технології напівпровідникових матеріалів та отриманні деяких сортів нержавіючої сталі. Інертні гази застосовуються при вакуумній плавці сталі. В грубку подають контрольовану кількість інертного газу, який попереджає бурний вибух металу в період інтенсивного виділення окису вуглецю. Велика роль інертного середовища при вилученні та механічній обробці титану та його сплавів. Для видалення сторонніх газових включень, які знижують міцність деталей, використовують аргон. У передових технологіях лиття благородних металів при виробництві ювелірних виробів використовують легкий гелій і важкий аргон. Вони дозволяють позбавитися від усадочної та газової пористості.

Широко застосовується зварка в інертному середовищі. Дугова зварка в захисному середовищі виявилася ефективною для легких сплавів, багатьох марок високолегованих сталей і сплавів титану. Захисне середовище газу захищає шви від окислення, а також виключає утворення в них неоднорідності структури та шлаку. При такому зварюванні відпадає потреба в флюсах і електродних покриттях. Цей спосіб володіє широкими можливостями для застосування автоматичного та по-луавтоматичного обладнання.

Значна роль інертних газів обумовлена вимогами ядерної техніки. Наприклад, гелій необхідний на деяких стадіях отримання ядерного палива, а також при будівництві реакторів, зберігання тепловиділяючих елементів. Так само роль гелія істотна при визначенні нещільностей, які не можна визначити за допомогою галоїдних течешукачів. Рідкий гелій, неон і ксенон знайшли застосування в бульбашкових камерах для дослідження часток високих енергій.

Останні десятиріччя відзначаються інтенсивним розвитком кріогенної техніки [1]. Область низьких температур стала обов'язковим фактором технічного прогресу. Низькі температури в районі 4°K не можуть бути досягнуті без використання гелію. Для цього створюються спеціальні установки для зрідження гелію, а також потужні гелієво-рефрижераторні цикли. Робота таких установок вимагає наявності великої кількості чистого гелію без домішок у вигляді азоту, водню, кисню і вологи. У кріогенній техніці в якості робочих речовин використовують гелій і неон. Наприклад, той же неон є вибухобезпечною речовиною, що дозволяє проводити випробування обладнання і арматури при низьких температурах. Також ці речовини використовують в кріовакуумних насосах, робота яких заснована на заморожуванні домішок на охолодженій поверхні. Аргон використовують як робоче тіло дросельних охолоджувачів, що забезпечує досягнення температури, близько 90 K . Великої уваги заслуговує рідкий гелій не як робоче тіло, але і як об'єкт дослідження, оскільки він має незвичайні властивості, такі як надтекучість.

Неоно-гелієва суміш використовуються в якості робочої речовини в лазерній техніці. Суміші речовин, що входять до складу повітря, використовуються в ексімерних лазерах, у яких випромінювання створюється за рахунок збудження двоатомних молекул. Такі суміші застосовують при виробництві напівпровідників, а також в медицині.

Широке застосування знайшли компоненти повітря в світлотехніці: наповнення ламп інертними газами дозволяє підвищити робочу температуру нитки, при цьому не скоротивши термін використання. Зазвичай в лампах використовують суміш аргону і азоту [1], але більш ефективним є використання важких газів, таких як криптон і ксенон за рахунок того, що вони мають меншу теплопровідність і ве-

лику молекулярну масу можна збільшити термін служби лампи і її світлову віддачу. Суміші криптону і аргону знайшлося застосування в люмінесцентних джерелах світла, які є більш довговічними, а також їх спектр світла наближається до денного. Криптон і ксенон застосовуються в імпульсних джерелах світла і ультрафіолетових лампах. За рахунок додавання тих чи інших газів в газові лампи можна домогтися певних кольорових відтінків.

Аргон високої чистоти використовується при створенні напівпровідникових матеріалів, а неон і ксенон – при виробництві плазмових екранів. Застосування плазмових дисплеїв розширюється, і значна частина вироблених речовин йде на їх заповнення. Зображення в них формується за рахунок люмінофорів, які заповнені сумішшю неон-ксенон [1].

Для того, щоб поліпшити термічний супротив вікон і зменшити втрати тепла склопакети заповнюють газами з низькою теплопровідністю, такими як аргон або криптон. Склопакет з криптоном із потрійним склінням володіє такими ж теплоізоляційними властивостями що і цегляна стіна. Особливо це актуально для територій з холодним або гарячим кліматом [1].

В космічній техніці в якості твердого кріоагента для охолодження датчиків радіотелескопів використовують неон. Аргон і гелій застосовують як робоче тіло для зниження робочої температури плазми в МГД-генераторах з закритим циклом [1].

Як видно, компоненти повітря широко застосовуються в різних галузях людської діяльності. Їх отримання базується на даних про фазову рівновагу, оскільки більшість речовин виділяються із сумішей. Дані ж про таку рівновагу і рівняння для їх розрахунку та прогнозування поведінки можуть допомогти в процесах розділення сумішей та в термодинамічних дослідженнях.

1.2. Методи експериментального дослідження фазової рівноваги

Незважаючи на активний розвиток апріорних методів вивчення рівноваги рідина-пара, головним джерелом даних залишається експеримент. Експерименталь-

не визначення рівноваги полягає в відділенні рідини від пари, які знаходяться в рівновазі, та визначенні їх концентрацій. Побудова кривих фазової рівноваги здійснюється при постійному тиску або постійній температурі, а це означає, що при точних вимірюваннях ці характеристики повинні перебувати під повним контролем. Однак навіть при самих ретельних дослідженнях цих властивостей можуть виникати деякі похибки, що неминучі в будь-якому експерименті. Похибки можуть бути як випадковими, так і систематичними.

Незважаючи на десятиліття вивчення фазових рівноваг, досі не винайдено пристрій, який давав би повні термодинамічні дані для всіх систем. Сучасні установки дають досить точні дані для розрахунку фазових рівноваг, а методи прямого отримання цих даних можна розбити на наступні групи: метод дистиляції, статичний, циркуляційний, метод точки роси і кипіння, метод струменя (потoku) інертного газу (динамічний), газова хроматографія та ізопієстичний [4, 5, 6].

Дистиляційний метод є найстарішим методом отримання даних, але при цьому дуже простим. При ньому відганяється з рідкої суміші невелика проба пари. Похибки в цьому експерименті можуть виникати через конденсацію пари на холодних стінках колби. Щоб уникнути цього, необхідно запобігти втратам тепла від стінок колби в навколишнє середовище, для чого колбу можна помістити в термостат як зробили автори роботи [4]. Прилад складається з колби і конденсатора, що обертається на шліфі. Після завантаження суміші конденсатор приєднують до колби. Після встановлення рівноваги конденсатор повертається вниз, і відганяється потрібна кількість пари. Зараз цей метод використовується вкрай рідко.

Статичний метод полягає у визначенні тиску пари над розчином при постійній температурі. Перш ніж почати вимірювання необхідно з суміші видалити сторонні гази і повітря. Вимірювання тиску можна проводити за допомогою ртутного манометра, мембранного нуль-манометра або ртутного ізотеніскопа Сміта і Мензиса. Рівновага фаз суміші вміщеній в закритий циліндр, що розташований в термостаті, досягається за рахунок обертання цього циліндра або його струсу. Незважаючи на простоту цього методу, труднощі виникають при добуванні зразків для аналізу, особливо при низькому тиску. Даний метод підходить для систем в

яких рівновага встановлюється повільно. Досліджувані розчини заливають в колби, які прикріплені за допомогою шліфів до вимірювальної апаратури. Із системи відкачують повітря за допомогою форвакуумних і сорбційних насосів. Для видалення розчинених газів розчин заморожують за допомогою спеціальної суміші. Встановлення рівноваги між рідиною і паром досягають за допомогою перемішування магнітною мішалкою. Похибка при визначенні тиску становить $\pm 0,05\%$.

Така установка працює наступним чином: досліджувані розчини заливають в колби з порожніми двоходовими клапанами; повітря з системи відкачують, відкривши клапани, при цьому двоходові клапани знаходяться в закритому положенні; розрідження в системі контролюється за допомогою вакуумметра. За допомогою манометра вимірюється абсолютний або диференціальний тиск[5].

Найчастіше використовують циркуляційний метод, тому більшість експериментальних даних були отримані саме за допомогою нього. Він застосовується в області низьких і середніх тисків. Даний метод реалізується в приладах одноразового випаровування. Існує велика кількість модифікацій установок такого типу, але всі вони працюють за загальним принципом. Принцип їх роботи полягає у тому, що пари киплячої в перегінному кубі суміші надходять в конденсатор, а потім сконденсована рідина направляється в приймач, після чого по переливній трубці назад у куб. Так триває до тих пір, доки не встановиться стаціонарний стан складів в посудинах, лише після цього забирають проби. Циркуляційний прилад повинен забезпечувати добре перемішування рідини в кубі і досить повний контакт рівноважної рідини та пари, для чого використовують насос Коттреля або барботування пари через рівноважну рідину. Основною перевагою таких пристроїв є можливість відбору будь-якої кількості проб. Найбільш відомі прилади Отмера, Бушмакина і Джілепсі [5]. Перші прилади з циркуляцією парової фази були запропоновані Ямагугі і Самешімой, але перший функціонуючий прилад був розроблений Отмером в 1928 році.

Для підведення тепла до перегінного кубу Отмер застосовував газовий палиник, внутрішній або зовнішній електричний нагрівач. Намагаючись поліпшити прилад, його творець запропонував дві видозмінені конструкції. Шляхом укорочу-

чення і звуження горловини куба були зменшені витрати тепла і можливість часткової конденсації. Головне ускладнення з яким доводиться стикатися при роботі зі скляними приладами - нерівномірність кипіння розчину, яка супроводжується поштовхами внаслідок самовипаровування перегрітої рідини, що обумовлено відсутністю центрів пароутворення на гладкій поверхні. Щоб вирішити цю проблему в куб поміщають шматочки пористої кераміки, запаяні в капілярні трубки, або напаяють товчене скло на поверхню кип'ятильника.

Приклад найпоширенішого приладу Отмера наведено в джерелі [8]. Прилад складається з перегінного куба, виконаного у вигляді колби, до якого припаяна перегородка з трубкою, що розташована по осі приладу. Досліджувана суміш заливається в колбу, після чого доводиться до кипіння за допомогою нагрівача. Далі пара через трубку, в якій розташовується термометр, надходить до конденсатору, після якого конденсат стікає через лічильник крапель по трубці в приймач конденсату. В приймачі розташований отвір призначений для вирівнювання тиску. По переливній трубці конденсат повертається в перегінний куб. Проби з приладу відбирають через спеціальні крани. Щоб уникнути труднощів при роботі необхідно дотримуватися відповідних розмірів вказаних розробниками.

У приладі Бушмакіна покладена та ж ідея, що і в прилад Отмера. Відрізняються вони тим, що термостатування в ньому проводиться рухомих потоком пари. Практика показує, що при правильній роботі з приладом Бушмакіна отримують надійні дані про рівновагу. Даний прилад складається з циліндричної посудини, усередині якої розташовується перевернутий дзвін, припаяний до стінки приладу за допомогою стерженька [9]. Суміш в прилад заливається з розрахунком занурення нижньої кромки дзвона в рідину. При кипінні пар надходить у верхню частину, звідки частина через трубку з краном надходить в зворотний конденсатор. Після цього конденсат зливається в приймач конденсату, звідки по переливній трубці повертається в куб. Інша частина пари по трубці з краном направляється в зворотний конденсатор, звідки стікає в лічильник крапель і по трубці повертається в куб. Кип'ятіння рідини проводиться за допомогою нагрівача. Проби пари

і рідини відбирають через спеціальні крани. Більш детально прилади та їх модифікації розглянуті в монографії Хала [4].

Ще один прилад циркуляційного типу був запропонований Джілеспі [10], який на відміну від Отмера і Бушмакіна використовував невеликий паровий простір і застосовував трубу Коттреля для вимірювання температури кипіння суміші [11]. Прилад складається з колби, яка повністю заповнюється рідиною. Рідина доводиться до кипіння електронагрівачем, розташованим під колбою, після чого парорідинна суміш по трубці надходить в кишеню для термометра, що знаходиться в головці приладу, яка служить для поділу парової і рідкої фаз. З кишені рідина по трубці стікає в приймач конденсату, з якого по трубці через лічильник крапель повертається в колбу. Для вирівнювання тиску в приймачі з тиском в системі він з'єднаний із зворотним холодильником. Верхня частина трубки представляє воронку по якій з кільцевого каналу пара надходить в холодильник, а звідти потрапляє в приймач. По переливній трубці конденсат повертається в колбу через лічильник. Проби для аналізу беруться з колби.

Ще одним методом отримання даних про фазову рівновагу є метод точок роси і кипіння. Перевагою даного методу є те, що немає потреби у відборі проб і достатньо невеликої кількості речовини. Періодично фіксуючи значення тиску і об'єму, будують криву $P - V$ і за допомогою цієї діаграми отримують дані. Прилад для експерименту представляє рівноважну бомбу, занурену в термостат. У ній стискають досліджувану суміш, і фіксують значення тиску, при якому починається і закінчується процес конденсації [4].

Принцип дії приладу полягає в тому, що з ртутного резервуара переводять ртуть в градуйований циліндр до незначного перевищення нею крана, який після цього перекривають. Досліджувану рідину додають в прилад через горловину. Потім, обережно відкриваючи кран, впускають рідину в звужуючу частину. Рівень ртуті в циліндрі знижують, поєднуючи прилад за допомогою кранів з вакуумною установкою, і дають рідині випаруватися. Після чого пару конденсують підняттям рівня ртуті. За допомогою крану повітря із системи видаляють, що особ-

ливо важливо при вимірюванні точки кипіння. Об'єм і тиск фіксують періодично при зниженні рівня ртуті в циліндрі.

Метод струменя інертного газу або динамічний метод полягає в насиченні інертного газу парами досліджуваних речовин. Цей метод був застосований Тамманом ще в 1888 році [6]. Для отримання більш точних даних необхідно знати обсяг газу, який пройшов, що досягається зважуванням води, яка витекла з аспіраторів. Цей метод зручний для отримання даних про фазову рівновагу при постійній температурі, оскільки в результаті дослідження визначається склад пари і загальний тиск. Недоліками є велика витрата речовин, тривалий час проведення дослідження при низьких температурах, а також п при значенні прилад дає значну похибку при тиску вище 100 мм.рт.ст. Установка, яка працює за цим методом, складається з аспілятора при відкритті клапана з якого витікає вода [5]. За рахунок цього в системі створюється розрідження, внаслідок чого в сатуратор надходить повітря. У сатураторі повітря насичується парами досліджуваного середовища і далі по трубці з обігрівачем надходить в поглинальну систему. Потім пари досліджуваних розчинів поглинаються. Знаючи їх масу і об'єм повітря, що пройшло через систему, можна розрахувати тиск пари над розчином, а також парціальний тиск його компонентів.

Ізопієстичний метод дозволяє визначити тиск пари [5, 6]. Його застосовують для систем, які утворені летючим розчинником і нелетючими розчиненими речовинами. Принцип дії полягає в тому, що в ізольовану систему поміщають досліджуваний розчин і стандартний, для якого відома залежність тиск-склад. Після чого розчинник починає «переганятися» з розчину з великим тиском до тих пір, поки не встановиться рівновага в системі. Для прискорення досягнення рівноваги відкачують повітря. Установки, призначені для даного методу дослідження, складаються з трьох основних частин: термостата, вакуумної установки і вакуум-ексикатора з бюксами. Для перемішування розчинів в бюксах і додаткового перемішування води в термостаті він забезпечений приводним механізмом, який розгойдує ексикатори. Вакуумна установка використовується з ексикатором, в якому необхідно підтримувати вакуум протягом усього періоду встановлення рівноваги.

Для прискорення встановлення рівноваги вихідні концентрації досліджуваних і стандартних речовин підбирають близькими до очікуваних ізопієстичних. Після встановлення рівноваги бюкси зважують, а потім розраховують рівноважні концентрації розчинів.

У 60-х роках ХХ століття почався новий етап у розвитку методів дослідження рівноваги рідина-пара, коли був застосований метод газової хроматографії. Цей метод виявився ефективним і універсальним. Серед хроматографічних методів можна виділити динамічний метод газорідинної хроматографії і статичний метод аналізу рівноважної пари. Залежно від відбору проби пари можливі різні варіанти статичного методу. У порівнянні з іншими методами хроматографія дозволяє скоротити витрату речовин, а також час проведення експерименту. Використання газової хроматографії внесло конструкційні зміни в раніше використані прилади, а також посприяло розробці нових методів дослідження.

Приклад приладу даного типу наведено в джерелі [12]. Цей прилад для дослідження рівноваги використовували Коган і Комарова. Прилад представляє собою посудину, що впаяна в сорочку. Розчин заливається через штуцер, а пробу для аналізу беруть через пробку. Проби відбираються за допомогою шприца, який нагрівають перед дослідом, а також теплоізолюють азбестом, щоб уникнути часткової конденсації розчину. Також пристрій має мішалку та кран для виключення можливості попадання вологи на пробку. Прилад забезпечений боковим відводом із змійовиком і краном, який виключає нерівноважне випаровування рідини при відборі пари.

Також є друга конструкція приладу, що працює за цим методом, запропонована Віхтерле і Халом [13]. У даній конструкції виключена необхідність забору проб шприцем. Прилад складається з конічної колби з краном та поглибленням. Колба і кран впаяні в сорочку, в якій є кишеня для термометра. Через сорочку безперервно циркулює рідина з термостату. Даний прилад за допомогою трубок приєднаний до хроматографу. Для того, щоб уникнути спотворення результатів за рахунок часткової конденсації пари, ділянку трубки, по якій газ-носії повертається в хроматограф, прогрівають за допомогою електричної спіралі.

Різноманітність методів експериментального визначення фазової рівноваги рідина-пара свідчить про складність та актуальність дослідження фазової рівноваги для науки та техніки. Більшість експериментальних даних, що були використані при розрахунках отримані циркуляційним та газохроматографічним методами.

1.3. Огляд методів розрахунку фазової рівноваги рідина-пара

Методи розрахунку фазової рівноваги рідина-пара пройшли довгий шлях від графічних до аналітичних, що використовують результати сучасних теорій розчинів. У даній області можна виділити безліч завдань, але найголовніша з них – створення теоретично обґрунтованих моделей, здатних з достатньою точністю описувати властивості рівноважних фаз. Рівновага фаз настає при достатньому часі і розвиненій поверхні контакту рідкої і парової фази кількох речовин, оскільки між ними відбувається тепло- і масообмін. У стані рівноваги система має певні параметри: температуру, тиск і склад. При зміні одного з цих параметрів рівновага порушується, в результаті чого виникає рушійна сила, яка призводить систему до рівноваги. Будь-які зміни в системі супроводжуються змінами її енергетичного стану, які полягають в переході енергії від системи до зовнішнього середовища або навпаки, а якщо вона ізольована від середовища, тобто зміни відбуваються всередині неї.

Для характеристики стану системи використовуються термодинамічні функції, такі як внутрішня енергія, ентропія, вільна енергія, ізобарний потенціал. Різні функції виражають енергетичний стан системи в залежності від параметрів стану. Оскільки при розгляді умов рівноваги рідина-пара змінними стану є температура T , тиск p і склад фаз x (для рідини) або y (для пари), то в якості енергетичної функції краще скористатися ізобарним потенціалом, який ввів Гіббс [6, 14].

Гіббсом було показано, що достатньою умовою рівноваги в ізольованій системі є рівність нулю диференціала внутрішньої енергії $dU = 0$ при $s = \text{const}$ і $v = \text{const}$, або ізобарного-ізотермічного потенціалу $dZ = 0$ при $T = \text{const}$ і $p = \text{const}$. Фізичний сенс полягає в тому, що при наближенні до рівноваги ізобарний потенціал

і внутрішня енергія наближаються до мінімального значення, і досягають його в стані рівноваги.

Для двофазної системи узагальнене рівняння першого і другого закону термодинаміки, з урахуванням прийому в якості змінних числа молей, тиску і температури, можна записати у вигляді:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i, \quad (1.1)$$

де $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,N_{k \neq i}}$ – хімічний потенціал компонента, N_i – число молей компонента, n – число компонентів.

Хімічний потенціал виражає зміну ізобарного потенціалу віднесеного до 1 молю, за рахунок зміни кількості досліджуваного компонента при постійному тиску, температурі і кількості інших компонентів. Рівняння (1.1) може бути застосовано як для рідкої фази (позначається одним штрихом), так і для парової (позначається двома штрихами). Приймаючи до уваги, що ізобарний потенціал системи дорівнює сумі ізобарних потенціалів фаз, можна записати:

$$dG = dG' + dG'' = \mu_1' dN_1' + \mu_2' dN_2' + \dots + \mu_n' dN_n' + \mu_1'' dN_1'' + \mu_2'' dN_2'' + \dots + \mu_n'' dN_n'' = 0 \quad (1.2)$$

Оскільки кількість кожного компонента в системі постійна:

$$dN_i' + dN_i'' = 0 \quad (1.3)$$

Необхідною умовою рівноваги є рівність хімічних потенціалів фаз для кожного компонента $\mu_i' = \mu_i''$. Це вказує на те, що хімічний потенціал є рушійною силою для передачі маси між фазами, і рівновага досягається, коли різниця потенціалів для кожного компонента наближається до нуля. Рівняння (1.1) і рівність хімічних потенціалів повністю визначають умови термодинамічної рівноваги.

Рівновагу досить часто оцінюють за допомогою коефіцієнтів фугітивності (летючості) і активності. До поняття фугітивності можна прийти шляхом аналізу зміни енергії Гіббса:

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.4)$$

Для ідеального газу при постійній температурі:

$$dG = VdP = RTd \ln P \quad (1.5)$$

Подібне співвідношення можна поширити на суміші, ввівши поняття фугітивності f і парціальна фугітивність f_i , які при $T = \text{const}$ визначаються з наступних рівнянь:

$$dG = VdP = RTd \ln f \quad (1.6)$$

$$d\bar{G}_i = \bar{V}_i dP = RTd \ln \hat{f}_i \quad (1.7)$$

При малих величинах фугітивність та парціальна фугітивність наближаються до тиску і парціального тиску, що видно з наведеної нижче умови:

$$\lim_{p \rightarrow 0} f / p = \lim_{p \rightarrow 0} \phi = 1 \quad (1.8)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i / x_i p = \lim_{p \rightarrow 0} \hat{\phi}_i = 1 \quad (1.9)$$

де $\phi = f/P$ і $\phi_i = f_i/x_i \cdot P$ – коефіцієнти фугітивності та парціальної фугітивності.

За допомогою рівняння (1.7) визначають парціальну фугітивність певного компонента суміші при постійній температурі. Знаючи парціальні фугітивності і коефіцієнти фугітивності суміші, можна знайти ці параметри для окремих компонентів системи:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{y_i} = \left(\frac{\partial n \ln f}{\partial n_i} \right)_{TP n_{j \neq i}} \quad (1.10)$$

$$\ln \hat{\phi} = \left(\frac{\partial n \ln \phi}{\partial n_i} \right)_{TP n_{j \neq i}} \quad (1.11)$$

Для деяких рівнянь стану зручніше визначити ці параметри спочатку для суміші, а потім вже для кожного компонента за наведеними вище виразами.

При проведенні досліджень зручно користуватися стандартними (еталонними) станами. Ці стани позначаються надрядковим індексом 0. Ввівши поняття стандартного стану для енергії Гіббса, отримаємо для компонента суміші:

$$\bar{G}_i = G_i^0 + RT \ln(\hat{f}_i / f_i^0) = G_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.12)$$

де a_i – відносна фугітивність, або активність. Коефіцієнт активності має вигляд:

$$\gamma_i = \hat{f}_i / x_i f_i^0 \quad (1.13)$$

Цей коефіцієнт визначається в основному за даними фазової рівноваги між рідиною і парою, або рідиною і рідиною. Для визначення активності застосовуються різні методики, в яких використовують результати вимірювання осмотичного тиску, зниження точки замерзання, підвищення точки кипіння, зниження тиску пари. Коефіцієнти активності можна розрахувати, використовуючи рівняння стану як для рідкої, так і парової фаз. Через властивості рідкої фази його можна виразити за допомогою універсального рівняння стану:

$$\gamma_i = \frac{\hat{\phi}_i^{(L)} p}{\phi_i^{sat} p_i^{sat} (pF)_i} \quad (1.14)$$

Якщо ж суміш складається з речовин, які не можна представити через рівняння стану для різних фаз, то їх потрібно знаходити за результатами вимірювання даної рівноваги.

Найбільш відомим рівнянням стану є рівняння Ван-дер-Ваальса, запропоноване їм в 1873 році в дисертації «Про безперервність газоподібних і рідких станів» [15], яке має вигляд:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT \quad (1.15)$$

де a , b – параметри, що враховують дію сил тяжіння та відштовхування.

Практична цінність рівнянь стану зростає, якщо їх можна застосувати до сумішей, при цьому їх параметри виражаються через склад і параметри чистих компонентів. Лоренц і Бертло [16] запропонували такі правила адитивності параметрів рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$\sqrt{a} = \sum y_i \sqrt{a_i} \quad (1.16)$$

$$b = \sum y_i b_i \quad (1.17)$$

де y – склад компоненту.

Оцінювати параметри суміші можна також на підставі критичних властивостей по тим же рівнянням, що використовувалися для чистих речовин. Але критичні властивості речовин рідко можна визначити експериментальним шляхом, то-

му існує методика введення псевдокритичних властивостей. Найпростіші з них середньозважені суми мольних часток властивостей компонентів:

$$P_{pc} = \sum y_i P_{ci} \quad T_{pc} = \sum y_i T_{ci} \quad V_{pc} = \sum y_i V_{ci} \quad (1.18)$$

Однак комбінування параметрів речовин, що складають суміш для рівнянь стану більш доцільно, ніж використання псевдокритичних властивостей.

Принцип відповідних станів був вперше сформульований Ван-дер-Ваальсом, коли він записав рівняння стану через приведені властивості:

$$(P_r + 3/V_r^2)(3V_r - 1) = 8T_r \quad (1.19)$$

Згідно з цим принципом речовини, які мають однаковий приведений тиск і температуру мають однаковий приведений об'єм. Приведені рівняння можна також записати і для інших двопараметричних рівнянь стану.

Принцип відповідних станів можна використовувати для сумішей в тій же мірі, що і для чистих речовин, з урахуванням ряду обмежень. Для сумішей можна виразити псевдокритичні властивості через склад і критичні властивості компонентів. При визначенні псевдокритичних властивостей використовують правила комбінування, які можна записати у вигляді:

$$V_{pc} = \sum y_i V_{ci} \quad \frac{T_{pc}}{\sqrt{P_{pc}}} = \sum y_i \left(\frac{T_{ci}}{\sqrt{P_{ci}}} \right) \quad \frac{T_{pc}}{P_{pc}} = \sum y_i \left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right) \quad (1.20)$$

Міра узгодженості псевдокритичних властивостей була введена Праузніцем і Гуном [17]:

$$P_{pc} = z_{pc} \frac{RT_{pc}}{V_{pc}} \quad (1.21)$$

На даний час існує ряд правил розрахунку псевдокритичних властивостей, багато з яких перевершують описане вище правило, але при цьому є більш складними. Ці правила служать для визначення будь-якої властивості суміші за допомогою її складу і властивостей чистого компонента. Більшість правил мають емпіричний характер, а розрахунок якої-небудь властивості може бути поліпшений за рахунок обмеження числа експериментальних даних для бінарних сумішей, оскільки вирішальний вплив на характеристики надає бінарна взаємодія, яка буде

розглянута нижче. Теоретичні основи розроблені для правил, які можуть бути застосовані для коефіцієнтів віріальних рівнянь. Другий віріальний коефіцієнт має вигляд:

$$B = \sum \sum y_i y_j B_{ij} \quad (1.22)$$

Найбільш прості правила комбінування використовуються для рівняння стану Ван-дер-Ваальса, і згадувалися вище (1.16) і (1.17). У кубічних рівняннях, таких як рівняння Редліха-Квонга, вводять параметр перехресної взаємодії a_{ij} , крім того можна ввести параметр бінарної взаємодії k_{ij} :

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (1.23)$$

Основи комбінування для рівняння Ван-дер-Ваальса впливають з теоретичних основ для других віріальних коефіцієнтів. Тому правила комбінування можна записати наступним чином:

$$a = \sum \sum y_i y_j a_{ij} \quad (1.24)$$

$$b = \sum \sum y_i y_j b_{ij} \quad (1.25)$$

Однак експериментальним шляхом було встановлено, що рівняння (1.17) дає кращі результати, ніж (1.25) [15]. У складних рівняннях стану використовують досить довільні правила комбінування, які незважаючи на це мають експериментальне обґрунтування.

Характер поведінки сумішей залежить від поведінки різнорідних молекул, при цьому зазвичай бінарні взаємодії надають більший вплив, ніж потрійні і комбінації більш високого порядку. Максимальне підвищення точності рівнянь досягається за рахунок введення в них даних про бінарні взаємодії на додаток до даних про чисті компонентах. Для n -компонентної суміші існує $n \cdot (n - 1) / 2$ параметрів бінарної взаємодії. Вони вводяться по одному з наступних методів: корегування будь-якої псевдокритичної властивості декількох речовин, або введенням поправок на бінарну взаємодію безпосередньо в параметри рівняння стану.

Більш повної відповідності можна досягти введенням ще одного параметра, наприклад стисливості, представленого по методу Пітцера та ін. [18] у вигляді:

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)} \quad (1.26)$$

де $z^{(0)}$ і $z^{(1)}$ – емпіричні коефіцієнти, що визначаються як функції P_r і T_r , ω – ацентричний коефіцієнт.

Коефіцієнт стисливості можна записати через три взаємопов'язані форми ступінних рядів:

$$\begin{aligned} z = \frac{PV}{RT} &= 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots = \\ &= 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots = \\ &= 1 + B'P + C'P^2 + \dots \end{aligned} \quad (1.27)$$

Це так звані V -, ρ -, P -форми віріального рівняння. В них коефіцієнт B відповідає взаємодії між парами молекул, C – взаємодії між триплетами. Члени B , C не помічені штрихами є другим і третім віріальними коефіцієнтами. Теоретично дані коефіцієнти залежать лише від температури, і теорія віріальних рівнянь може бути застосована не тільки для опису PVT -функції, але й для визначення в'язкості, теплоємності. Також віріальні рівняння встановлюють точні відносини між коефіцієнтами суміші і відповідними коефіцієнтами чистих компонентів і складом суміші. Теоретично другі віріальні коефіцієнти співвідносяться зі складом суміші наступним чином:

$$\begin{aligned} B &= \sum \sum y_i y_j B_{ij} = y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + \dots + \\ &+ 2(y_1 y_2 B_{12} + y_1 y_3 B_{13} + \dots + y_2 y_3 B_{23} + \dots) \end{aligned} \quad (1.28)$$

де коефіцієнти з подвійним підстрочним індексом B_{ii} відносяться до чистих компонентів і відповідають взаємодії пар схожих молекул, в той час як B_{ij} – взаємодії пар різнорідних молекул.

Методи дослідження взаємодії схожих і різнорідних молекул подібні за формою. Однак для різнорідних взаємодій рівняння часто містять параметри, які характеризують як псевдокритичні властивості, так і бінарну взаємодію. Коефіцієнт перехресних взаємодій визначається виразом:

$$B_{ij} = \left(\frac{RT_{cij}}{P_{cij}} \right) (B_{ij}^0 + \omega_{ij} B_{ij}^1) \quad (1.29)$$

де члени, які використовують надстрокові індекси розраховуються через ті ж співвідношення, що і для чистих речовин, але через псевдокритичні параметри.

Найбільш точними з простих рівнянь є кубічні рівняння, розв'язані щодо тиску, до складу яких входить параметр об'єму в третьому ступені. Для відповідності критичному стану і опису властивостей рідкої і парової фази необхідні рівняння третього ступеня.

Значним кроком вперед стала розробка рівняння Редліха-Квонга [19]. Дане рівняння довго зберігало популярність і стало основою для багатьох модифікацій, воно має вигляд:

$$\left(P + \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \right) (V-b) = RT \quad (1.30)$$

Редліх писав, що при розробці рівняння стану, він не керувався теоретичними обґрунтуваннями, тому його можна розглядати як довільну, але вдалу емпіричну модифікацію попередніх рівнянь [20].

Правила комбінування рівняння Редліха-Квонга для сумішей збігаються з правилами для рівняння Ван-дер-Ваальса:

$$a = \sum \sum y_i y_j a_{ij} \quad (1.31)$$

$$b = \sum \sum y_i b_i \quad (1.32)$$

де за параметр перехресних взаємодій приймають:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} \quad (1.33)$$

Пізніше для оцінки a_{ij} в ці параметри були включені псевдокритичні параметри бінарної та перехресної взаємодії.

Хоч рівняння Редліха-Квонга досі становить певний інтерес, але в деяких областях його витіснили інші подібні рівняння, наприклад рівняння Соава і Пенга-Робінсона. Оскільки результати рівняння для опису рідкої фази важко назвати задовільними, само по собі воно непридатне для розрахунку рівноваги рідина-пара, проте в поєднанні з різними рівняннями для рідкої фази воно було включено в методику Чао-Сідера.

У рівнянні, яке запропонував Соав замість члена $a/T^{0.5}$ рівняння Редліха-Квонга була введена функція $a(T, \omega)$, що включає температуру і ацентричний коефіцієнт [21]. Рівняння в результаті прийняло вигляд:

$$P = \frac{RT}{(V-b) - a(T, \omega)/V(V+b)} \quad (1.34)$$

Для деяких сумішей правила комінування збігаються з таким ж для рівняння Редлі-Ха-Квонга, а параметр перехресних взаємодій має вигляд:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (1.35)$$

Пенг і Робінсон запропонували рівняння стану такого вигляду [22]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (1.36)$$

Розробляючи це рівняння вони ставили перед собою наступні завдання: виразити параметри через T_c , P_c і ацентричний коефіцієнт; підвищити точність для рівняння поблизу критичної точки; вводити в правила комбінування не більше одного параметра бінарної взаємодії.

Точність коефіцієнтів фугітивності обох фаз, що були визначені за рівняннями Соава і Пенга-Робінсона в роботі Ліна і Дауберта, вийшла однаковою [23]. Хоч обидва рівняння в рівній мірі більш-менш придатні для розрахунку фазових рівноваг, проте в основу стандартного методу було покладено рівняння Соава із зміненими коефіцієнтами і багатою кількістю параметрів бінарної взаємодії.

Для кожного з рівнянь, описаних вище, існують певні обмеження щодо речовин, тисків, кількості фаз. Вірогідність створення універсального рівняння середньої складності дуже мала. Збільшення числа констант в рівнянні часто, але не завжди веде до розширення сфери його застосування.

Рівняння Бенедикта-Вебба-Рубіна було розроблено ними як удосконалення рівняння Бітті-Бріджмена [24, 25]. Воно має вигляд:

$$P = RT\rho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a\alpha \rho^6 + \frac{c}{T^2} \rho^3 (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \quad (1.37)$$

У рівнянні (1.37) тиск представлено у вигляді полінома від густини з коефіцієнтами, що залежать від температури. Найголовнішим досягненням, що характе-

ризує дане рівняння, є можливість його застосування для опису сумішей. Правила комбінування мають вигляд:

$$M = \left(\sum y_i M_i^{1/r} \right)^r \quad (1.38)$$

де $r = 1$ для B_0 , $r = 2$ для A_0 , C_0 і γ і $r = 3$ для інших чотирьох параметрів.

Для опису сумішей також застосовується рівняння Лі-Кеслера [26], яке має вигляд:

$$P = RT(V^3 + V^2b + Vb^2 - b^3)/V(V - b)^3 - a/V^2 - c(V - V_c)^2/V^4 \quad (1.39)$$

Дослідники, що спеціалізуються в області сумішей внесли деякі зміни в початкову методику використання даного рівняння. В основному ці зміни стосувалися правила комбінування властивостей. Обґрунтованість використання рівняння Лі-Кеслера для розрахунку рівноваги рідина-пара була отримана з розрахунку аналогічних властивостей рівнянням Бенедикта-Вебба-Рубіна-Старлінга. Як стверджують автори рівняння, розрахунки ускладненні поблизу критичної точки, але при T/T_c нижче 0,96 вдається уникнути будь-яких проблем.

Ключове поняття в кількісному аналізі рівноваги рідина-пара - це коефіцієнт розподілу, який також називається константою фазової рівноваги:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (1.40)$$

Через K_i можна отримати багато рівноважних співвідношень, але слід враховувати, що цей коефіцієнт залежить від температури, тиску і складу фаз. Даний коефіцієнт можна представити у вигляді наступних залежностей:

$$K_i = y_i / x_i = \hat{\phi}_{iL} / \hat{\phi}_{iV} = \quad (1.41)$$

$$= \gamma_i f_{iL} / \hat{\phi}_{iV} P = \quad (1.42)$$

$$= \gamma_i \phi_{iL} / \hat{\phi}_{iV} = \quad (1.43)$$

$$= \frac{\gamma_i \phi_i^s P_i^s (PF)_i}{\hat{\phi}_{iV} P} \quad (1.44)$$

Рівняння Бенедикта-Вебба-Рубіна довгий час використовувалося для визначення K_i для обох фаз. Але багато дослідників вважають, що воно дуже складне, особливо при повторюваних розрахунках. Даний коефіцієнт визначають: через

тиск пари або через співвідношення для фугітивності чистих рідин, що передбачають застосування віріальних рівнянь.

1.4. Висновки

В результаті аналізу методів експериментального отримання даних про фазову рівновагу рідина-пара, а також методів розрахунку цієї рівноваги можна зробити наступні висновки:

1. Дані про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах представляють інтерес як для промисловості так і для наукових досліджень.

2. Існує багато методів експериментального визначення рівноваги рідина-пара для бінарних сумішей. За довгі роки дослідження цього питання вони удосконалювалися. Метод отримання даних вибирається в залежності від досліджуваної суміші та її параметрів.

3. Методи розрахунку фазової рівноваги рідина-пара ґрунтуються на рівняннях стану та правилах комбінації коефіцієнтів рівнянь. Такі рівняння застосовуються як для чистих речовин так і для сумішей. Протягом десятиліть рівняння Ван-дер-Ваальса удосконалювалося багатьма дослідниками, і результатом стали його варіації як для одиночних компонентів так і сумішей. Для опису властивостей парової і рідкої фази особливий інтерес представляють рівняння Соава, Пенга-Робінсона, Бенедикта-Вебба-Рубіна і Лі-Кеслера.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА РОЗРАХУНОК ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ РІДИНА-ПАРА В БІНАРНИХ СУМІШАХ КОМПОНЕНТІВ ПОВІТРЯ

У даному розділі запропоновані дві форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара, описана методика складання рівнянь та наведений огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря, що містять азот і кисень. Для використаних при розрахунках даних надана коротка інформація та описаний метод їх отримання. В таблицях наведені коефіцієнти рівнянь та порівняння розрахованих по складеним рівнянням параметрів фазової рівноваги із експериментальними даними.

2.1 Огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря.

Основними компонентами повітря є кисень та азот, оскільки в процентному співвідношенні вказані речовини мають найбільшу долю. Дані про фазову рівновагу рідина-пара у бінарних сумішах з цими компонентами представляють інтерес не лише для вивчення властивостей багатокомпонентних систем, а також для розрахунку процесів ректифікації, що потребує наявності надійних даних. Як відомо точним методом визначення параметрів завжди є експеримент, але завдяки сучасному розвитку вичислювальної техніки з'явилась можливість розрахунку та прогнозування параметрів за допомогою рівнянь, що були запропоновані та розраховані на основі експериментальних даних.

Вперше огляд сумішей, які представляють інтерес для кріогеніки провів А. Кідней із співавторами [27]. Він упорядочив інформацію по всім бінарним сумішам, що була наявна на той час. В його роботі були вчені, як статті з дослідними даними, так і ті, що описують методи та установки для дослідження сумішей.

Всього автори обробили 392 джерела з даними на основі чого склали таблицю, де були вказані всі дослідженні суміші, автори, що їх розглянули, тиск та температура, а також примітки, оскільки не всі статті включали таблиці з даними, в деяких були графіки. Загалом були систематизовані наявні дані з 30-х років ХХ століття до 1973 року. Під час роботи автори використовували не тільки американські та європейські джерела, а й радянські, таких авторів як Наринський Б.Г., Фастовський В.Г., Харахорін Ф.Ф. та інших.

Для сумішей азот-кисень, азот-аргон, кисень-аргон, азот-криптон, кисень-криптон, азот-неон, кисень-неон, азот-гелій та кисень-гелій різними авторами отримані експериментальні дані про фазову рівновагу рідина-пара в різних інтервалах параметрів.

В даному розділі розглянуто 9 сумішей для яких були відібрані надійні джерел з дослідними даними, по яким проводились розрахунки. Більшість статей містить дані по рідинній та паровій фазах, але також враховувались статті в яких розглянута лише одна із фаз, що містять значну кількість даних. Наприклад, в статті І.А. Давидова [28] для суміші азот гелій розглянута лише парова фаза, але вона містить дані для 43 точок.

Перелік експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара, які були використанні при складанні рівнянь, наведений в таблиці 2.1. Для спрощення таблиць у другому стовпчику вказаний тільки перший з авторів публікації.

Таблиця 2.1. Характеристика експериментальних даних, використаних при складанні рівнянь для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара

Суміш	Рік	Автор і джерело	Число точок		Інтервали параметрів			
			p'	p''	T, K	$P, \text{МПа}$	$x, \%$	$y, \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
N_2-O_2	1955	Армстронг [29]	70	70	65-77	0,003–0,10	3–94	24–99

1	2	3	4	5	6	7	8	9
N ₂ -O ₂	1967	Наринський [30]	195	195	65- 120	0,002– 2,46	2–98	4–99
	1999	Баба-Ахмед [31]	37	37	100- 123	0,26–2,87	6–91	13–93
N ₂ -Ar	1966	Наринський [32]	69	69	90- 120	0,14–2,50	2–95	5–97
	1967	Наринський [30]	142	142	77- 120	0,05–2,46	2–98	4–99
	1993	Джин [33]	13	13	123	1,83–2,84	5–97	8–98
	1999	Баба-Ахмед [31]	51	51	95- 122	0,21–2,66	6–90	11–93
O ₂ -Ar	1955	Фастовський [34]	24	24	89-96	0,12–0,31	21–83	28–86
	1967	Наринський [30]	131	131	80- 120	0,03–1,21	2–98	3–98
	1978	Йорізане [35]	57	57	89-92	0,10– 0,13	0,02–76	0,03–79
N ₂ -Kr	1977	Мастера [36]	40	40	100 – 125	0,13 – 1,45	2–92	31–99
O ₂ -Kr	1939	Фастовський [37]	60	60	90– 100	0,073– 0,25	2–50	0,2–64
	1956	Фастовський [38]	57	46	94– 150	0,15–0,69	10–99	1–94
N ₂ -Ne	1964	Скріпка [39]	25	22	67 – 90	0,60 – 2,63	2–8	70–98
	1965	Стрітт [40]	76	74	66 – 121	0,02 – 0,07	1–26	10–85

1	2	3	4	5	6	7	8	9
N ₂ -Ne	1968	Стрітт [41]	30	28	66 – 114	7,41 – 21,99	23–60	40–96
	1978	Скріпка [42]	47	43	66 – 101	0,98 – 11,77	0,4–38	61–98
O ₂ -Ne	1964	Скріпка [39]	25	25	67 – 90	0,61 – 2,63	0,4–2	80–99
	1978	Скріпка [42]	103	90	64 – 118	0,98 – 20,59	0,005– 35	60–99
N ₂ -He	1940	Харахорін [43]	70	66	68 – 115	0,03- 21,73	0,03 – 14	14–99
	1964	Скріпка [39]	25	22	67 – 90	0,60-2,62	0,06 – 9	74–99
	1971	Давидов [28]	-	43	77 – 126	2,00- 10,00	-	11–99
O ₂ -He	1964	Скріпка [39]	25	25	67 – 90	0,60 – 2,63	0,01 – 0,2	78 – 99
	1978	Скріпка [42]	110	97	65 – 116	0,98- 21,57	0,02 – 6	56–99

Г.Т. Армстронг та співавтори [29] дослідили суміш азот-кисень при значенні тиску менше атмосферного. Дослідження були проведені за допомогою циркуляційного методу. Температура замірялась за допомогою платинового термометру супротиву, а тиск за допомогою ртутного манометру. Після отримання даних був проведений аналіз проб з точністю $\pm 0,03$ моля, а також розрахунок мольних концентрацій компонентів суміші.

Г.Б. Наринський [30] дослідив бінарні суміші азот-кисень, азот-аргон та кисень-аргон. Експериментальні дані були отримані за допомогою циркуляційного методу. Ним також були складені рівняння для розрахунку тиску співіснуючих фаз, які безпосередньо пов'язують P , T , x та y , з використанням у якості проміжної

функції відносної летючості. Для вказаних сумішей ним були розраховані таблиці та побудовані діаграми рівноваги рідина-пара. Частина цих даних наведена у ряді монографій та довідників. На основі даних бінарних сумішей він проводив дослідження трьохкомпонентних систем.

А. Баба-Ахмед та співавтори [31] провели дослідження сумішей азот-кисень та азот-аргон за допомогою «статично-аналітичного» методу із використанням пневматичного пристрою мікровідбору зразків для аналізу фазової рівноваги рідина-пара за допомогою методу газової хроматографії. Температура вимірювалась за допомогою двох чотирипровідних 100-Ω платинових зондів введених в середину рівноважної клітки з точністю в межах $\pm 0,03$ К. Тиск визначався за допомогою двох перетворювачів тиску з точністю $\pm 0,0005$ - $0,005$ МПа в залежності від параметрів тиску. Дані були зкорельовані за допомогою рівняння Соава-Редліха-Квонга.

Азот-аргон була досліджена Г.Б. Наринським [32] спеціально для розрахунку повітряороздільної колони. Окрім вивчення рівноваги в даній бінарній суміші автор визначив значення тиску насичення азоту та аргону. При обробці даних використовувалось загальне диференційне рівняння Ван –дер-Ваальса, для якого необхідно знати залежність тиску, температури та складу. Для суміші азот-аргон використовувалось рівняння з коефіцієнтом стиснення, оскільки рівняння стану з другим віріальним коефіцієнтом давало великі неточності.

Фазову рівновагу рідина-пара у суміші азот аргон також досліджували Ж. - Л. Джин та співавтори [33] за допомогою циркуляційного методу. Температура при рівноважному стані вимірювалась за допомогою термопар та потенціометру, а тиск –манометровим датчиком з точністю $\pm 0,16\%$ у діапазоні значень тиску 0-6 МПа. Еспериментальні дані по рівновазі рідина-пара були зкорельовані за допомогою рівняння Пенга-Робінсона.

В.Г.Фастовський та Ю.В. Петровський [34] дослідили рівновагу рідина-пара у суміші кисень-аргон, оскільки чистий аргон вони отримували за допомогою ректифікації проміжної фракції, що включає аргон, кисень та примішок азоту. В експериментальній установці вимірювання температури у рівноважній камері про-

водились за допомогою мідноконстантової термопари компенсаційним методом з точністю $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Аналіз зразків проводився за допомогою приладу Гемреля із бюретками. Використовуючи метод поступових наближень значень коефіцієнтів ван-Лаара і розрахунку за їх допомогою коефіцієнтів активності автори знаходили рівноважний склад пари. Потім ці розраховані значення порівнювали із отриманими експериментальним шляхом.

Також суміш кисень-аргон досліджували М. Йорізана та співатори [35] за допомогою циркуляційного методу визначення даних. Температуру визначали за допомогою платинової катушки, що кріпились до рівноважної клітки, з точністю $\pm 0,01^\circ\text{C}$, а тиск – за допомогою ртутного манометру. Кореляція даних рівноваги була проведена методом Праусніца [44] в поєднанні із рівнянням Вілсона, що зробило можливим визначення параметрів рівноваги при високих значеннях концентрації кисню

Суміш азот-криптон дослідив С. Мастера [36], а результати його досліджень були надані на кафедру «Кріогенної техніки» ОТІХП.

В.Г. Фастовський та І.Г. Гурвіч [37] досліджували суміш кисень-криптон за допомогою Лейденського методу, оскільки використання циркуляційного або статичного методу було неможливе. Даний метод базується на визначенні точок початку та кінця конденсації суміші заданого складу після вводу її до сосуду [45]. Вимірювання температури проводили за допомогою кисневих термометрів Штока з точністю 0,03-0,05К. Автори визначили тиск кінця конденсації, а рівноважні стани розраховували за допомогою рівняння Гіббса-Дюгема, що пов'язано з дефіцитністю криптона у той проміжок часу. Неточність визначення даних складає 0,1-0,2%.

В.Г. Фастовський разом з Ю.В. Петровським [38] продовжили подальше дослідження цієї суміші. Від попереднього методу отримання даних вони відмовились, оскільки хотіли отримати безпосередні значення рівноважних складів обох фаз. Була використана спеціалізована установка, в якій рівноважна камера була розміщена у кріостаті [38]. Вимірювання температури в камері проводились за допомогою мідно-константової термопари, відкаліброваної компенсаційним ме-

тодом з точністю до $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Аналіз відпрацьованих проб проводився на приладах Гемпеля з бюретками, градованими через 0,1%. Вони отримали задовільну невизначеність дослідних та розрахованих даних.

В.Г. Скріпка та Н.М. Дихно [39] отримали експериментальні дані для сумішей азот-неон, кисень-неон, аргон-гелій та кисень-гелій за допомогою циркуляційного методу дослідження фазової рівноваги. Заміри тиску проводились зразковим пружинним манометром з класом точності 0,2, а температура – платиновим термометром опору для низьких температур з точністю 0,02-0,03°K. Аналіз пари проводився за допомогою інтерферометра, який калібрувався на склад кисню, аргону та азоту в інертному газі, а рідини – адсорбційним методом. По даним авторів неточність вимірювання фаз складає 0,1-0,3%.

Дослідження суміші азот-неон провів В. Стрітт [40] за допомогою циркуляційного методу. Температури вимірювались за допомогою платинового термометру опору та мосту Мюллера з похибкою $\pm 0,01$ K, окрім ізотерми 66,13°K, де похибка була в межах $\pm 0,02$ K. Тиск вимірювався трубкою Бурдона з відхиленням $\pm 0,1\%$ від шкали. Аналіз зразків проводився аналізатором теплопровідності. Також автором відмічена добра взаємна узгодженість даних. Пізніше цим же автором [41] було досліджена ця суміш при більших значеннях тиску. Метод та установка для дослідження залишилися незмінними.

В.Г. Скріпка та Н.Н. Любанова [42] за допомогою статистичного методу отримали дані для сумішей азот-неон, кисень-неон та кисень-гелій. Температуру заміряли платиновим термометром опору, точність вимірювання складала $\pm 0,01$ K. Тиск вимірювали за допомогою зразкових манометрів. Аналіз складу співіснуючих фаз після відбору зразків проводили інтерферометром.

За допомогою циркуляційного методу Ф.Ф. Харахорін [43] дослідив суміш азот-гелій. Для визначення температури використовувалась мідно-константанова термopара з точністю визначення $\pm 0,1^\circ\text{K}$. Тиск виміряли за допомогою пружинного манометру Бурдона з точністю 0,01-0,5 атм. Аналіз зразків проводився за теплопровідністю методом Шлейермахера. Точність визначення фаз складала 0,01-0,3%.

Дослідження цієї ж суміші провели І.А. Давидов та С.С. Будневич [28] за допомогою циркуляційного методу. Температури на поверхні конденсаційної плівки заміряли за допомогою термопар. Відбір зразків проводили як з камери, так і з ядра потоку, але автори відмічають незначні розходження, що зменшуються з підвищенням температури.

Дану суміш також дослідили М. Руеман та А. Федорітенко [45], але їх робота не була використана при розрахунках, тому що результати дослідження вони представили в графічному вигляді. Відхилення від робіт [39] не перевищує 1%, але недоліком є те, що дослідження провели тільки для парової фази.

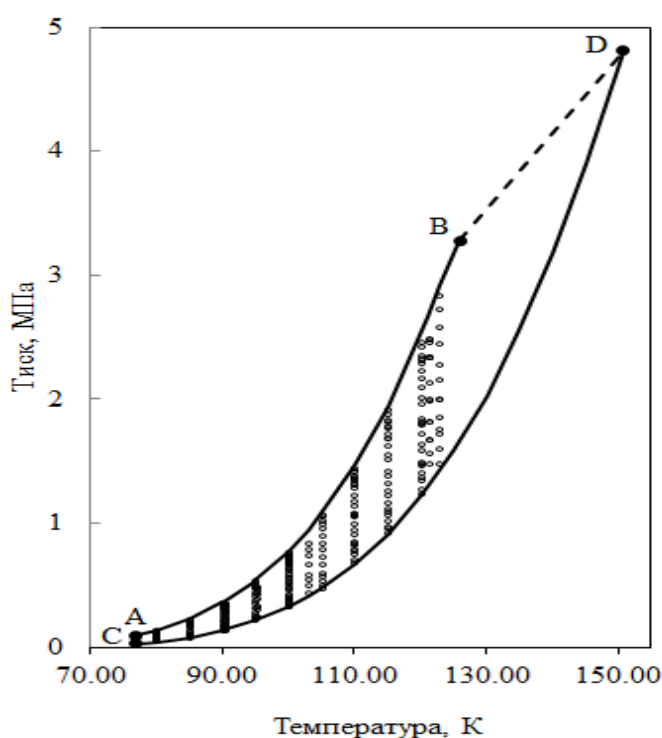


Рис. 2.1. – Діаграма p - T суміші азот-аргон (криві пароутворення: азоту – АВ, аргону – CD; критична лінія – ----, дослідні дані – \circ)

Пошук загальних закономірностей фазової поведінки сумішей пов'язаний із класифікацією поверхонь рівноваги в координатах p , T , x , аналіз якої замінюють розглядом її двовірних проекцій.

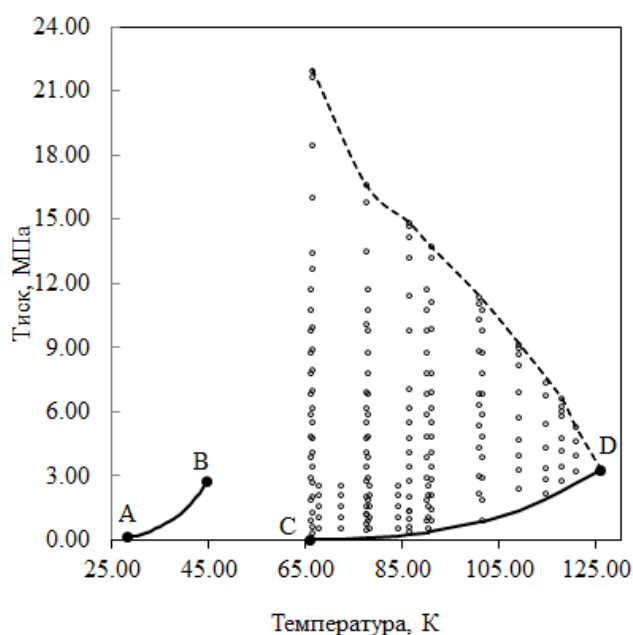


Рис. 2.2 – Діаграма p - T суміші азот-неон (криві пароутворення: неону – АВ, азоту – CD; критична лінія – -----, дослідні дані – •)

Для бінарних сумішей в такому випадку підходить p - T діаграма, оскільки вона відображає послідовність здійснення різних типів рівноваги, а кожен чистий компонент на ній представлений лінією тиску пари, яка закінчується у критичній точці рівноваги рідина-пара. П. Ван-Коніненберг та Р. Скотт [46] проаналізували топологічні властивості фазових діаграм та виділили 6 основних типів фазової поведінки. Як приклад на рисунках 2.1 та 2.2. показані діаграми тиск-температура для сумішей азот-аргон та азот-неон та діапазон дослідних даних, які відносяться до I і III типу відповідно.

2.2. Методика складання рівнянь для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара бінарних сумішей.

Залежність тиску бінарної суміші у стані фазової рівноваги рідина-пара від температури та складу має складний характер. До того ж на цю залежність впливає співвідношення значень температури суміші T та критичних температур $T_{кр}$ компонентів. Зокрема для досліджених сумішей азот-кисень, азот-аргон, кисень-аргон, азот-криптон та кисень-криптон значення температури суміші менше кри-

тичної температури низкикиплячого компонента та спостерігається помірне зростання тиску з підвищенням концентрації. Це ілюструє рисунок 2.3., на якому наведені ізотерми суміші азот-аргон [30].

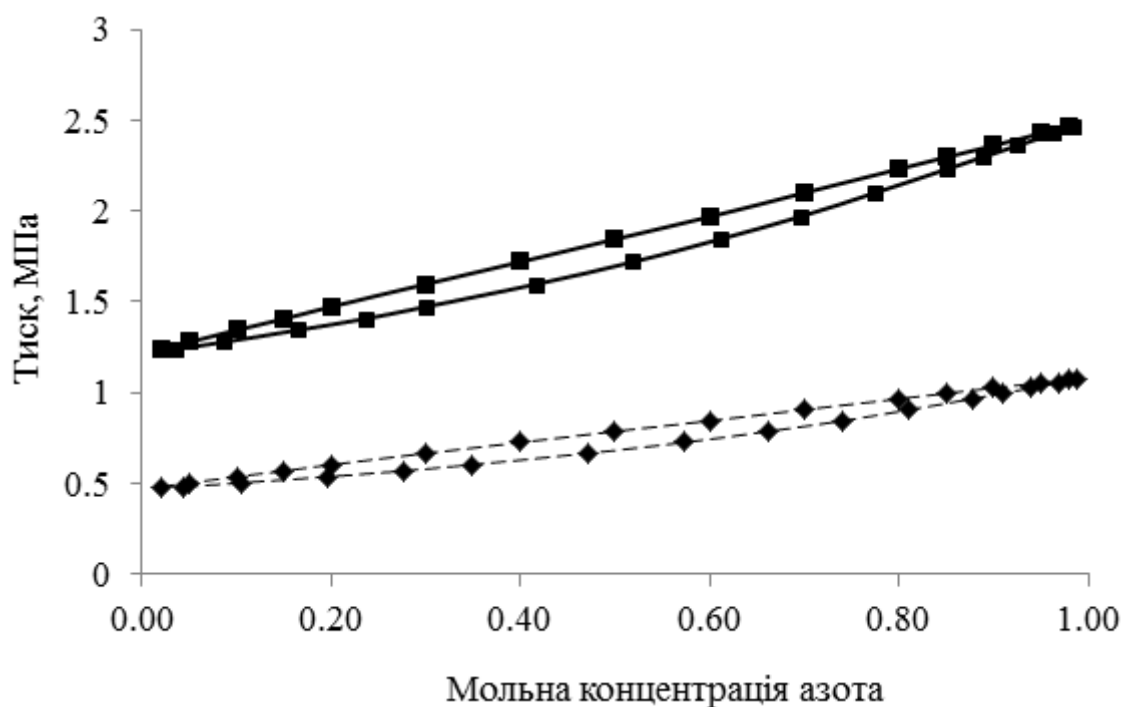


Рис. 2.3. – Ізотерми фазової рівноваги рідина-пара суміші азот-аргон.

—◆— — T=105 K, —■— — T=120 K

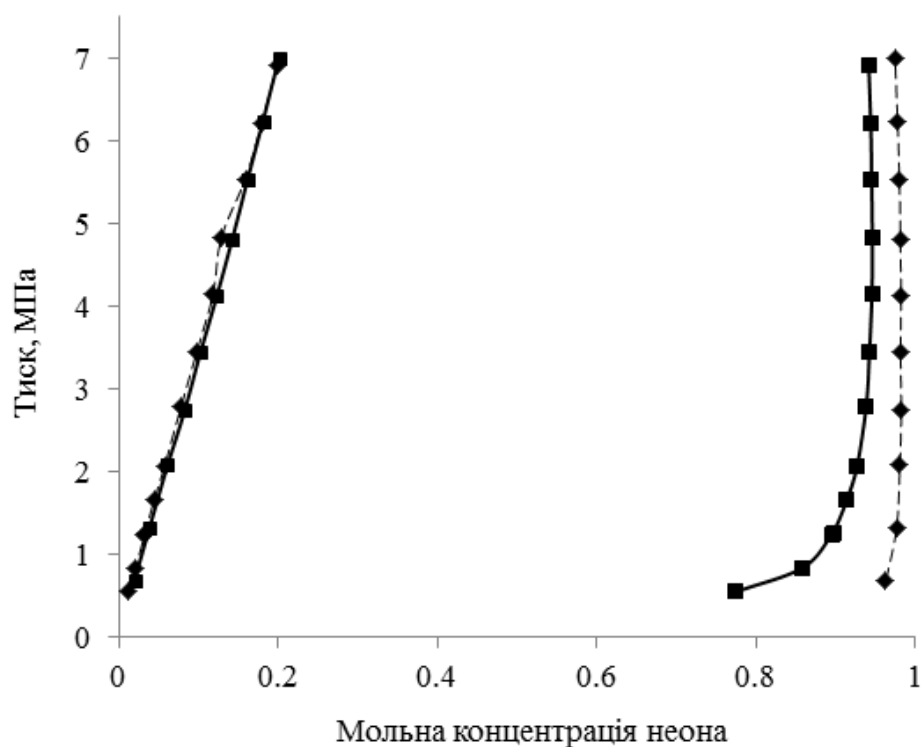


Рис. 2.4. – Ізотерми фазової рівноваги рідина-пара суміші азот-неон

—◆— — T=66 K, —■— — T=77 K

У той же час для сумішей азот-неон, кисень-неон, азот-гелій та кисень-гелій, в яких значення температури суміші більше критичної температури низькокиплячого компонента має місце різкий приріст тиску. Це ілюструє рисунок 2.4., на якому представлені ізотерми суміші азот-неон за даними [41].

Ці обставини ускладнюють задачу вибору єдиної форми рівняння для описання експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах. В роботі [47] була запропонована форма рівняння, що дозволяє описати данні про тиск співіснуючих фаз в залежності від температури та складу. Рівняння для тиску рідини має вигляд:

$$\ln p' = \ln p_{\min} + \sum_{k=1}^n M'_k x^{i_k} T^{j_k} . \quad (2.1)$$

де p' і p_{\min} — тиски рідини і високо киплячого компонента при фазовій рівновазі суміші; x — мольна концентрація низько киплячого компонента в рідинній фазі; T — абсолютна температура суміші; M'_k — коефіцієнти рівняння.

Таку ж форму має рівняння для тиску пари p'' при заміні коефіцієнтів M'_k на M''_k і концентрації x на y (концентрацію низько киплячого компонента в паровій фазі).

Рівняння 2.1 придатне для опису даних про фазову рівновагу в бінарних сумішах як у випадку, коли температура суміші нижче критичних температур обох компонентів, так і тоді, коли вона вище критичної температури одного з компонентів. Дана форма задовольняє граничну вимогу: $p \rightarrow p_{\min}$ при $x \rightarrow 0$ і $y \rightarrow 0$, але не забезпечує автоматичне задовільнення другій граничній умові ($p \rightarrow p_{\max}$ при $x \rightarrow 1$ і $y \rightarrow 1$). Збільшення ваги значень p_{\max} при складанні рівнянь для більш точного задовільнення другої граничної умови знижує точність апроксимації інших даних. Тому дану форму рівняння доцільно використовувати для опису фазової рівноваги сумішей, при температурах, які перевищують критичну температуру компонентів, коли відсутня друга гранична умова.

Для підвищення точності аналітичного опису дослідних даних в роботі [48] було запропоновано складати рівняння для розрахунку фазової рівноваги в бінарних сумішах при температурах нижче критичних температур компонентів у формі:

$$p' = p_a + \sum_{k=1}^n M'_k x^{i_k} (1-x) T^{j_k}, \quad (2.2)$$

де p_a — значення тиску суміші, що розраховується як лінійна комбінація тисків насичення компонентів. Рівняння для тиску пари p'' має таку ж форму при заміні коефіцієнтів M'_k та M''_k , і концентрації x на y .

Оскільки стани сумішей в більшості випадків далекі від ідеально-газових, очікувати строгого виконання законів адитивності не приходиться. Відхилення від закону враховує другий доданок правої частини рівняння (2.2), форма котрого автоматично задовольняє обом граничним умовам. До того ж вказаний доданок повинен описувати менші різниці тисків $p' - p_a$ і $p'' - p_a$ при середніх і більших значеннях x та y при порівнянні з відповідними різницями $p' - p_{\min}$ и $p'' - p_{\min}$, які описує рівняння (2.1). Це сприяло підвищенню точності апроксимації дослідних даних про тиск насичених рідини та пари.

Подальше удосконалення форми рівняння для опису фазової рівноваги в бінарних сумішах, значення температури яких нижче критичних температур обох компонентів, заключається у введенні поправок до змінної x (y) для виконання закону адитивності. Це призводить до наступної форми рівняння:

$$\frac{p_{cm} - p_{s1}}{p_{s2} - p_{s1}} = x + \sum_{k=1}^n M'_k x^{i_k} (1-x)^{j_k} T^{l_k}, \quad (2.3)$$

де p_{s1} і p_{s2} — тиск насиченої пари висококиплячого та низькокиплячого компонентів.

Після нескладних перетворень рівняння (2.3) приймає вигляд:

$$p = p_a + (p_{s2} - p_{s1}) \sum_{k=1}^n M'_k x^{i_k} (1-x)^{j_k} T^{l_k}. \quad (2.4)$$

У порівнянні з (2.2) ця форма рівняння більш гнучка завдяки тому, що перед сумою, що враховує поправку до змінної x (y) з'явився множник $(p_{s2}-p_{s1})$, що залежить від температури, а у самій сумі додатково введений показник j_k у змінній $(1-x)$.

При складанні рівнянь була розроблена програма, що передбачає оптимізацію числа коефіцієнтів рівнянь без значного зниження точності апроксимації дослідних даних. Програма передбачає вибір найбільш значущих коефіцієнтів рівняння з банку, що нараховує 30 коефіцієнтів.

Розроблена програма передбачає на першому етапі визначення всіх коефіцієнтів рівняння методом найменших квадратів. Для рівняння (2.4) значення ваг даних розраховують за формулою:

$$w_i = \frac{1}{(\delta p_i \cdot p_i)^2}. \quad (2.5)$$

Для рівняння (2.1) вага значень $\ln p$ прийнята однаковою, що забезпечує однакову відносну похибку описання значень тиску.

При складанні рівнянь у даній роботі була використана методика вибору найбільш значущих коефіцієнтів, запропонована О. А. Вассерманом і А. Я. Крейзеровою [49]. Ця методика передбачає визначення ваг w_k усіх коефіцієнтів і розрахунок їх похибок σ_k :

$$\sigma_k = \sqrt{D/w_k}. \quad (2.6)$$

В рівнянні (2.6) D – значення зваженої дисперсії, розраховане за формулою:

$$D = \frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N w_i (p_{i\text{ on}} - p_{i\text{ расч}})^2. \quad (2.7)$$

де N і w_i – число і ваги дослідних даних, n – число коефіцієнтів рівняння.

При складанні наступного рівняння виключається коефіцієнт, для якого відношення $|M_k|/\sigma_k$, тобто його абсолютної величини і похибки σ_k мінімально.

Строго кажучи, слід було виключати тільки ті коефіцієнти, для яких це відношення менше вибраного значення критерія Стюдента [50]. Але оскільки для компенсації можливого росту відхилень дослідних значень від розрахованих складають нове рівняння, в яке не входить виключений коефіцієнт, то критерій Стюдента не використовують, а знову визначають похибку σ_k та виключають наступний коефіцієнт з мінімальним для даного рівняння значенням $|M_k|/\sigma_k$. Цей процес повторюють, доки відношення взвішених дисперсій для даного та вихідного рівнянь менше вибраного значення критерія Фішера [50].

2.3. Рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря.

Для сумішей азот-кисень, азот-аргон, кисень-аргон, азот-криптон та кисень-криптон були складені рівняння для розрахунку фазової рівноваги у формі (2.4) на підставі дослідних даних, що наведені в таблиці 2.1. Для сумішей азот-неон, кисень-неон, азот-гелій та кисень-гелій були складені рівняння у формі (2.1). В таблиці 2.2. наведені коефіцієнти рівнянь у формі (2.4) для вказаних вище сумішей.

Таблиця 2.2. Коефіцієнти M'_k на M''_k рівнянь у формі (2.4) для розрахунку фазової рівноваги

N ₂ –O ₂								
k	M'_k	i_k	j_k	l_k	M''_k	i_k	j_k	l_k
1	$3,6341 \cdot 10^4$	1	1	–3	$-7,6578 \cdot 10^1$	1	2	–1
2	$1,9067 \cdot 10^8$	1	2	–5	$1,5730 \cdot 10^4$	2	1	–2
3					$1,0340 \cdot 10^6$	2	2	–3
N ₂ –Ar								
k	M'_k	i_k	j_k	l_k	M''_k	i_k	j_k	l_k
1	$-1,9488 \cdot 10^{-5}$	1	1	2	$-7,2828 \cdot 10^3$	1	1	–2
2	$2,7014 \cdot 10^{-4}$	1	1	0	$2,3450 \cdot 10^{10}$	2	6	–5

O ₂ -Ar								
k	M'_k	i_k	j_k	l_k	M''_k	i_k	j_k	l_k
1	$7,1252 \cdot 10^{-1}$	1	2	0	$1,4120 \cdot 10^0$	2	1	-3
2	$5,3046 \cdot 10^{-3}$	2	1	1	$2,6830 \cdot 10^{-9}$	1	1	4
N ₂ -Kr								
k	M'_k	i_k	j_k	l_k	M''_k	i_k	j_k	l_k
1	$-1,2401 \cdot 10^{-12}$	0,25	2,5	5	$9,0 \cdot 592 \cdot 10^{-1}$	0,15	5	0,25
2	$-4,2407 \cdot 10^{-20}$	3	-0,15	9	$-4,7179 \cdot 10^{-14}$	1	9	2
3	$1,2237 \cdot 10^2$	0,75	1	-1,25	$-7,6244 \cdot 10^1$	1	1	-0,75
4					$-2,8482 \cdot 10^{12}$	12	2	-5
O ₂ -Kr								
k	M'_k	i_k	j_k	l_k	M''_k	i_k	j_k	l_k
1	$1,1523 \cdot 10^{-3}$	0,75	1	1	$8,5108 \cdot 10^{-2}$	0,5	1,25	0,75
2	$-2,0763 \cdot 10^7$	1,25	0,75	-3,85	$2,6075 \cdot 10^{-4}$	0,75	0,5	1,5
3					$-1,4158 \cdot 10^{-3}$	0,5	1	1,5

В таблиці 2.3. наведені коефіцієнти рівнянь у формі (2.1) для чотирьох сумішей азот-неон, кисень-неон, азот гелій та кисень-гелій.

При розрахунку значення тиску насичення азоту та кисню брались з монографії [51], для аргону, неону та криптону – з [52], для гелію – з [53].

Для оцінки точності складених рівнянь виконано зіставлення розрахованих значень тиску рідини p' та пари p'' з дослідними даними. В таблиці 2.4. наведені коротка характеристика даних та середні квадратичні відносні невизначеності $\delta p'$ та $\delta p''$ експериментальних даних від розрахованих, що свідчать про задовільну точність рівнянь.

Середні квадратичні невизначеності дослідних даних від розрахункових складають від 0,6 до 5,0%, а кількість коефіцієнтів від 2 до 5.

Таблиця 2.3. Коефіцієнти M'_k на M''_k рівнянь у формі (2.1) для розрахунку фазової рівноваги

N ₂ -Ne				O ₂ -Ne		
k	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$-3,7605 \cdot 10^3$	0,75	-4	$1,7044 \cdot 10^{-6}$	0,5	3
2	$-1,3456 \cdot 10^0$	0,25	0	$4,3055 \cdot 10^{-1}$	0,25	0,5
3	$6,5891 \cdot 10^6$	0,5	-3	$1,3749 \cdot 10^6$	0,75	-3
4	$1,7115 \cdot 10^4$	0,25	-2	$-9,8150 \cdot 10^{-2}$	0,45	1
5				$5,8012 \cdot 10^{-3}$	1	1,5
k	M''_k	i_k	j_k	M''_k	i_k	j_k
1	$-6,9905 \cdot 10^4$	0,35	2	$-3,2381 \cdot 10^{-1}$	0,5	1
2	$4,5467 \cdot 10^{-3}$	0,25	1,5	$3,8805 \cdot 10^5$	0,75	-2,5
3	$-1,1117 \cdot 10^0$	0,15	0,5	$-2,8978 \cdot 10^{-5}$	1	3
4	$1,3919 \cdot 10^3$	0,25	-1	$-2,1738 \cdot 10^{-2}$	0,25	1
5	$5,7806 \cdot 10^4$	0,15	-2	$6,3951 \cdot 10^{-3}$	0,75	2
N ₂ -He				O ₂ -He		
k	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$3,2680 \cdot 10^6$	0,5	-2,5	$7,6582 \cdot 10^5$	0,15	-2,5
2	$-2,0790 \cdot 10^3$	0,5	-1	$-7,5846 \cdot 10^1$	0,5	-0,5
3	$1,0539 \cdot 10^1$	2	-0,75	$1,1947 \cdot 10^0$	0,75	0,5
k	M''_k	i_k	j_k	M''_k	i_k	j_k
1	$-6,7377 \cdot 10^2$	1	-1	$4,3993 \cdot 10^1$	0,5	-0,25
2	$3,7727 \cdot 10^4$	0,5	-2	$-1,9372 \cdot 10^1$	0,25	0,15
3	$2,1107 \cdot 10^0$	3	0,25	$7,6382 \cdot 10^{-1}$	0,5	0,75
4	$2,3715 \cdot 10^{-6}$	0,25	2,75	$4,8172 \cdot 10^4$	0,15	-2

Як видно з таблиці 2.4 найбільші відхилення та кількість коефіцієнтів спостерігаються у сумішах з різким ростом тиску на ізотермах в залежності від складу, що обумовлено низькими концентраціями у рідинній фазі, та високими – у па-

ровій фазі, що видно з таблиці 2.1. Також на якість розрахунків впливає кількість використаних джерел з даними та точність о тримання даних різними авторами.

Таблиця 2.4. Характеристика експериментальних даних та точності їх апроксимації.

Суміш	Форма рівняння	Кількість точок	Інтервал параметрів		Кількість коефіцієнтів.		$\delta p', \%$	$\delta p'', \%$
			T, K	p, MPa	M'	M''		
N_2-O_2	(2.4)	312	65–123	0,002–2,87	2	3	2,28	2,16
N_2-Ar		265	77–123	0,05–2,84	2	2	0,60	0,67
O_2-Ar		213	80–120	0,03–1,21	2	2	0,97	1,00
N_2-Kr		40	100–125	0,13–1,45	3	4	3,31	3,80
O_2-Kr		122	90–148	0,07–0,68	2	3	2,98	4,09
N_2-Ne	(2.1)	168	66–121	0,60–21,99	4	5	4,53	4,91
O_2-Ne		120	64–119	0,61–20,59	5	5	4,94	5,00
N_2-He		131	68–126	0,03–21,73	3	3	3,84	4,54
O_2-He		135	65–116	0,60–21,57	4	4	3,88	4,32

Розрахунок фазової рівноваги рідина-пара у бінарних сумішах, в яких температура менша за критичну температуру низькокиплячого компонента можна проводити використовуючи як рівняння (2.4) так і рівняння (2.1).

На підставі цього була проведена перевірка ефективності використання рівняння у формі (2.4) по даним Г.Б. Нариснського [30] для сумішей азот-кисень, азот-аргон та кисень-аргон.

В таблиці 2.5 представлена коротка характеристика цих даних та середні квадратичні відносні невизначеності $\delta p'$ та $\delta p''$ дослідних даних від розрахованих.

Таблиця 2.5. Порівняння точності апроксимації даних по рівнянням (2.4) та (2.1)

Суміш	Кількість точок	Інтервал параметрів		Форма рівняння	Кількість коефіцієнтів		$\delta p', \%$	$\delta p'', \%$
		T, K	p, MPa		M'	M''		
N_2-O_2	195	65–120	0,002–2,46	(2.4)	2	3	1,37	1,12
				(2.1)	7	7	2,11	1,84
N_2-Ar	142	77–120	0,05–2,46	(2.4)	2	2	0,46	0,53
				(2.1)	6	6	0,84	0,79
O_2-Ar	131	80–120	0,03–1,21	(2.4)	2	2	0,33	0,37
				(2.1)	5	5	0,38	0,49

Як видно із таблиці 2.5 для розрахунку фазової рівноваги в сумішах для яких характерна температура менша за критичну температуру компонентів раціональніше використовувати рівняння у формі (2.4), оскільки збільшується точність розрахунків, а кількість коефіцієнтів навпаки зменшується.

В таблиці 2.6 та на рисунку 2.5 представлені ізотерми на P - x діаграмі порівняння експериментальних значень тиску для суміші аргон-азот [31] та розрахованих за рівнянням у формі (2.4) та рівнянням стану Пегга-Робінсона (1.36) [22]. Дане рівняння відноситься до кубічних рівнянь стану, в якому параметри виражаються через критичні властивості та ацентричний коефіцієнт. Особливістю даного рівняння для сумішей є використання параметрів бінарної взаємодії для визначення параметрів перехресних взаємодій, але не завжди є можливість зайти вказаний параметр для необхідної суміші. Для визначення тиску за рівнянням Пегга-Робінсона для чистих компонентів були взяті табличні значення критичної температури та тиску, а також ацентричний фактор [54], який для «благородних газів», таких як аргон, ксенон та інші дорівнює нулю, а для інших сферичних молекул наближається до нього. Значення коефіцієнту бінарної взаємодії було взято

з роботи [55], оскільки автори проводили розрахунок параметрів вказаної суміші [31].

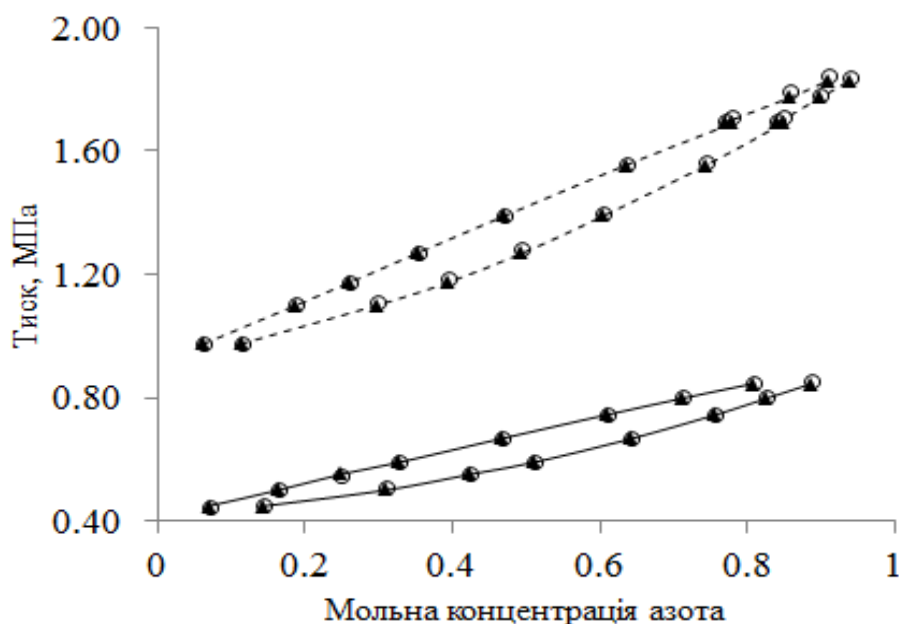


Рис. 2.5. Порівняння розрахованих значень тиску за рівнянням (4) та рівнянням Пенга-Робінсона (PR EOS) для суміші азот-аргон
(— — $T=103\text{ K}$; ---- — $T=115\text{ K}$; ○ — (4); ▲ — PR EOS)

Таблиця 2.6. – Порівняння точності опису дослідних даних за рівняннями (4) та (PR EOS)

Суміш	Форма рівняння	$\delta p', \%$	$\delta p'', \%$
$N_2\text{--Ar}$	(4)	0,62	0,69
	(PR EOS)	0,001	0,02

Як видно з рисунку та таблиці форма (2.4) поступається рівнянню Пенга-Робінсона, але й саме рівняння є більш складним, ніж було запропоновано та потребує більшої кількості початкових даних. Не дивлячись на це запропоноване рівняння достатньо точно описує дослідні дані.

Для відображення методики вибору оптимального числа коефіцієнтів на рисунку 2.6 показані середні квадратичні відносні невизначеності дослідних даних тиску рідини та пари суміші азот-кисень за даними Г.Б. Наринського [30] від роз-

рахованих для рівняння у формі (2.4) із різним числом коефіцієнтів в діапазоні від 25 до 2 для рідини та до 3 для пари, що були вибрані остаточно при розрахунках.

Слід відмітити, що в роботі А. Мулеро зі співавторами [56] запропонована форма рівняння для розрахунку рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах, яке також містить лінійну комбінацію тисків насичення компонентів, але включає більш складну коректуючи функцію. Рівняння базується на узагальненій моделі для тиску насиченої пари неполярних речовин та містить 13 емпіричних коефіцієнтів, що знайдені по даним для 43 речовин. В моделі також використовуються параметри потенціалу міжмолекулярної взаємодії Леннард-Джонса ε/k і σ та фактор ацентричності ω для кожної речовини. Коректуюча функція представлена за допомогою тієї ж моделі. Не дивлячись на велику кількість коефіцієнтів рівняння [56] описує дослідні дані [57] для суміші N_2-O_2 (110 точок в інтервалі 75...125 K) із середньою квадратичною невизначеністю по тиску 2,42%.

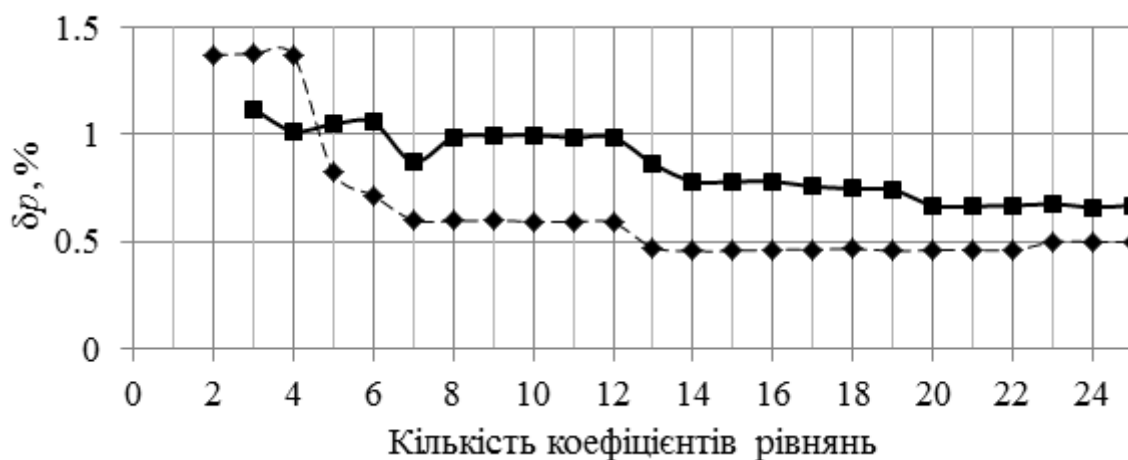


Рис 2.6. Залежність середніх квадратичних відносних відхилень від кількості коефіцієнтів рівняння для суміші азот-кисень (—◆— $\delta p'$, —■— $\delta p''$)

По складеним рівнянням можна розрахувати методами ітерації [50] будь-який параметр фазової рівноваги (p , T , x або y) при заданих двох інших. Розрахунки складу та температури співіснуючих фаз показали задовільну согласованість розрахованих значень x , y , T' і T'' з дослідними даними. Це відображають наведені в таблиці 2.7. середні квадратичні абсолютні невизначеності Δx , Δy , $\Delta T'$ і $\Delta T''$ дослідних даних від розрахованих.

Таблиця 2.7. Характеристика експериментальних даних та точності опису складу та температури.

Су-міш	Форма рівняння	Кількість точок	Інтервал параметрів		Δx	Δy	$\Delta T', K$	$\Delta T'', K$
			T, K	p, MPa				
N_2-O_2	(2.4)	195	65–123	0,002–2,87	0,012	0,008	0,172	0,112
N_2-Ar		142	77–123	0,05–2,84	0,006	0,006	0,067	0,058
O_2-Ar		131	80–120	0,03–1,21	0,019	0,015	0,042	0,042
N_2-Kr		40	100–125	0,13–1,45	0,026	0,027	0,513	0,598
O_2-Kr		122	90–148	0,07–0,68	0,010	0,013	0,412	0,484
N_2-Ne	(2.1)	168	66 – 121	0,60–21,99	0,019	0,024	0,734	0,815
O_2-Ne		120	64 – 119	0,61 –20,59	0,020	0,026	0,825	0,918
N_2-He		131	67–126	0,03–21,73	0,016	0,020	0,698	0,724
O_2-He		135	65–116	0,60–21,57	0,018	0,023	0,702	0,756

На рисунках 2.7-2.10 наведені гістограми відхилень визначення дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівняннями (2.4) та (2.1) для деяких сумішей..

На гістограмі для суміші азот-кисень (рис. 2.7) не представлені 4 значення $\delta p'$ і 3 значень $\delta p''$, що перевищують 4%.

На гістограмі кисень-криптон (рис. 2.9) не представлені 3 значення $\delta p'$, що перевищують 8%, на гістограмі азот-неон (рис. 2.8) – 3 значення $\delta p'$ і 5 значень $\delta p''$, що перевищують 10%.

На гістограмі кисень-неон (рис. 2.10) – 3 та 4 значення $\delta p'$ і $\delta p''$, що перевищують 10%. Однак при розрахунку значень δp_{cp} усі значення були враховані.

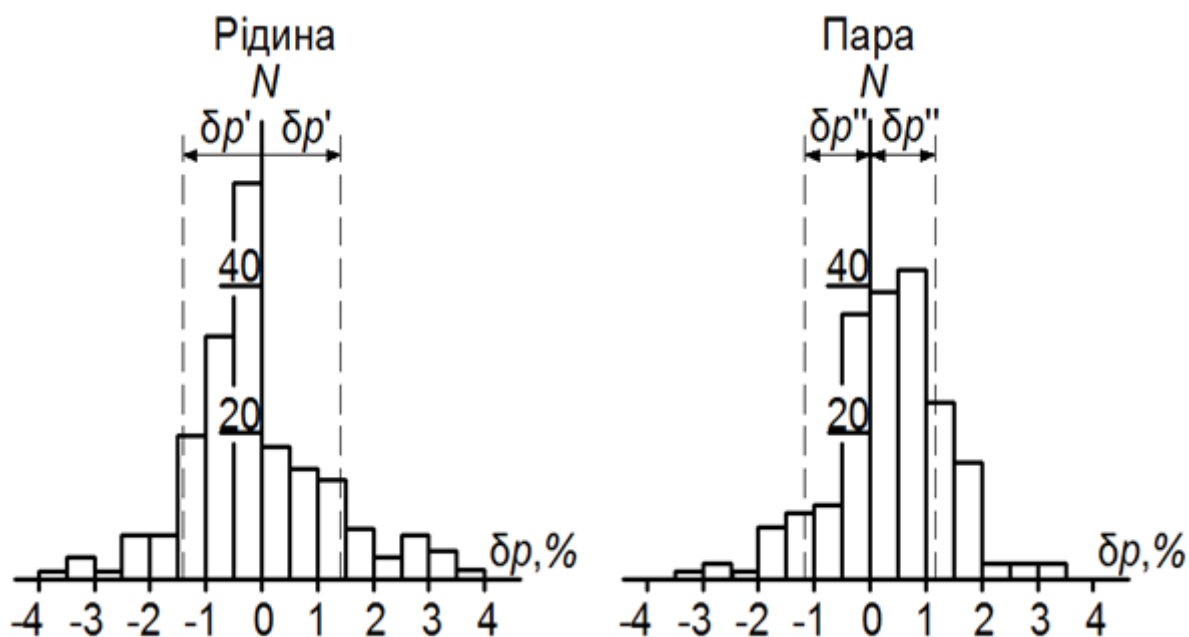


Рис. 2.7. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.4) для суміші азот-кисень.

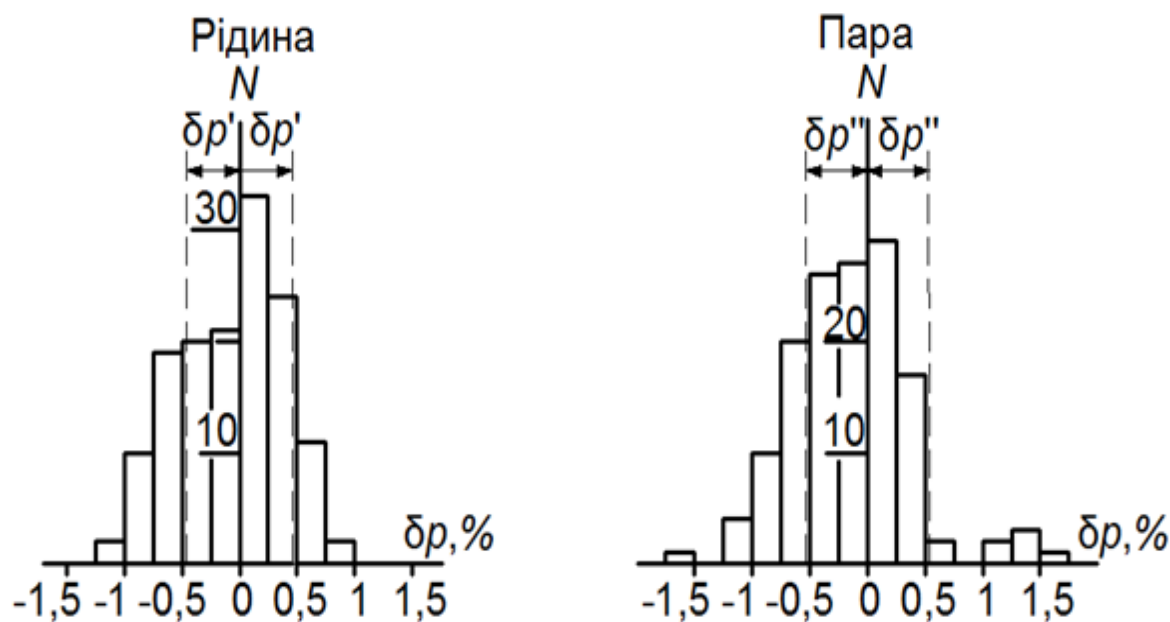


Рис. 2.8. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.4) для суміші азот-аргон.

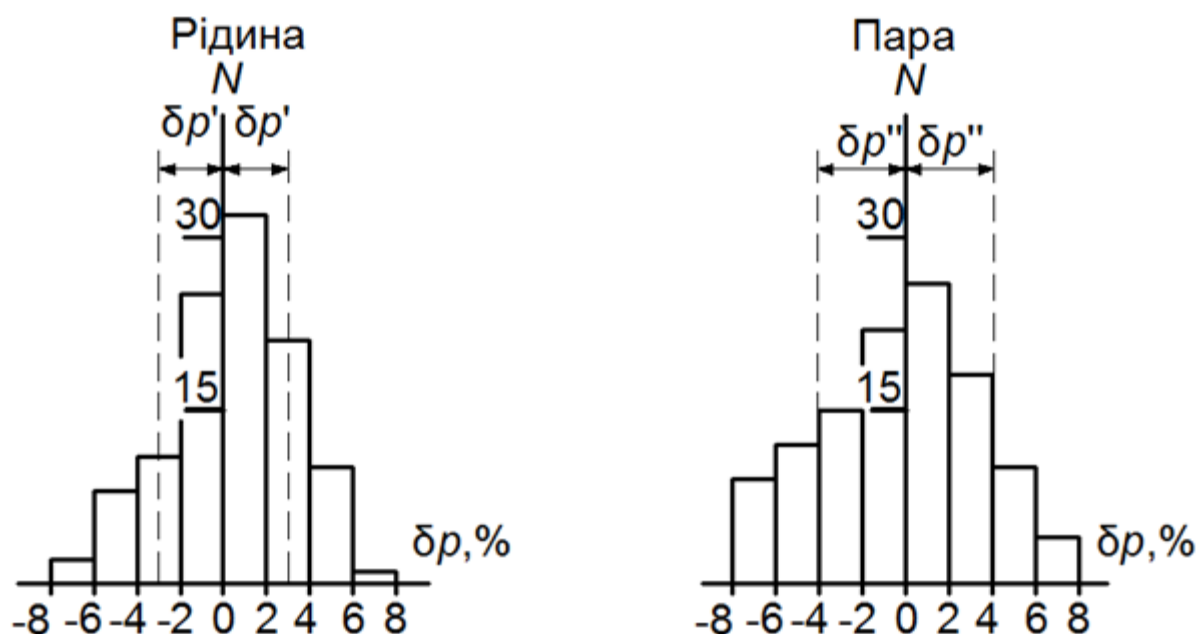


Рис. 2.9. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.4) для суміші кисень-криптон.

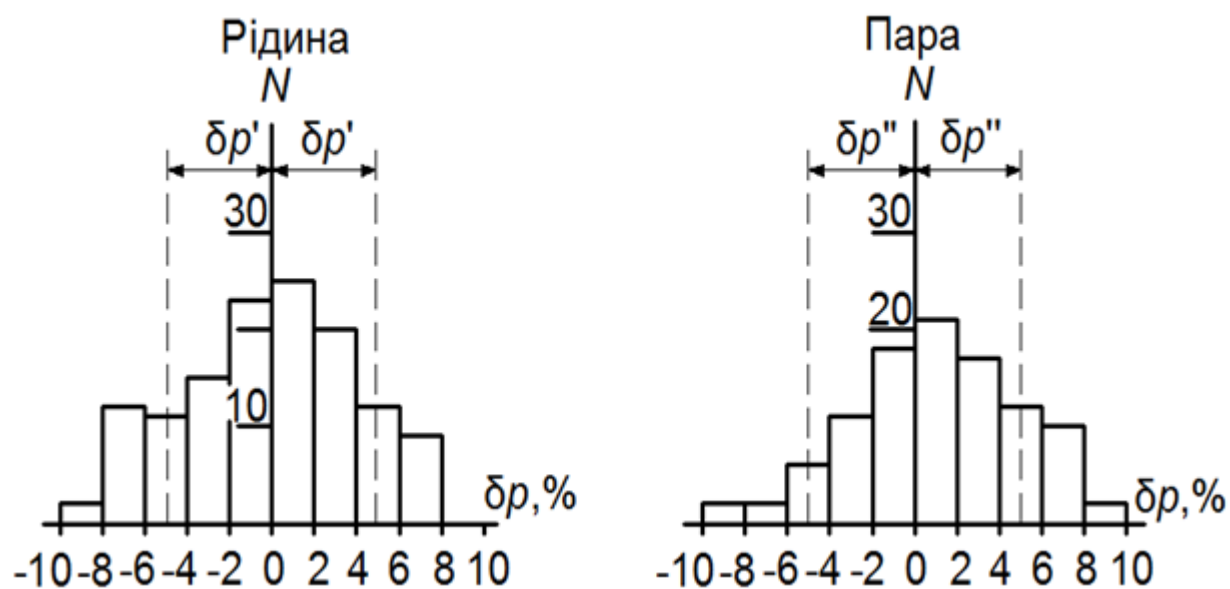


Рис. 2.10. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.1) для суміші кисень-неон.

Як видно з гістограм, розподілення невизначеностей достатньо близьке до нормального, враховуючи досить обмежену кількість даних, в деяких випадках, та ту обставину, що автори досліджували суміші різними методами та приладами.

На рисунку 2.11 представлені дослідні значення тиску у суміші азот-кисень, що були отримані Г.Б. Наринським [30], та значення, що були розраховані за допомогою рівняння (2.4) на двох ізотермах 100 К та 120 К.

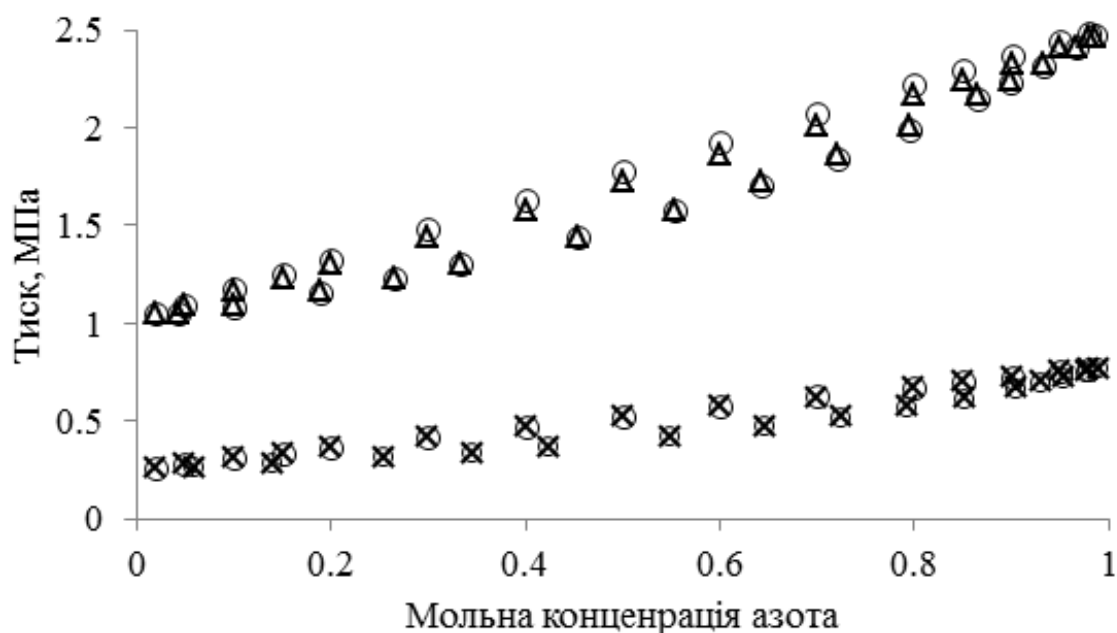


Рис. 2.11. Порівняння дослідних та розрахованих за рівнянням (2.4) даних на ізотермах для суміші азот-кисень

(\times – $T=100$ К; Δ – $T=120$ К; \circ – рівняння (2.4);)

На рисунку 2.12 представлені дослідні значення тиску у суміші азот-неон, що були отримані В. Стріттом [40] та розраховані значення за рівнянням (2.1) на двох ізотермах 86,19 К та 90,65 К

Як видно з рисунків 2.11 і 2.12 та таблиці 2.4 більші відхилення спостерігаються у бінарних сумішах, для яких характерний різкий ріст тиску на ізотермах та температура суміші вища за критичну температуру низькокиплячого компоненту.

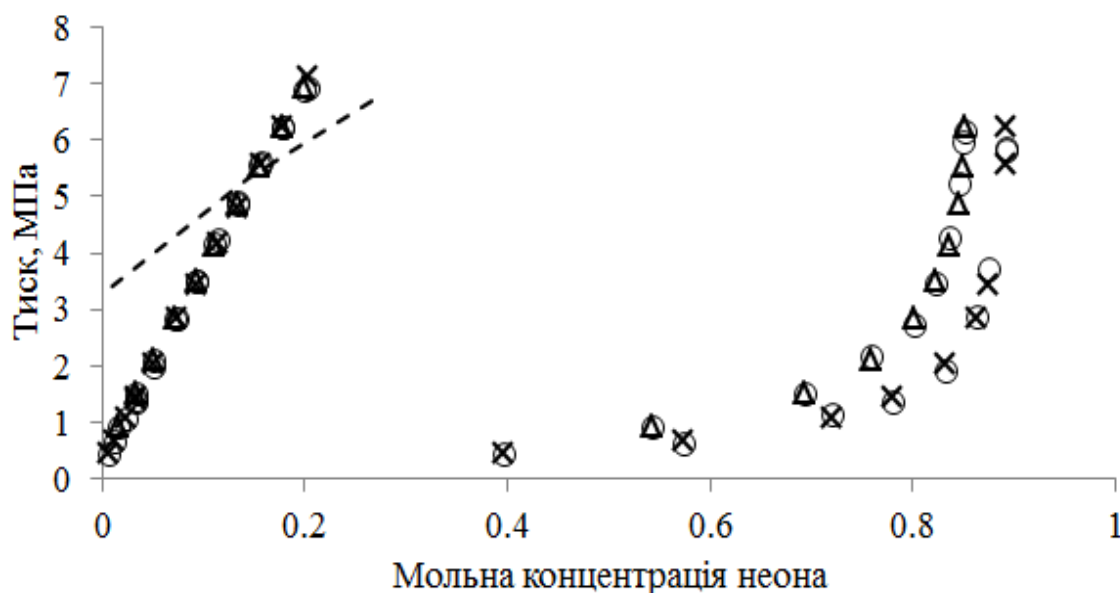


Рис. 2.12. Порівняння дослідних та розрахованих за рівнянням (2.1) даних на ізо-
термах для суміші азот-неон

(\times – $T=86$ К; Δ – $T=90$ К; \circ – рівняння (2.1); - - - критична крива)

2.4. Висновки

1. Проведений огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара компонентів повітря. Розглянуто 9 сумішей, а саме азот-кисень, азот-аргон, кисень-аргон, азот-криптон, кисень-криптон, азот-неон, кисень-неон, азот-гелій та кисень-гелій різними для яких було відібрані надійні джерела з дослідними даними, по яким проводились розрахунки.

2. Запропоновані дві форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах. Одна форма призначена для випадків, коли значення температури суміші менше критичної температури низькикиплячого компонента та спостерігається помірно зростання тиску з підвищенням концентрації. Друга форма використовується для сумішей температури яких більше критичної температури одного з компонентів та має місце різкий приріст тиску.

3. Розроблена програма складання рівнянь для розрахунку фазової рівноваги, яка передбачає оптимізацію числа коефіцієнтів рівняння без суттєвого

зниження точності апроксимації даних. Програма передбачає вибір найбільш значущих коефіцієнтів рівняння з банку, що нараховує 30 коефіцієнтів.

4. Складені та розраховані рівняння, що описують дослідні дані про фазову рівновагу рідина-пара в дев'яти бінарних сумішах компонентів повітря. Вони відображають тиск рідини або пари як функцію температури та складу. Зіставлення розрахованих даних із дослідними показало, що рівняння мають задовільну точність та можуть бути використані при наукових та інженерних розрахунках.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА РОЗРАХУНОК ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ РІДИНА-ПАРА В БІНАРНИХ СУМІШАХ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ

У даному розділі приведено огляд наявних експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах інертних газів. Для даних коротко описується метод їх отримання та аналітичного опису. Проведений вибір форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара та на підставі дослідних даних складені рівняння та проведені розрахунки рівноваги для сумішей інертних газів.

3.1 Огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах інертних газів.

Повітря складається із значної кількості компонентів. Одними з них є інертні гази, які ще називають «благородними» або «рідкими». На відміну від кисню та азоту вони складають значно меншу частину, однак по затребуваності в техніці не уступають цим компонентам, а інколи мають більшу значення. До інертних газів відносять аргон, гелій, ксенон, криптон, неон та радон. В даному розділі дисертаційної роботі представлені бінарні суміші вказаних інертних газів, крім радону.

Інертні гази та їх суміші представляють інтерес для багатьох галузей техніки та промисловості. Зважаючи на це, а також на підставі того, що більшість окремих речовин отримуються із сумішей необхідні не лише точні експериментальні дані по таким сумішам, але й методика їх аналітичного опису.

Раніше було відмічено, що вперше огляд сумішей провів А. Кідней із співавторами [27]. В його роботі був проведений аналіз та впорядкування всіх наявних публікацій, як по розрахунку так і по методикам отримання дослідних даних для бінарних сумішей.

Для сумішей аргон-криптон, аргон-неон, аргон-гелій, криптон-неон, криптон-ксенон, неон-гелій та неон-ксенон різними авторами були отримані експери-

ментальні дані про фазову рівновагу рідина-пара в різноманітних інтервалах параметрів.

Перелік експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в сумішах інертних газів, які були використанні при складанні рівнянь приводиться в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Характеристика експериментальних даних, використаних при складанні рівнянь для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара

Суміш	Рік	Автор і джерело	Число точок		Інтервали параметрів			
			p'	p''	T , К	P , МПа	x , %	y , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ar-Kr	1966	Дейвіс [58]	17	17	104 – 116	0,19–0,86	11–90	65–99
	1975	Шоутен [59]	127	137	138 – 148	0,34 – 4,40	4–97	2–99
	1977	Мастера [36]	41	41	84 – 125	0,06 – 1,58	3–85	22–99
Ar-Ne	1964	Скріпка [39]	5	5	90,5	0,6–2,62	0,4–2	72–92
	1965	Стрітт [60]	51	50	84–130	0,74–7,24	0,4–9	17–97
	1967	Стрітт [61]	31	31	96–129	7,5–56,6	9–45	46–93
	1971	Стрітт [62]	36	36	87–94	6,38–101,73	5–56	64–96
	1974	Трапенірс [63]	49	47	93–138	1,03–101,34	0,7–57	1–94
	1978	Скріпка [42]	50	50	99–120	1,96–20,60	1–28	54–94

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ar-He	1964	Скріпка [39]	5	5	90	0,60-2,63	0,04–2	74–94
	1969	Стрітт [64]	21	21	91-130	1,41-68,93	0,1–41	26–99
	1971	Стрітт [65]	7	7	98	22,10-71,70	2–60	28–98
	1978	Скріпка [42]	66	60	91-115	0,98-21,57	0,05–6	46–98
Kr-Ne	1980	Трапенірс [66]	69	70	123–178	0,54–88,00	0,1–53	37–97
Kr-Xe	1970	Каладо [67]	9	10	161	0,08–1,10	14–85	70–97
	1983	Каладо [68]	118	110	165–269	0,106–6,61	2–90	5–96
Ne-He	1967	Кнорн [69]	22	22	25–27	0,61–5,17	0,2 – 3	91 – 95
	1967	Хек [70]	52	60	26–41	0,28 – 20,34	0,8 – 36	8 – 93
Ne-Xe	1980	Діренберг [71]	154	152	162–279	1,57–152,00	0,2–61	37–98

Р. Дейвіс та співавтори дослідили суміш аргон-криптон [58] за допомогою установки, що була описана в їх попередній роботі [72] по дослідженню суміші метан-монооксид вуглецю. В установку були внесені декотрі зміни, пов'язані з вимірювання тиску, оскільки використання ртутних манометрів було неможливе. Компанією Budenberg Gauge Co був спроектований спеціальний прилад для вимірювання тиску з точністю $\pm 0,005\%$. Дослідження цієї ж суміші провели Дж. Шоутен та співавтори [59] за допомогою статистичного методу, оскільки попе-

редні автори дослідили суміш при менших параметрах температури та тиску, а також автори вважали даний метод більш точним та простим в порівнянні із циркуляційним та методом очки роси, що відображено в його попередній роботі із Н. Трапенірсом [73], що присвячена експериментальному обладнанню. Температура виміряв платиновий термометр опору з точністю 0.001°K . Для визначення складу зразків використовували катарометр, а точність визначання складу суміші була 0,1%.

Суміш азот-криптон дослідив С. Мастера [36]. В лабораторних умовах він отримав дані для чотирьох ізотерм після вдосконалення установки для роботи при високому тиску та надав результати до ОТІХХП.

В. Стрітт [60] використав циркуляційний метод для отримання даних про фазову рівновагу для суміші аргон-неон. Автор порівняв отримані дані з попередніми авторами Ф. Каражом та Г. Халсі [74], що досліджували цю суміш. Дані по цим авторам не використані при складанні рівнянь, оскільки мають незначну кількість даних тільки по рідині. Температури вимірювались за допомогою платинового термометру опору та мосту Мюллера з похибкою $0,01^{\circ}\text{K}$, а тиск за допомогою трубки Бурдона з точністю 1,5 фунти на квадратний дюйм. Зразки рівноваги рідини та пари були проаналізовані методом термічної кондуктивності. Цей же автор проводив подальші дослідження суміші [61, 62] за допомогою того ж методу, але з деякими удосконаленнями установки, щоб збільшити інтервал параметрів тиску. Температура та тиск вимірювались за допомогою тих же методів і похибки не змінились. Максимальне відхилення складало 1% у порівнянні з попередніми дослідженнями.

Н. Трапенірс та Дж. Шоутен [63] провели дослідження суміші аргон-неон за допомогою статистичного методу, при цьому збільшивши інтервал вимірювання температури та провели порівняння отриманих даних з попереднім автором. Зразки рівноваги рідини та пари були проаналізовані тим же методом що і у В. Стрітта. Вони отримали добру відповідність даних при низькій температурі. Незначні відхилення при вищих температурах можуть бути обумовлені різними методами отримання даних.

В.Г. Скріпка та Н.М. Дихно [39] отримали експериментальні дані для сумішей цієї ж суміші за допомогою циркуляційного методу дослідження фазової рівноваги. Заміри тиску проводились зразковим пружинним манометром з класом точності 0,2, а температура – платиновим термометром опору для низьких температур з точністю 0,02-0,03°K. Аналіз пари проводився за допомогою інтерферометра, який калібрувався на склад кисню, аргону та азоту в інертному газі, а рідини – адсорбційним методом. По даним авторів відхилення вимірювання фаз складає 0,1-0,3%.

В.Г. Скріпка та Н.Н. Любанова [42] за допомогою статистичного методу отримали дані для суміші аргон-неон. Температуру заміряли за допомогою платиновим термометром опору, а точність вимірювання складала $\pm 0,01$ K. Тиск вимірювали за допомогою зразкових манометрів. Аналіз складу співіснуючих фаз після відбору зразків проводили інтерферометром.

Суміш аргон-гелій досліджували В.Г. Скріпка [39,42], В. Стрітт [64] та В. Стрітт разом з Дж. Хіллом [65]. В.Г. Скріпка зі співавторами [39,42] дослідили дану суміші такими методами, як і суміші азот-гелій та кисень-гелій. У роботі [64] установка для дослідження та метод були такі самі, що використовувалась для суміші аргон-неон. Похибка при визначенні температури складала $\pm 0,03^\circ\text{K}$. Результати експерименту показали добру відповідність. Раніше цю ж суміш досліджували Дж. Сінор та Ф. Курата [75], але дані не були використані оскільки включали обмежену кількість точок в рідинній фазі. Для роботи [65] установка була модифікована двуступінчатим компресором для визначення параметрів при вищому тиску. Тиск виміряли за допомогою трубки Бурдона з точністю $\pm 0,1\%$ від шкали. За допомогою аналізатора теплопровідності аналізувались зразки суміші. Дані отримані В. Стріттом у роботі [61] автор вважає більш точними завдяки більш точному контролю за температурою.

Суміш криптон-неон була досліджена Н. Трапенірсом та Дж. Шоутеном [66]. Для дослідження рівноваги вони обрали статистичний метод. Температура замірялась за допомогою платинового термометру супротиву з чутливістю 0.001°C . Невизначеність даних складає 0,05 моль%.

Дослідження суміші криптон-ксенон провів Дж. Каладо та Л. Ставлі [67] при температурі 161,38 К. Криптон та ксенон найбільш вищої чистоти були дистильовані у колонні. Суміш буда підготовлена в удосконаленій установці, що описана в роботі [61]. Тиск був заміряний за допомогою спеціально виготовленого газового манометру.

Пізніше Дж. Каладо із співавторами [68] проводив подальше дослідження даної суміші за допомогою техніки рециркуляції пару. Результати експерименту були порівнянні з прогнозами по рівнянню стану Пенга-Робінсона, що дали добру точність. Температура була заміряна за допомогою платинового термометру супротиву та мосту Мюллера відрегульованими на чутливість 0,01 К. Тиск заміряли цифровим манометром з точністю 0,25%. Дослідження були проведені для десяти ізотерм.

М. Кнорн [69] провів дослідження суміші неон-гелій. Для аналізу парової та рідинної фаз був використаний метод газової хроматографії. Невизначеність отриманих даних складає для гелію $\pm 0,02\%$ для рідинної та $\pm 0,1\%$ для парової фаз.

У тому ж році дану суміш дослідв Ц. Хек та П. Баррік [70]. Дані були отримані в апараті рециркуляції пари з відбором безпосередньо обох фаз після встановлення рівноваги. Точність визначення всіх отриманих даних складає $\pm 3\%$. Тиск виміряли за допомогою приладу Хейзе з відкаліброваною точністю $\pm 0,1\%$ від шкали. Температуру заміряли за допомогою платинового термометра супротиву з чутливістю 0.05°C

А.Діренберг зі співавторами [71] провели експериментальне дослідження суміші неон-ксенон за допомогою метода як у попереднього автора [67]. Точність визначення складу не більше 0,001 мольної фракції.

В якості прикладу на рисунках 3.1 та 3.2 показані діаграми тиск-температура для сумішей аргон-криптон та криптон-ксенон та діапазон досліджених даних, які відносяться до I типу за класифікацією П. Ван-Коніненберге та Р. Скотта [46].

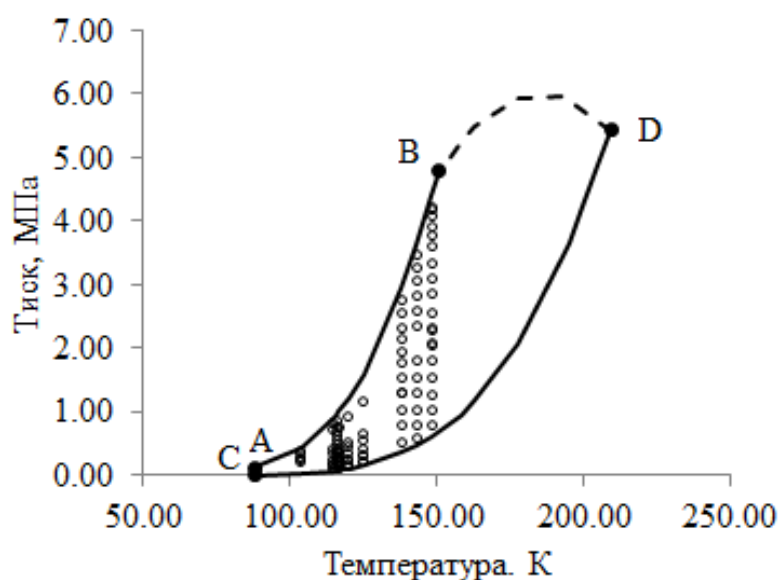


Рис. 3.1. Діаграма р-Т суміші аргон-криптон (криві пароутворення: аргону – АВ, криптону – CD; критична лінія – -----, дослідні дані – •)

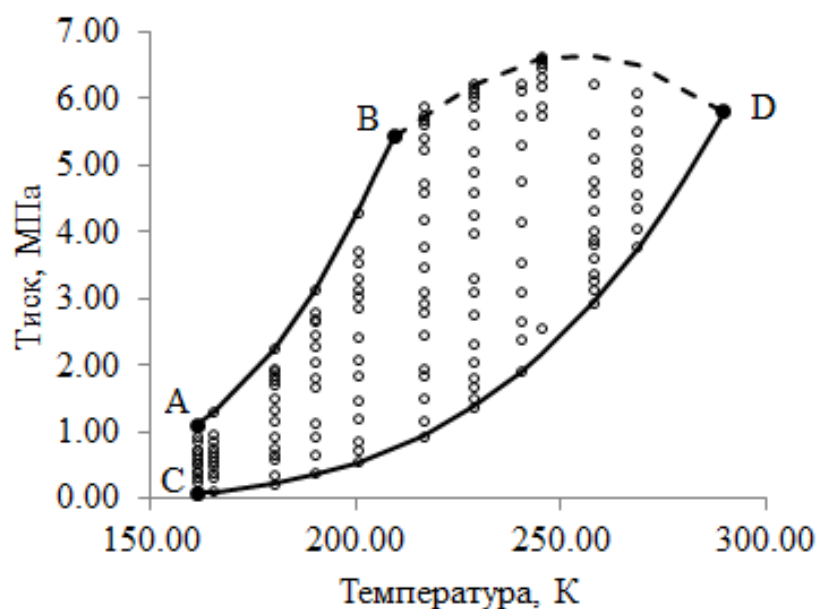


Рис. 3.2. Діаграма р-Т суміші криптон-ксенон (криві пароутворення: криптону – АВ, ксенону – CD; критична лінія – -----, дослідні дані – •)

3.2. Вибір форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги.

Як було зазначено раніше, в результаті проведення дисертаційного дослідження було запропоновано дві форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара. Із сімох сумішей представлених в даному розділі лише одна, а саме аргон-криптон була розрахована за рівнянням (2.4), оскільки для неї спостеріга-

ється помірне зростання тиску з підвищення концентрації. Це ілюструє рисунок 3.3, на якому представлені ізотерми суміші аргон-криптон по даним [58].

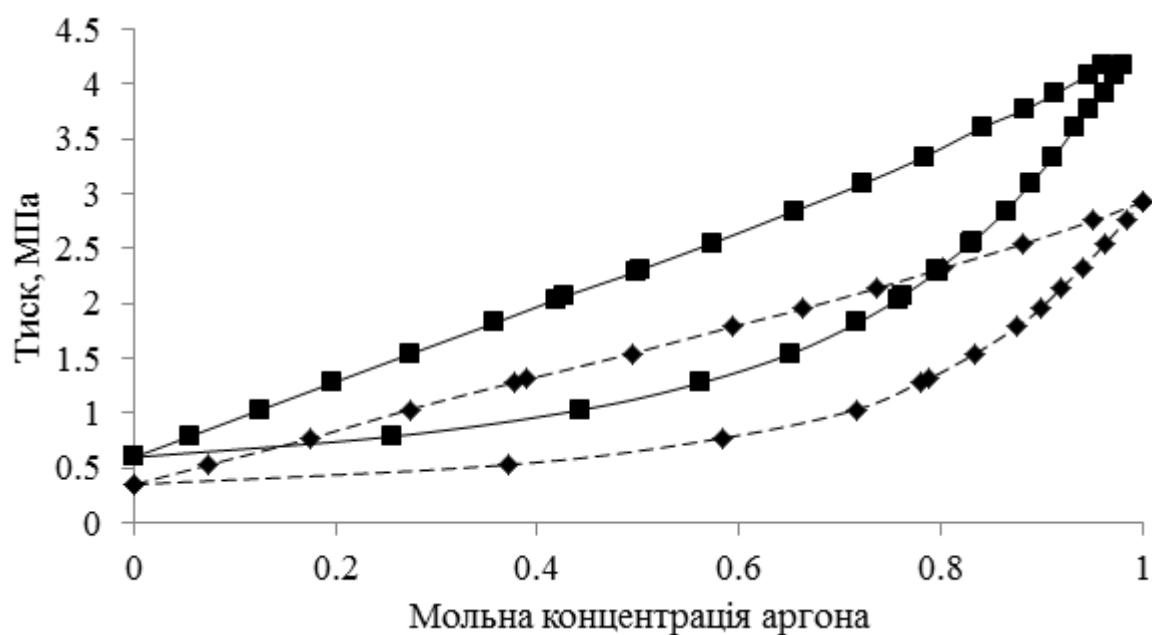


Рис. 3.3. – Ізотерми фазової рівноваги рідина-пара суміші аргон-криптон

—◆— T=138 K, —■— T=148 K

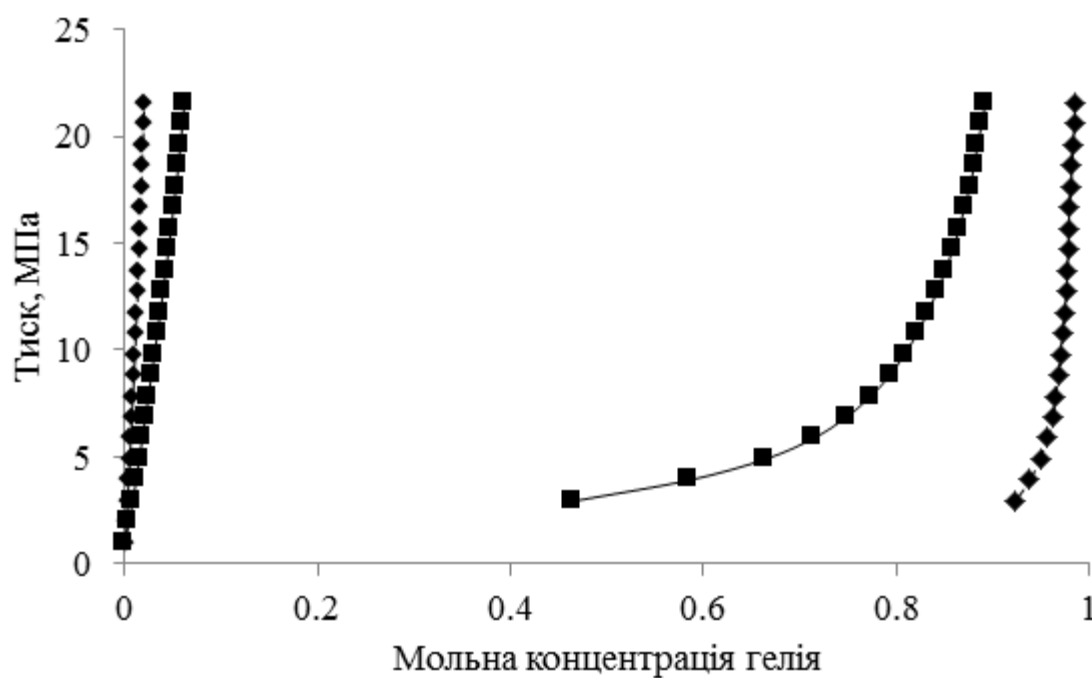


Рис. 3.4. – Ізотерми фазової рівноваги рідина-пара суміші аргон-гелій

—◆— T=91 K, —■— T=117 K

Для сумішей аргон-неон, аргон-гелій, криптон-неон, криптон-ксенон, неон-геоїй та неон-ксенон використана рівняння у формі (2.1), бо для них характерний різкий ріст тиску на ізотермах, а температура суміші вище критичної температури низькокиплячого компонента. Це видно із рисунка 3.4, на якому представлені ізотерми суміші аргон гелій по даним [36].

3.3. Рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах інертних газів

Для суміші аргон-криптон розрахунок фазової рівноваги рідина-пара проводився за допомогою рівняння у формі (2.4) на підставі дослідних даних, що наведені в таблиці 3.1. При розрахунку значення тиску насичення аргону та криптому брались із монографії [52]. В таблиці 3.2. наведені коефіцієнти рівнянь для суміші аргон-криптон, що розраховувались по рівнянню (2.4).

Таблиця 3.2. Коефіцієнти M'_k на M''_k рівнянь у формі (2.4) для розрахунку фазової рівноваги

Ar-Kr								
k	M'_k	i_k	j_k	l_k	M''_k	i_k	j_k	l_k
1	$2,6540 \cdot 10^{-2}$	0,5	1,55	0,8	$-2,4069 \cdot 10^8$	4	1	-3,75
2	$5,2069 \cdot 10^0$	0,9	0,8	-0,5	$4,6677 \cdot 10^{-4}$	1	1	2
3	$-1,0532 \cdot 10^{-2}$	0,5	1	1	$-1,1817 \cdot 10^{-3}$	1	1	1,75
4					$5,3416 \cdot 10^{-1}$	2	1,25	-0,5

Для сумішей аргон-неон, аргон-гелій, криптон-неон, криптон-ксенон, шелій-неон та неон-ксенон були складені рівняння у формі (2.1). При розрахунку значення тиску насичення аргону, криптому, неону та ксенону брались із монографії [52], а для гелію – з [53].

В таблиці 3.3. наведені коефіцієнти рівнянь у формі (2.1) для шести бінарних сумішей.

Таблиця 3.3. Коефіцієнти M'_k на M''_k рівнянь у формі (2.1) для розрахунку фазової рівноваги

	Ar-Ne			Ar-He		
1	2			3		
k	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$-1,0076 \cdot 10^1$	0,13	0,25	$-5,5756 \cdot 10^5$	0,5	-2,25
2	$1,9006 \cdot 10^1$	0,25	3	$4,4716 \cdot 10^7$	0,5	-3
3	$0,5322 \cdot 10^0$	0,15	1	$1,7116 \cdot 10^{-7}$	1,25	3,5
4	$7,1301 \cdot 10^1$	0,15	-0,1	$1,6701 \cdot 10^{-1}$	1	-0,75
5	$-3,6843 \cdot 10^0$	0,25	0,15			
k	M''_k	i_k	j_k	M''_k	i_k	j_k
1	$1,8431 \cdot 10^3$	0,13	0,25	$-8,1944 \cdot 10^7$	0,75	-3
2	$2,5212 \cdot 10^{-12}$	0,25	3	$1,6936 \cdot 10^{-2}$	0,15	1
3	$-9,6082 \cdot 10^0$	0,15	1	$7,9355 \cdot 10^7$	1	-3
4	$-4,4110 \cdot 10^3$	0,15	-0,1	$1,8988 \cdot 10^4$	0,25	-1,75
5	$1,2193 \cdot 10^2$	0,25	0,15			
	Kr-Ne			Kr-Xe		
k	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$1,9481 \cdot 10^6$	0,4	-2,45	$1,0967 \cdot 10^{-1}$	0,5	0
2	$-3,3614 \cdot 10^{-9}$	1,35	3,95	$-6,9565 \cdot 10^1$	0,5	0,5
3	$-3,2357 \cdot 10^{-4}$	0,1	1,15	$1,6150 \cdot 10^{-2}$	1	1
4				$-6,8144 \cdot 10^{-1}$	1	0
5				$-1,1795 \cdot 10^{-1}$	1,5	0,5

1	2			3		
k	M''_k	i_k	j_k	M''_k	i_k	j_k
1	$-1,7216 \cdot 10^7$	0,45	-2,5	$-1,8340 \cdot 10^0$	1	0
2	$4,1439 \cdot 10^8$	0,5	-3,2	$1,0366 \cdot 10^{-2}$	1	1
3	$-1,8986 \cdot 10^{-2}$	1,25	1,5	$-1,0348 \cdot 10^{-2}$	2	1
4	$1,0341 \cdot 10^0$	1	0,8	$4,2492 \cdot 10^0$	2	0
5				$-5,2959 \cdot 10^{-15}$	6	6
	He-Ne			Ne – Xe		
k	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$-4,8319 \cdot 10^{-4}$	0,15	2	$-3,8046 \cdot 10^7$	0,45	-2,55
2	$1,5642 \cdot 10^4$	0,25	-2	$2,8608 \cdot 10^8$	0,5	-3
3	$-9,17207 \cdot 10^0$	0,15	0	$-3,1583 \cdot 10^{-2}$	1,25	1,5
4	$-6,4200 \cdot 10^{-3}$	0,75	2	$1,5509 \cdot 10^0$	1	0,8
5	$-3,6417 \cdot 10^2$	0,5	-1			
6	$4,4793 \cdot 10^{-1}$	0,5	1			
k	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$-1,2911 \cdot 10^{-6}$	0,05	3,95	$-3,9356 \cdot 10^6$	1,4	-2,3
2	$7,7596 \cdot 10^2$	2,9	-1,5	$1,6848 \cdot 10^8$	2,75	-3,05
3	$8,9793 \cdot 10^{-3}$	1,85	1,7	$6,9647 \cdot 10^{-7}$	1,15	2,85
4	$6,9591 \cdot 10^0$	0,1	-0,15	$1,7957 \cdot 10^1$	0,9	-0,2
5	$-4,7292 \cdot 10^3$	0,15	-1,95			
6	$5,2727 \cdot 10^{-1}$	1,05	0,65			

Для оцінки точності складених рівнянь виконано зіставлення розрахованих по ним значень тиску рідини та пари з дослідними даними, що використовувались при складанні рівнянь. В таблиці 3.4. наведена коротка характеристика даних та середні квадратичні відносні невизначеності $\delta p'$ і $\delta p''$ дослідних даних від розрахованих для всіх сумішей.

Таблиця 3.4. Характеристика експериментальних даних та точності їх апроксимації.

Суміш	Форма рівняння	Кількість точок	Інтервал параметрів		Кількість коефіцієнтів.		$\delta p', \%$	$\delta p'', \%$
			T, K	p, MPa	M'	M''		
Ar-Kr	(2.4)	195	85 –148	0,06–1,58	3	4	3,42	3,72
Ar-Ne	(2.1)	222	84–138	0,016–102,00	5	5	4,54	4,71
Ar-He		99	90-130	0,60-71,70	4	4	3,51	4,25
Kr-Ne		70	123–178	0,54–88,00	3	4	3,81	4,43
Kr-Xe		127	161–269	0,08–6,61	5	5	3,91	4,83
Ne-He		82	25 –42	0,28 –20,34	6	6	4,90	4,94
Ne-Xe		154	163–279	1,57–152,00	4	4	4,02	4,54

Середні квадратичні відхилення дослідних даних від розрахункових складають від 3,42 до 4,94%, а кількість коефіцієнтів від 3 до 6. На якість розрахунків впливає кількість використаних джерел різних авторів.

На рисунку 3.5 представлені ізотерми на P - x діаграмі порівняння експериментальних значень тиску для суміші криптон-ксенон [68] та розрахованих за рівнянням у формі (2.1) та рівнянням стану Пенга-Робінсона (1.36) [22]. Для визначення тиску за рівнянням Пенга-Робінсона для чистих компонентів були взяті табличні значення критичної температури та тиску, а також ацентричний фактор [54], який для «благородних газів», таких як аргон, ксенон та інших дорівнює ну-

лю, а для інших сферичних молекул наближається до нього. Значення коефіцієнту бінарної взаємодії було взято з роботи [68], оскільки автори проводили перевірку параметрів вказаної суміші, використовуючи рівняння Пенга-Робінсона. Як видно із даного рисунку форма (2.1) поступається рівнянню Пенга-Робінсона, але достатньо точно описує дослідні дані.

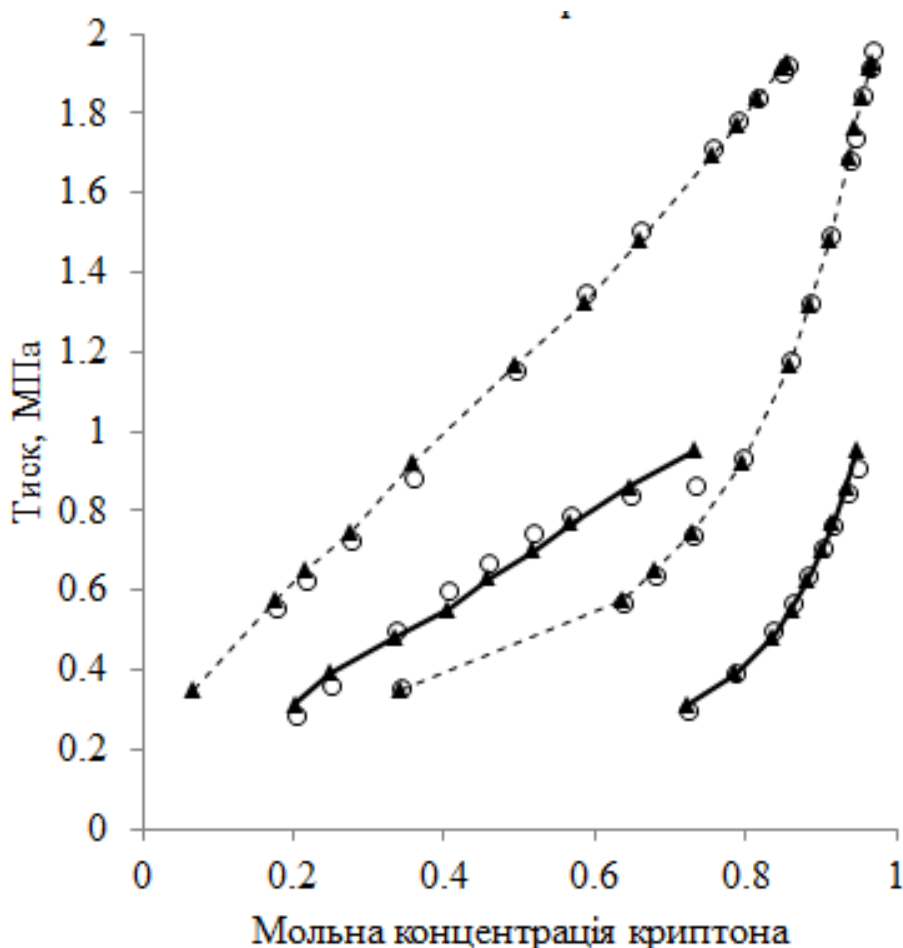


Рис 3.5. Порівняння розрахованих значень тиску за рівняннями (1) та Пенга-Робінсона (PR EOS) для суміші криптон-ксенон
(— — $T=166$ K; - - - - - $T=180$ K; \circ — (1); \blacktriangle — PR EOS)

По складеним рівнянням можна розрахувати методами ітерації [50] будь-який параметр фазової рівноваги. Розрахунки складу та температури співіснуючих фаз показали задовільну невизначеність розрахованих значень x , y , T' і T'' з дослідними даними. Це відображають наведені в таблиці 3.5. середні квадратичні абсолютні невизначеності Δx , Δy , $\Delta T'$ і $\Delta T''$.

Таблиця 3.5. Характеристика експериментальних даних та точності опису складу та температури.

Су-міш	Форма рівняння	Кількість точок	Інтервал параметрів		Δx	Δy	$\Delta T', K$	$\Delta T'', K$
			T, K	p, MPa				
Ar-Kr	(2.4)	195	85 – 148	0,06–1,58	0,016	0,020	0,458	0,583
Ar-Ne	(2.1)	222	84 – 138	0,016–102	0,011	0,020	0,662	0,537
Ar-He		99	90 – 130	0,60–71,7	0,018	0,022	0,712	0,751
Kr-Ne		70	123–178	0,54–88	0,012	0,012	0,178	0,183
Kr-Xe		127	161–269	0,08–6,61	0,031	0,021	0,765	0,849
Ne-He		82	25–42	0,28 – 20,34	0,021	0,023	0,33	0,37
Ne-Xe		154	163–279	1,57–152,00	0,014	0,015	0,181	0,189

На рисунках 3.6-3.8 представлені гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянням (2.4) для суміші аргон-криптон та (2.1) для 4 інших сумішей. На гістограмах показані середні квадратичні невизначеності дослідних значень тиску від розрахованих.

На гістограмі для суміші аргон-гелій (рис. 3.7) не представлені по 7 значень $\delta p'$ та $\delta p''$, що перевищують 10%.

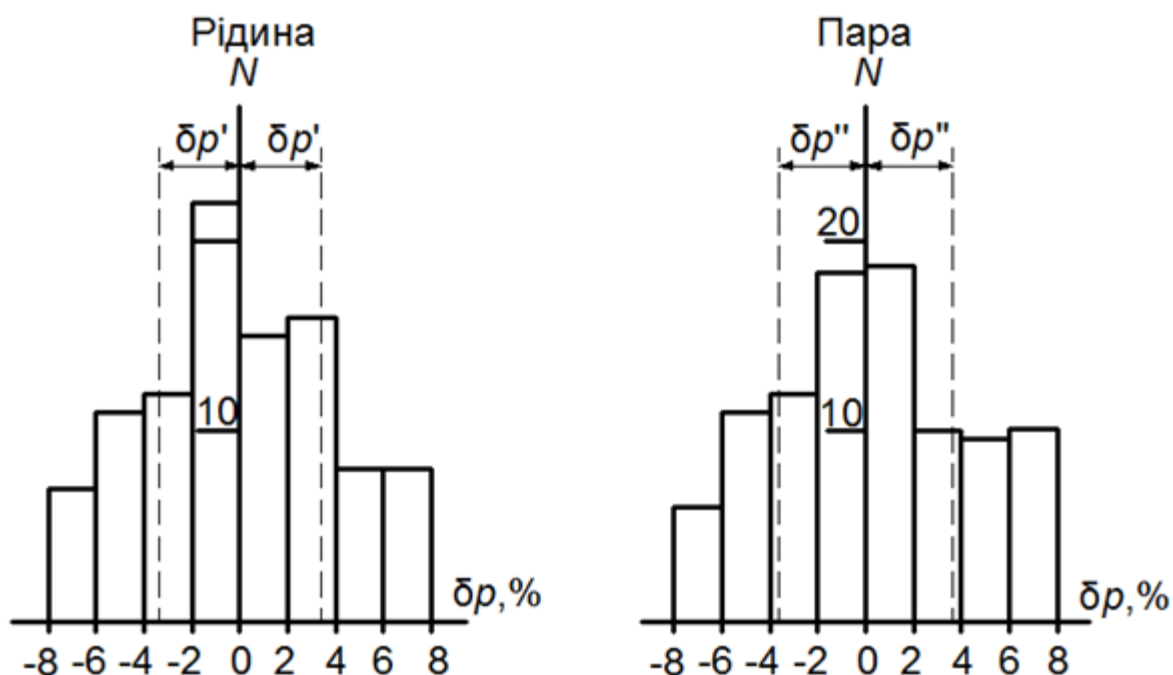


Рис. 3.6. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.4) для суміші аргон-криптон.

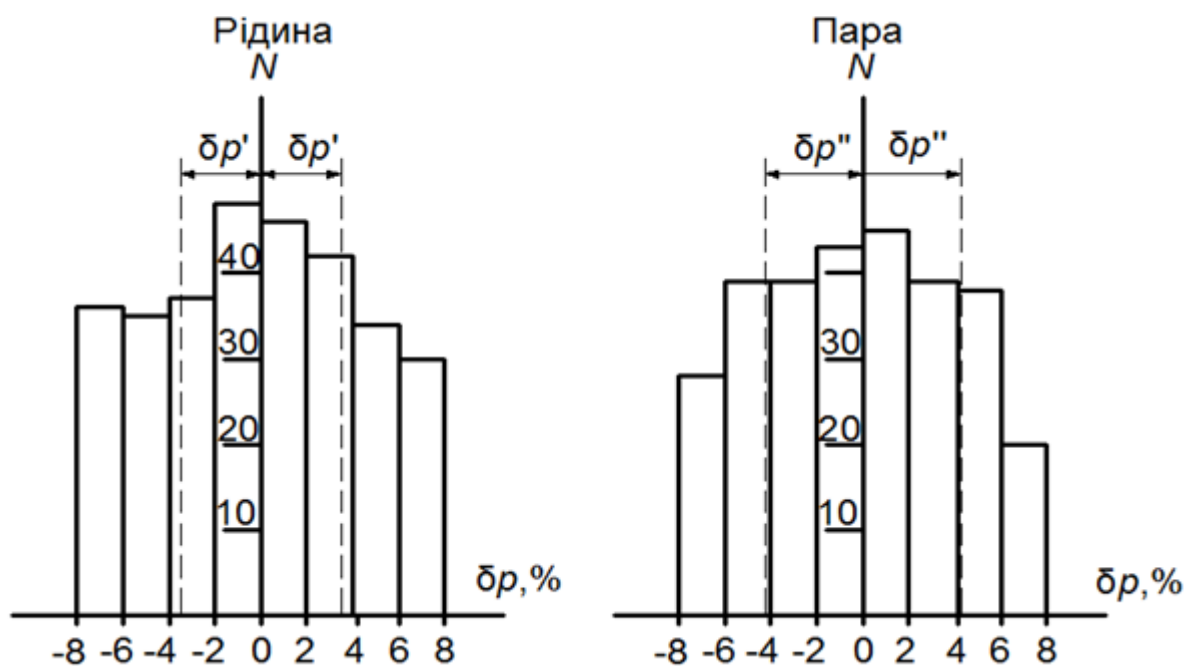


Рис. 3.7. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.1) для суміші аргон-гелій.

На гістограмі криптон-неон (рис. 3.8) не показано 1 значення $\delta p''$, що перевищує 8%.

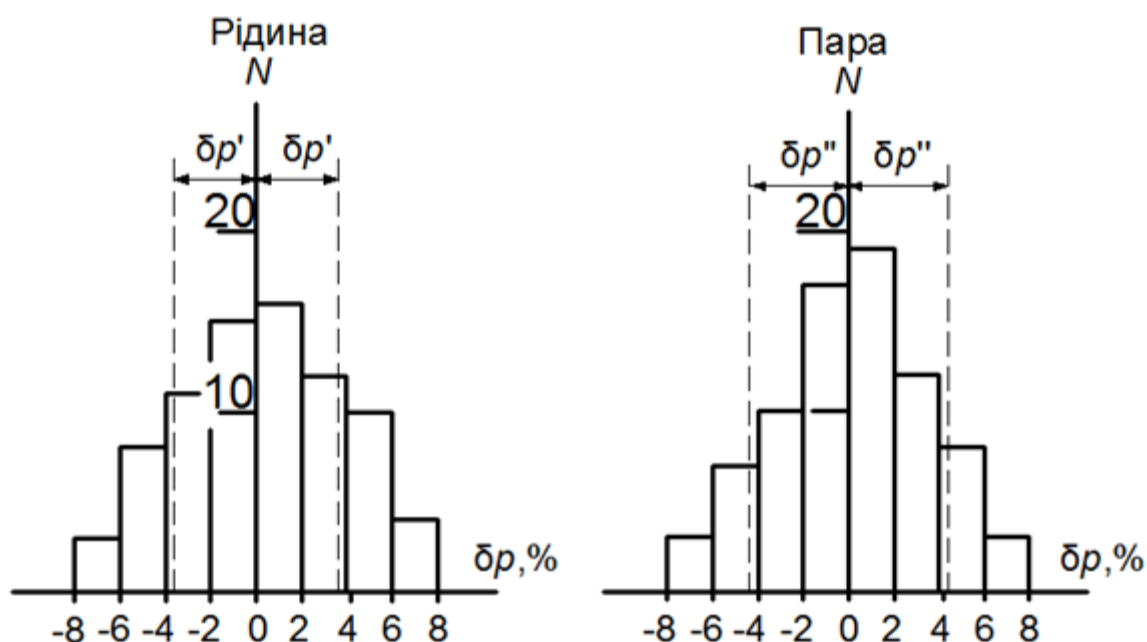


Рис. 3.8. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.1) для суміші криптон-неон.

Однак при розрахунку значень $\delta p_{\text{ср}}$ усі невказані на гістограмах точки були враховані. Як видно з гістограм розподілення невизначеностей достатньо близьке до нормального, враховуючи досить обмежену кількість даних, в деяких випадках, та різноманіття авторів, що досліджували суміші різними методами та приладами.

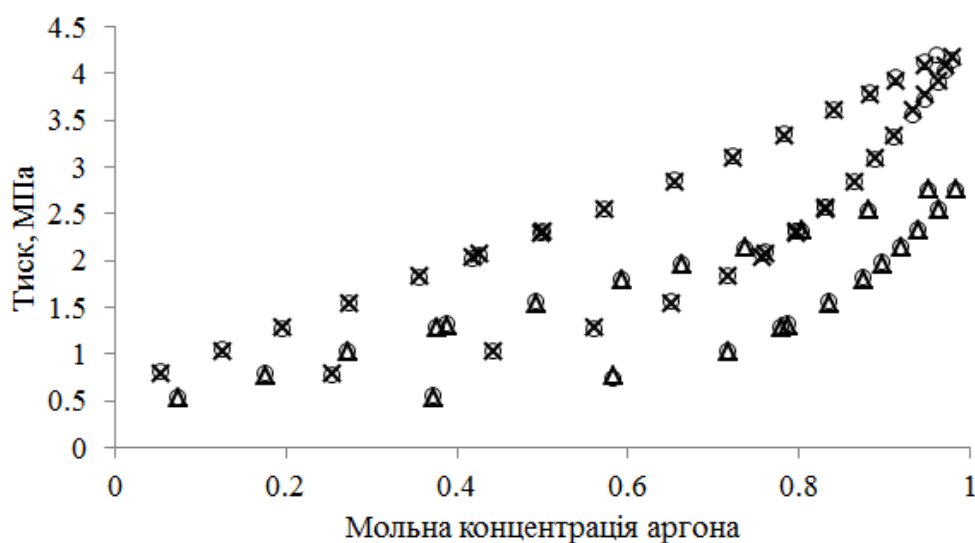


Рис. 3.9. Порівняння дослідних та розрахованих за рівнянням (2.4) даних на ізотермах для суміші аргон-криптон
(\times – $T=138$ К; Δ – $T=148$ К; \circ – рівняння (2.4))

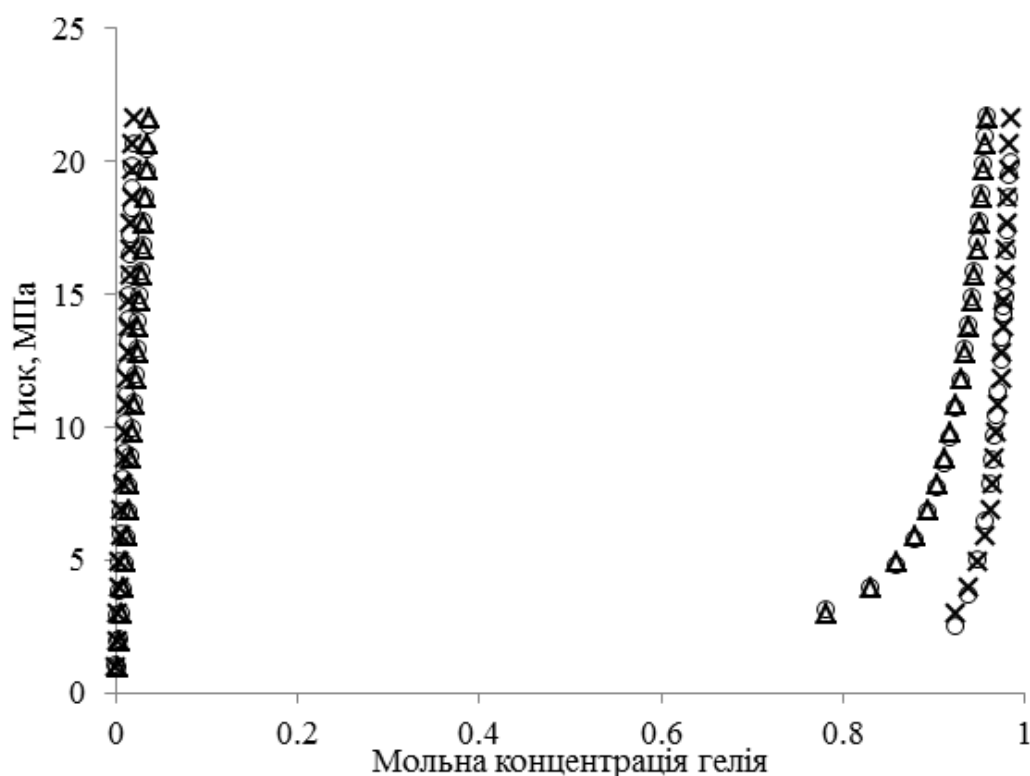


Рис. 3.10. Порівняння дослідних та розрахованих за рівнянням (2.1) даних на ізотермах для суміші аргон-гелій.

(\times – $T=91$ К; Δ – $T=103$ К; \circ – рівняння (2.1))

На рисунку 3.9 представлені дослідні значення тиску у суміші аргон-криптон, що були отримані Дж. Шоутен та співавтори [59], та значення, що були розраховані за допомогою рівняння (2.4) на двох ізотермах 138,15 К та 148,15 К.

На рисунку 3.10 представлені дослідні значення тиску суміші аргон-гелій, що були отримані В.Г. Скрипка разом з Н.Н. Лобановою [42] та розраховані значення за рівнянням (2.1) на ізотермах 90,67 К та 102,95 К.

Як видно з даних рисунків та таблиці 3.4 більші неточності спостерігаються у бінарних сумішах, для яких характерний різкий ріст тиску на ізотермах та були розраховані за рівнянням по формі (2.1).

3.4. Висновки

1. Проведений огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах інертних газів. Було розглянуто 7 сумішей, а саме аргон-криптон, аргон-неон, аргон-гелій, криптон-неон, криптон-ксенон, неон-гелій та неон-ксенон для яких було відібрано дослідні дані.

2. За допомогою запропонованих форм рівнянь для даних сумішей була розрахована фазова рівновага рідина-пара. При виборі форми рівняння було враховано поведінку суміші, а саме ріст тиску на ізотермах. Для суміші аргон-криптон була використана форма для випадків, коли температура суміші менше критичної температури низькокиплячого компонента та спостерігається помірний ріст тиску. Для інших сумішей, де відбувається різкий ріст тиску на ізотермах використана друга форма рівняння.

3. При розрахунках була використана програма для вибору оптимального числа коефіцієнтів.

4. Складені та розраховані рівняння, що описують дослідні дані про фазову рівновагу рідина-пара в сімох бінарних сумішах інертних газів. Зіставлення розрахованих даних із дослідними показало, що рівняння мають задовільну точність та можуть бути використані при наукових та інженерних розрахунках.

4. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДАНІ ТА РОЗРАХУНОК ФАЗОВОЇ РІВНОВАГИ РІДИНА-ПАРА В БІНАРНИХ СУМІШАХ, ЩО МІСТЯТЬ ДІОКСИД ВУГЛЕЦЮ ТА МЕТАН

У даному розділі приведено огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах, що містять діоксид вуглецю або метан. Для них описується метод отримання та аналітичні методи опису. Проведений вибір форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги, які відображають залежність тиску рідини або пари від температури та складу. На основі експериментальних даних проведений розрахунок фазової рівноваги рідина-пара.

4.1 Огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в бінарних сумішах, що містять діоксид вуглецю або метан

До складу повітря, окрім кисню, азоту та інертних газів також входять діоксид вуглецю та метан. В даному розділі дисертаційної роботи представлені бінарні суміші, що містять діоксид вуглецю або метан.

Дані речовини використовують в багатьох галузях промисловості, а саме харчовій, паливній та інших. Виходячи з цього а також на підставі того, що більшість окремих речовин отримуються із сумішей необхідні не лише точні експериментальні дані по таким сумішам, але й методика їх опису.

А. Кідней із співавторами роботі [27] провів аналіз та впорядкування всіх наявних публікацій, як по розрахунку так і по методикам отримання дослідних даних для бінарних сумішей, що містять діоксид вуглецю або метан.

Для 7 бінарних сумішей, а саме діоксид вуглецю-азот, діоксид вуглецю-кисень, діоксид вуглецю-аргон, діоксид вуглецю-гелій, діоксид вуглецю-метан, метан-аргон та метан-гелій різними авторами були отримані експериментальні дані про фазову рівновагу рідина-пара в різноманітних інтервалах параметрів.

Перелік експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара в сумішах, що містять діоксин вуглецю або метан, які були використанні при складанні рівнянь приводиться в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Характеристика експериментальних даних, використаних при складанні рівнянь для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара

Суміш	Рік	Автор і джерело	Число точок		Інтервали параметрів			
			p'	p''	T , К	P , МПа	x , %	y , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
CO ₂ -N ₂	1965	Чуе [76]	2	2	273	5,51–8,27	4–10	23–37
	1978	Сомейт [77]	21	21	270	3,42–9,63	0,4–14	5–42
	1983	Аль-Саххаф [78]	13	13	220–240	1,51–9,95	1–16	33–83
	1985	Йорізане [79]	33	32	273–298	4,50–9,99	2–16	6–40
	1989	Браун [80]	13	48	250–270	2,60–9,10	1–13	24–63
	1989	Браун [81]	11	11	220–270	1,01–9,62	1–14	18–83
	1992	Сюй [82]	18	18	288–293	6,00–9,70	0,50–15	2–20
CO ₂ -O ₂	1965	Муірбрук [83]	11	11	273	5,20–9,92	4–16	22–40
	1965	Чуе [76]	2	2	273	5,51–8,27	4–12	25–39

1	2	3	4	5	6	7	8	9
CO ₂ -O ₂	1970	Фреденслунд [84]	51	51	223– 283	1,01–9,12	0,6–22	6–82
	1972	Фреденслунд [85]	7	7	223	0,93–8,71	0,4–18	22–81
CO ₂ -Ar	2008	Коклет [86]	44	44	233– 299	1,52–9,99	0,5–58	1–75
CO ₂ -He	1968	Макендрік [87]	41	50	220– 290	0,99– 20,22	0,1–6	4–92
	1970	Бьорфілд [88]	30	30	253– 293	2,98– 14,11	0,10–5	5–82
CO ₂ - CH ₄	1976	Давалос [89]	33	34	230– 270	0,89–8,52	1–58	8–76
	1978	Сомейт [77]	9	12	270	3,19– 8,43	2–31	13–40
	1982	Аль-Саххаф [78]	27	27	219– 270	0,58– 8,51	2–55	10–79
	1992	Сюй [82]	21	21	288– 293	5,12– 8,15	1–18	4–20
CH ₄ -Ar	1966	Спроу [90]	9	9	90,67	0,027– 0,086	8–91	60–99
	1972	Дункан [91]	63	63	105– 126	0,18–1,33	15–88	50–96
	2018	Хан [92]	70	70	94 –134	0,02– 2,54	19–88	52–98
CH ₄ -He	1966	Сінор [93]	32	27	93– 188	2,75–13,7 9	0,06–13	6–99
	1967	Хек [94]	51	41	95– 185	0,48– 20,53	0,01–11	0,6–99

1	2	3	4	5	6	7	8	9
CH ₄ -He	1971	Родес [95]	40	43	94– 191	6,88– 26,21	0,2–21	9–99
	1971	Деванус [96]	29	34	124–191	2,08 –6,93	0,2–4	3–92

П. Чуе та співавтори провели термодинамічний аналіз сумішей діоксид вуглецю-азот та діоксид вуглецю-азот [76] на одній ізотермі, щоб представити можливість використання моделі ван Лаара для багатокомпонентних, а саме для трьохкомпонентної суміші діоксид вуглецю-азот-кисень. Метою їх аналізу було описати залежність летучості компонента суміші від тиску, температури та складу. Для компонента у паровій фазі ця залежність задається коефіцієнтом летучості, а для рідинної – коефіцієнтом активності. Отримані значення були записані у формі таблиці.

Ф.А. Сомейт та А. Кідней [77] дослідили суміші діоксид вуглецю-азот та діоксид вуглецю-метан на одній ізотермі методом газової хроматографії. За допомогою відкаліброваного платинового термометру, що був підключений до мосту Мюллера та нульового детектора буда заміряна температура з точністю $\pm 0,02$ К. Підтримання температури проводили за допомогою занурюваного нагрівача з чутливістю 0,001 К, та постійно працюючої мішалки. Тиск вимірювали за допомогою одного з двох наявних датчиків Гайзе для якого відхилення складало $\pm 0,015$ атм. Точність аналізу систем складає $\pm 0,002$ мольної частки. Дані по суміші діоксид вуглецю-азот при даній температурі була опубліковані вперше.

А. Т. Аль-Саххаф та співавтори [78] продовжили дослідження суміші діоксид вуглецю-азот. Вони використали метод дослідження та модифіковану установку попередніх авторів. Основна модифікація заклечалась у двоступеневому охолодженні при низькотемпературних вимірюваннях рівноваги. Тиск вимірювали за допомогою датчиків Гайзе та Сігерс з похибкою 0,1%. Вимірювання провели на 2-х ізотермах, при чому ізотерма 220 К не поширювалась на критичну область, оскільки не було приладів для вимірювання.

Подальше дослідження даної суміші провели М. Йорізане та співавтори [79] за допомогою гравітаційного циркуляційного методу, де пара та рідина циркулюють під дією сил гравітації, що зменшує коливання тиску. Вимірювання температури проводились стандартним ртутним термометром з точністю $\pm 0,1$ К., а тиск – датчиком Бурдона з похибкою 0,5%. Невизначеності у складах фаз, в основному пов'язані з вибіркою у мольній частці і складає 0,005, але й може дорівнювати $\pm 0,1$ біля критичної області. Критичні значення були отримані графічним методом.

Т.С. Браун та співавтори дослідили суміш діоксид вуглецю-азот [80, 81]. Установка для дослідження суміші була описана в попередній роботі авторів [96] по дослідженню суміші діоксид вуглецю-етан та представляла собою модифікований апарат роботи [77], де замість одного датчику Гайзе використовувалось три на різні інтервали тиску. Відхилення тиску складає від 0,1 до 2,5 фунтів сили на квадратний дюйм в залежності від значення тиску.

Цю суміш досліджували Н. Сюй та співавтори [82] за допомогою модифікованої установки [98] на якій вони визначали фазову рівновагу рідина-пар сумішей, що включають холодоагент R-22. Основна модифікація полягає у заміні чутливого перетворювачу тиску на датчик Бурдона, що призвело до покращення точності вимірювання тиску $\pm 0,02$ МПа. Заміри значень температури проводились платиновим термометром супротиву із пробами, що знаходились на різній висоті. Похибка при вимірюванні температури складає $\pm 0,05$ К.

Н.К. Муїрбрук та Дж.М. Праусніц дослідили суміш діоксид вуглецю-кисень [83]. Дослідження проводили за допомогою циркуляції кожної фази через зовнішні трубки до рівноважного куба, що забезпечувала достатнє перемішування. Вимірювання температури проводились термометром. Що був відкалібрований Національним Бюро Стандартів. Для вимірювання тиску використовували прибор плаваючого-поршневого типу, розроблений Амінсо з похибкою 0,1%.

А. Фреденслунд та співавтори [84] провели дослідження цієї ж суміші за допомогою циркуляційного методу. За допомогою кварцового термометру заміряли температуру з точністю $\pm 0,02^\circ\text{C}$. а тиск – датчиком Бурдона з відхилен-

ням 0,5%. Повторне дослідження суміші цим же автором [85] показало добру відповідність даних при температурі -50°C .

Дослідження суміші діоксид вуглецю-аргон провели К. Коклет та співавтори [86] статичним методом. Тиск вимірювався за допомогою перетворювача типу РТХ611 з діапазоном 0...20 МПа. Збір даних про тиск та температуру за допомогою комп'ютера. Невизначеності складають $\pm 0,02\text{ K}$ та $\pm 0,0003\text{ МПа}$ завдяки ретельному калібруванню.

Бінарна суміш діоксид вуглецю-гелій була досліджена Р.Ф. Македніком із співавторами [87] методом газової хроматографії. Експеримент проводився на парорециркуляційній установці з прямим відбором фаз. Точність вимірювання температури склала 0,1 K та проводилась за допомогою платинового термометру супротиву з'єднаного з регулятором температури. Заміри тиску проводились датчиками Гайзе з похибкою $\pm 0,1\%$

Д.В. Бьорфілд та співавтори [88] також виконали дослідження даної суміші за допомогою розробленого ними апарату, що виключає порушення рівноваги при відборі проб. Температуру визначали за допомогою термопар відкаліброваних платиновими термометрами супротив з точністю визначення $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Тиск заміряли за допомогою перетворювача тиску з похибкою визначення $\pm 0,1\text{ атм}$.

Х. Давалос та співавтори [89] провели дослідження суміші діоксид вуглецю-метан за допомогою методу газової хроматографії. Була використана модифікована установка, що була описана в роботі Г.Л. Баугмана [99]. Для більш швидкого досягнення рівноваги систему зробили закритою, додали насос та змішувач для зразків, а також замінили мідну секцію з рівноважними лотками на таку ж із нержавіючої сталі. Тиск заміряли за допомогою датчика Гайзе та трубки Бурдона, а температуру на IPTS-68 з відкаліброваними платиновими термометрами супротиву. Ф.А. Сомейт та А. Кідней [77] продовжили дослідження цієї суміші, методом, що описаний раніше для суміші діоксид вуглецю-азот. Вони планували використовувати дані попереднього автора, але помітили розбіжності в паровій фазі при високому тиску, що зумовлено на їх думку вибіркою даних, а рідинна фаза ідеально збігається, тому вони дослідили всю ізотерму.

Т.А. Аль-Саххаф із співавторами [78] також проводив дослідження суміші діоксид вуглецю-метан. Своє дослідження вони проводили в тій же лабораторії, що й Ф.А. Сомейт та А. Кідней [77], тому використали їх метод та установку, яку дещо модифікували. Основна модифікація заклечалась у двоступеневому охолодженні приладів низькотемпературних замірів рівноваги рідина-пара. Дослідження цієї суміші провів також Н. Сюй та співавтори [82], методом та установкою, що був описаний раніше для суміші діоксид вуглецю-азот.

Ф.Б. Спроу та Дж.М. Праусніц [90] провели дослідження суміші метан-аргон. Дослідження проводили динамічним методом на установці, що була описана К. Екертом та Дж.М. Праусніцом [100] в їх роботі по дослідженню рівноваги рідина-пара у сумішах аргон-етан та азот-тетрафторид вуглецю.

Дану суміш також дослідили А.Дж. Дункан та М.Дж. Хіза [91]. У своєму дослідженні вони провели вимірювання для визначення тиску як функцію складу рідкої фази. Установку з насосом рециркуляції пари для визначення параметрів ці автори описали у свої попередній роботі [101]. Склад визначали методом газової хроматографії. Температуру заміряли за допомогою платинового термометру супротиву з точністю $\pm 0,01\text{K}$, а тиск датчиком Бурдона з точністю $\pm 0,1\%$.

С. Хан із співавторами [93] дослідили експериментально фазову рівновагу у суміші метан-аргон за допомогою установки із циркуляцією пари у рівноважній клітці. Аналіз проб був проведений хроматографічним методом. Аналітичний опис дослідних даних був проведений авторами за допомогою рівнянь Пенга-Робінсона та Соава-Редліха-Квонга.

Дж. Е. Сінор та співавтори [93] дослідили суміш метан-гелій та представили обширний масив даних. Дослідження суміші проводились методом газової хроматографії. Вимірювання температури проводили платиновим термометром супротиву відкаліброваним в межах $0,02^\circ\text{C}$. Термометр також виконував роль чутливого елемента датчика температури. Тиск заміряли за допомогою манометрів Бурдона з точністю $\pm 1,5$ фута на квадратний дюйм.

К.К. Хек та М.Дж. Хіза [94] також провели дослідження цієї суміші методом газової хроматографії, оскільки на той час була незначна кількість даних по

фазовій рівновазі. Вимірювання температури проводили платиновим термометром супротиву, а тиску – за допомогою двох датчиків Бурдона з похибкою 0,1% від шкали.

Суміш метан-гелій була досліджена Г.Л. Родесом, В.Е. Деванус та Ф.К. Туллі [95] як частина дослідження потрібної суміші гелій-азот-метан. В своїй роботі вони також хотіли вирішити неузгодження даних при тиску 13 МПа між попередніми роботами [93, 94]. Експериментальні дані були отримані циркуляційним методом та проаналізовані високоточним аналізатором теплопровідності. За допомогою платинових термометрів супротиву була заміряна температура, а тиск – за допомогою відкаліброваних тензодатчиків з точністю 0,015%. Ці ж автори продовжили дослідження даної суміші [96] на восьми ізотермах при тиску менше 7 МПа.

4.2. Вибір форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги.

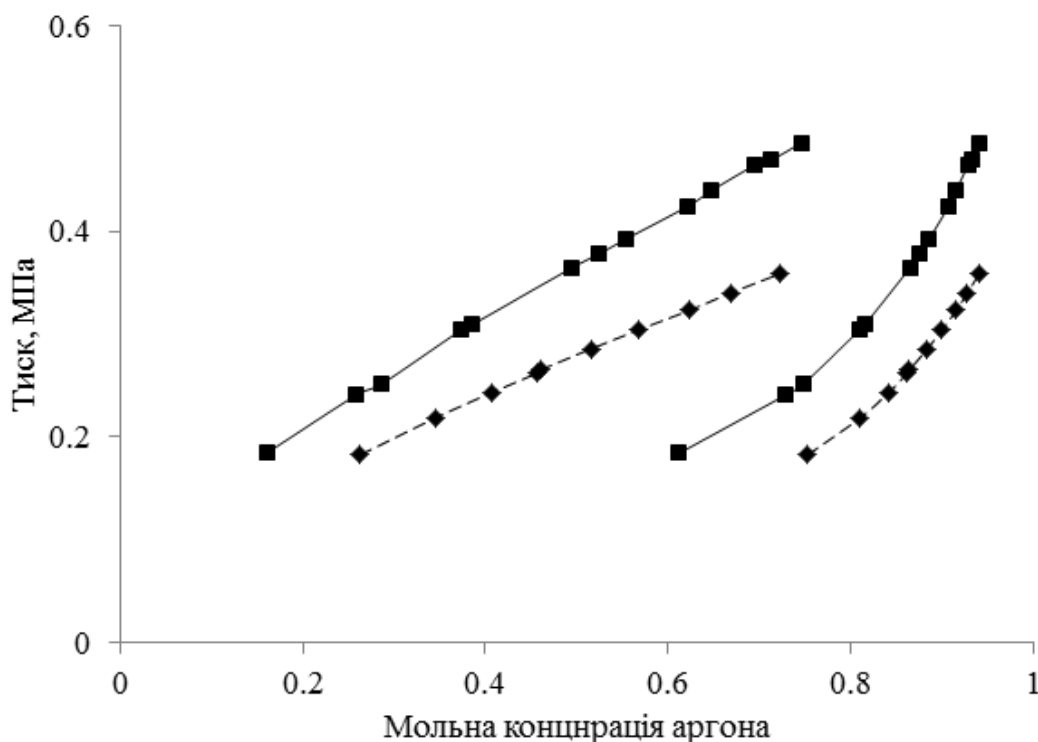


Рис. 4.1. – Ізотерми фазової рівноваги рідина-пара суміші метан-аргон

—◆— — $T=105\text{ K}$, —■— — $T=109\text{ K}$

Під час проведення дисертаційного дослідження були запропоновані дві форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара. З усіх досліджених бінарних сумішей, що містять діоксид вуглецю або метан за рівнянням (2.4) була розрахована лише суміш метан-аргон, оскільки для неї температура суміші нижче критичної температури низькокиплячого компонента. Це ілюструє рисунок 4.1, на якому представлені ізотерми вказаної суміші за даними [91].

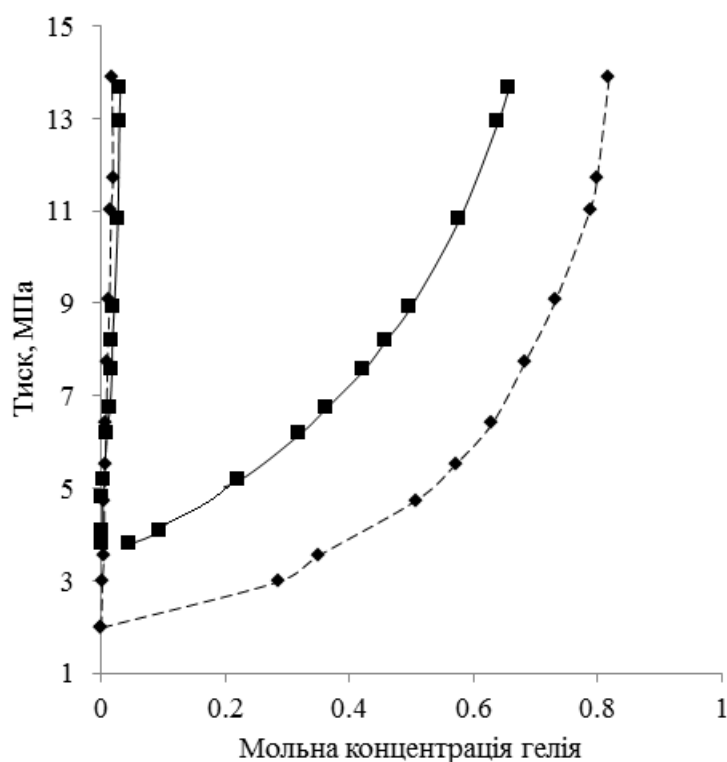


Рис. 4.2. – Ізотерми фазової рівноваги рідина-пара суміші діоксид вуглецю-гелій

—◆— T=253 K, —■— T=273 K

Для сумішей діоксид вуглецю-азот, діоксид вуглецю-кисень, діоксид вуглецю-аргон, діоксид вуглецю-гелій, діоксид вуглецю-метан, та метан -гелій використані рівняння у формі (2.1), бо для них характерний різкий ріст тиску на ізотермах. Це видно із рисунка 4.2, на якому представлені ізотерми суміші діоксид вуглецю-гелій за даними [88].

4.3. Рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах, що містять діоксин вуглецю та метан

Рівняння у формі (2.4) використовується тільки при розрахунку суміші метан-аргон. Значення тиску насичення для аргону брались з монографії [52], для метану – з джерела [102]. В таблиці 4.2. наведені коефіцієнти рівнянь для суміші метан-аргон, що розраховувались по рівнянню (2.4).

Таблиця 4.2. Коефіцієнти M'_k на M''_k рівнянь у формі (2.4) для розрахунку фазової рівноваги

k	CH ₄ -Ar							
	M'_k	i_k	j_k	l_k	M''_k	i_k	j_k	l_k
1	$-1,6440 \cdot 10^{-1}$	0,5	0,25	0,75	$5,6254 \cdot 10^0$	0,2	0,25	0,5
2	$3,6000 \cdot 10^0$	0,25	0,25	-0,5	$-6,1983 \cdot 10^0$	0,25	0,2	0,1
3	$1,4256 \cdot 10^{-2}$	0,25	0,25	0,5	$3,7461 \cdot 10^{-1}$	0,2	0,1	0,5
4	$1,3676 \cdot 10^{-2}$	0,5	0,5	0,5	$-4,6554 \cdot 10^{-3}$	0,5	0,2	1
5					$5,6254 \cdot 10^0$	0,5	0,5	1

Розрахунок інших сумішей проводився за рівнянням у формі (2.1). В таблиці 4.3. наведені коефіцієнти рівнянь у формі (2.1) для чотирьох сумішей, що містять діоксид вуглецю

Таблиця 4.3. Коефіцієнти M'_k на M''_k рівнянь у формі (2.1) для розрахунку фазової рівноваги в умішах із діоксином вуглецю.

	CO ₂ – N ₂			CO ₂ – O ₂		
1	2			3		
k	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$-1,5035 \cdot 10^1$	0,65	0	$-4,9635 \cdot 10^1$	0,25	-0,5
2	$2,4648 \cdot 10^4$	0,75	-1	$9,5402 \cdot 10^5$	0,5	-2
3	$-2,0741 \cdot 10^1$	0,15	-0,5	$-1,6517 \cdot 10^2$	2	-0,25
4	$-6,7508 \cdot 10^2$	1	-0,25	$-1,2153 \cdot 10^2$	1	-0,25
5	$3,6092 \cdot 10^{-1}$	1,25	1	$2,1144 \cdot 10^{-1}$	1,5	1

1	2			3		
k	M''_k	i_k	j_k	M''_k	i_k	j_k
1	$-5,3756 \cdot 10^{-4}$	0,25	1,5	$4,0185 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,5
2	$8,2021 \cdot 10^5$	0,7	-1,75	$-6,2249 \cdot 10^0$	0,75	0
3	$-3,1387 \cdot 10^3$	2	-1	$-8,4596 \cdot 10^3$	2,5	-1
4	$-3,2294 \cdot 10^4$	1	-1	$-1,2555 \cdot 10^2$	1	-0,5
5	$3,9069 \cdot 10^{-2}$	2	1	$5,8397 \cdot 10^{-3}$	4	1,5
6	$3,7640 \cdot 10^0$	1,15	0,5	$2,6234 \cdot 10^{-2}$	1	1,1
7	$1,8342 \cdot 10^6$	1,7	-2	$1,4047 \cdot 10^6$	1,7	-2
CO ₂ –Ar				CO ₂ –He		
	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$-8,2245 \cdot 10^{-7}$	0,75	3	$4,2886 \cdot 10^7$	0,5	-2,5
2	$7,4520 \cdot 10^3$	0,75	-1	$-2,7745 \cdot 10^4$	0,25	-1,5
3	$-7,1461 \cdot 10^{-1}$	1	1	$-1,4837 \cdot 10^4$	1	-0,75
4	$4,0908 \cdot 10^{-2}$	1	1,5	$1,681 \cdot 10^{-5}$	1	-1,25
	M''_k	i_k	j_k	M''_k	i_k	j_k
1	$3,6311 \cdot 10^0$	1	0,5	$-7,8305 \cdot 10^{-7}$	0,7	3
2	$1,2526 \cdot 10^0$	0,5	0	$8,1586 \cdot 10^3$	0,75	-1
3	$5,5553 \cdot 10^2$	1,75	-1	$2,8105 \cdot 10^{-1}$	2	0,75
4	$-4,5432 \cdot 10^2$	1	-0,5	$-1,0726 \cdot 10^0$	1	1
5	$-7,1883 \cdot 10^{-2}$	1	1,1	$5,9914 \cdot 10^{-2}$	1	1,5
6	$1,6809 \cdot 10^5$	1,7	-2			

Значення тиску насичення азоту та кисню брались із монографії [50], для аргону – з [51], для діоксида вуглецю – з [103], а для метану – з [102]..

Нижче в таблиці 4.4. представлені коефіцієнти рівнянь у формі (2.1) для двох бінарних сумішей, а саме метан-доксид вуглецю та метан-гелій.

Таблиця 4.3. Коефіцієнти M'_k на M''_k рівнянь у формі (2.1) для розрахунку фазової рівноваги в сумішах з метаном

CO ₂ –CH ₄				CH ₄ –He		
	M'_k	i_k	j_k	M'_k	i_k	j_k
1	$7,4930 \cdot 10^6$	0,35	-2,5	$-2,1213 \cdot 10^3$	0,1	0
2	$-1,6875 \cdot 10^4$	0,25	-1,5	$-4,7546 \cdot 10^{-4}$	0,25	2
3	$8,1929 \cdot 10^2$	1	-0,75	$9,1070 \cdot 10^2$	0,1	0,1
4	$-1,4590 \cdot 10^4$	1	-1,25	$2,3892 \cdot 10^1$	0,25	0
5				$2,1483 \cdot 10^{-3}$	0,1	-0,25
	M''_k	i_k	j_k	M''_k	i_k	j_k
1	$-2,5750 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,75	$-3,5643 \cdot 10^3$	0,5	-1
2	$8,0640 \cdot 10^2$	0,75	-1	$1,3567 \cdot 10^4$	0,15	0,25
3	$8,5956 \cdot 10^{-2}$	2	0,75	$7,7433 \cdot 10^{-5}$	0,35	1,15
4	$-1,2069 \cdot 10^{-1}$	1	1	$-3,6578 \cdot 10^5$	1	-1,75
5	$6,5772 \cdot 10^{-3}$	1	1,5	$-2,1127 \cdot 10^{-2}$	0,5	0,3

Для оцінки точності складених рівнянь виконано зіставлення розрахованих значень тиску рідини та пари з дослідними даними. В таблиці 4.5. наведена коротка характеристика даних та середні квадратичні відносні невизначеності $\delta p'$ і $\delta p''$ дослідних від розрахованих.

Середні квадратичні відхилення невизначеності дослідних даних від розрахункових складають від 1,81 до 5,00%, а кількість коефіцієнтів від 4 до 7. На якість розрахунків впливає кількість використаних джерел різних авторів.

По складеним рівнянням можна розрахувати методами ітерації [48] будь-який параметр фазової рівноваги.

Таблиця 4.5. Характеристика експериментальних даних та точності їх апроксимації.

Суміш	Форма рівняння	Кількість точок	Інтервал параметрів		Кількість коефіцієнтів.		$\delta p', \%$	$\delta p'', \%$
			T, K	p, MPa	M'	M''		
CH ₄ -Ar	(2.4)	72	90–126	0,03–1,33	4	5	1,81	3,63
CO ₂ -N ₂	(2.1)	145	220–298,2	1,01–9,99	5	7	4,22	4,89
CO ₂ -O ₂		71	223,1–283,2	0,93–9,92	5	7	4,34	4,95
CO ₂ -Ar		44	233,3–299,2	1,52–9,99	4	6	4,33	5,00
CO ₂ -He		80	219,9–293,1	0,99–20,22	4	5	3,92	4,11
CO ₂ -CH ₄		80	219,2–293,4	0,58–8,52	4	5	3,02	3,90
CH ₄ -He		154	93–191	0,48–26,22	5	5	4,63	5,00

Розрахунки складу та температури співіснуючих фаз показали задовільну согласованість розрахованих значень x , y , T' і T'' з дослідними даними. Це відображають наведені в таблиці 4.5. середні квадратичні абсолютні невизначеності Δx , Δy , $\Delta T'$ і $\Delta T''$.

Таблиця 4.5. Характеристика експериментальних даних та точності опису складу та температури.

Су-міш	Форма рівняння	Кількість точок	Інтервал параметрів		Δx	Δy	$\Delta T', K$	$\Delta T'', K$
			T, K	p, MPa				
CH ₄ -Ar	(2.4)	72	90–126	0,027–1,33	0,008	0,032	0,421	0,384
CO ₂ -N ₂	(2.1)	145	220–298,2	1,01–9,99	0,013	0,019	0,643	0,765
CO ₂ -O ₂		71	223,1–283,2	0,93–9,92	0,012	0,021	0,825	0,918
CO ₂ -Ar		44	233,3–299,2	1,52–9,99	0,009	0,017	0,707	0,654
CO ₂ -He		80	219,9–293,1	0,99–20,22	0,008	0,011	0,594	0,621
CO ₂ -CH ₄		94	219,2–293,4	0,58–8,52	0,006	0,009	0,523	0,582
CH ₄ -He		154	93–191	0,48–26,22	0,011	0,019	0,734	0,822

На рисунку 4.3 представлені ізотерми на P - x діаграмі порівняння експериментальних значень тиску для суміші метан-аргон [91] та розрахованих за рівнянням у формі (2.4) та рівнянням стану Пенга-Робінсона (1.36) [22]. Для визначення тиску за рівнянням Пенга-Робінсона для чистих компонентів були взяті табличні значення критичної температури та тиску, а також ацентричний фактор [54]. Значення коефіцієнту бінарної взаємодії було взято з роботи [55], оскільки автори проводили перевірку параметрів вказаної суміші, використовуючи рівняння Пен-

га-Робінсона. Як видно із даного рисунку форма (2.4) поступається рівнянню Пенга-Робінсона, але достатньо точно описує дослідні дані.

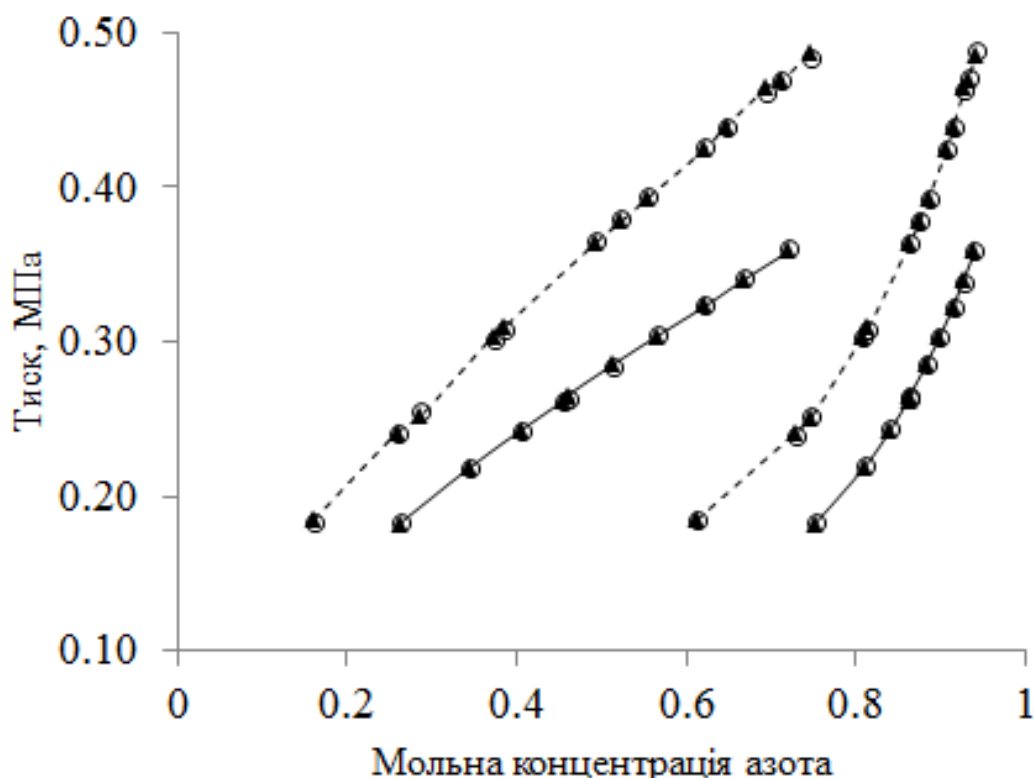


Рис. 4.3. Порівняння розрахованих значень тиску за рівнянням (4) та рівнянням Пенга-Робінсона (PR EOS) для суміші мтан-аргон
(— — $T=105$ K; - - - - - $T=109$ K; \circ — (4); \blacktriangle — PR EOS)

На рисунках 4.4-4.8 представлені гістограми неточності опису дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянням (2.4) для суміші метан-аргон та форми (2.1) для 4 інших сумішей. На деяких гістограмах не відображені декотрі значення $\delta p_{\text{ср}}$, однак при розрахунку значень вони були враховані.

На гістограмі для суміші діоксид вуглецю-азот (рис. 4.5) не представлені 4 значення $\delta p'$ та 5 значень $\delta p''$, що перевищують 10%.

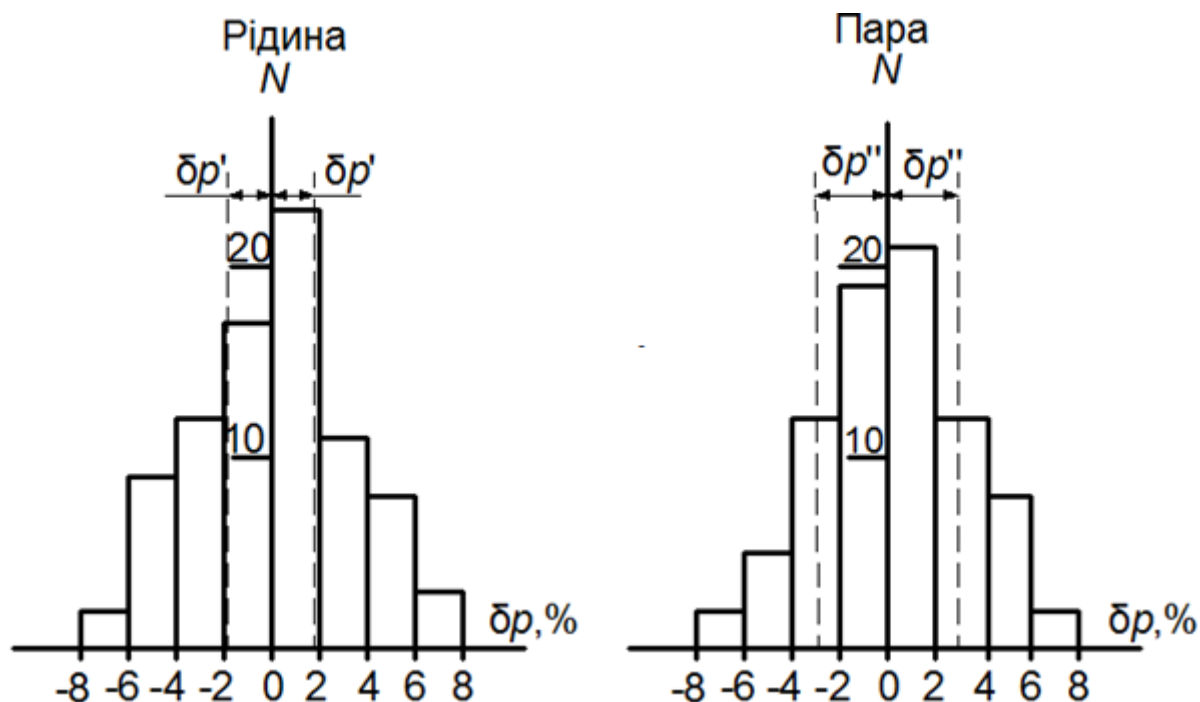


Рис. 4.4. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.4) для суміші метан-аргон.

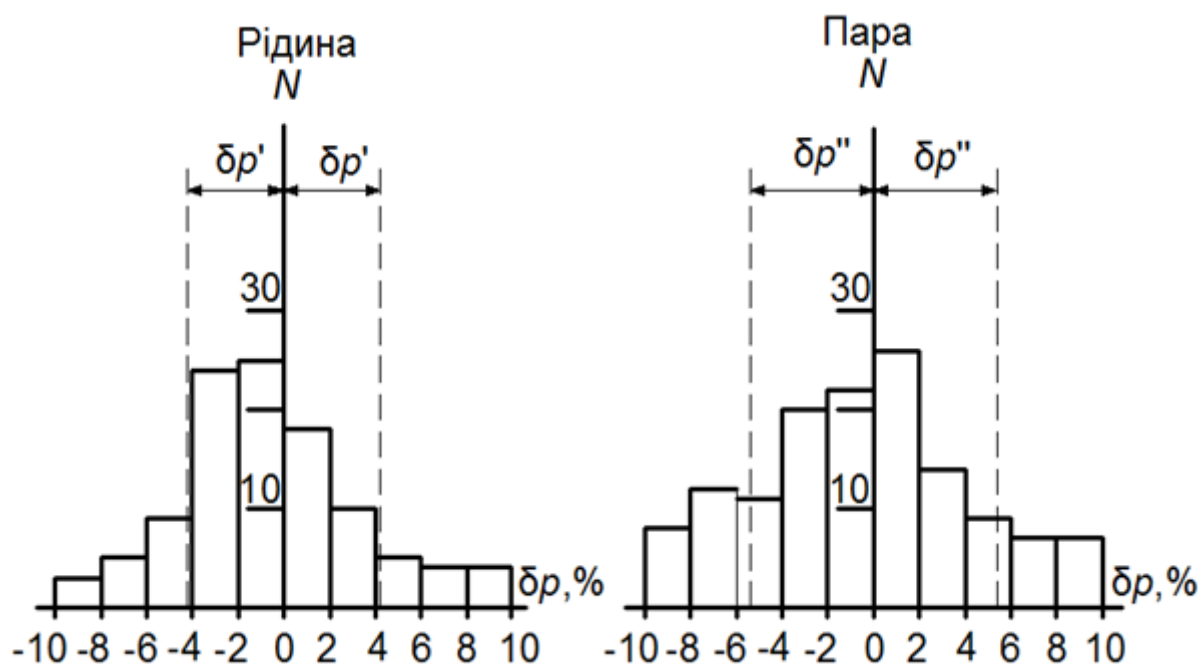


Рис. 4.5. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.1) для суміші діоксин вуглецю-азот.

На гістограмі діоксид вуглецю-кисень (рис. 4.6) не показані по 3 значення $\delta p'$ та $\delta p''$, на гістограмі діоксид вуглецю-метан (рис. 4.7) – 3 значення $\delta p''$, що перевищують 10%.

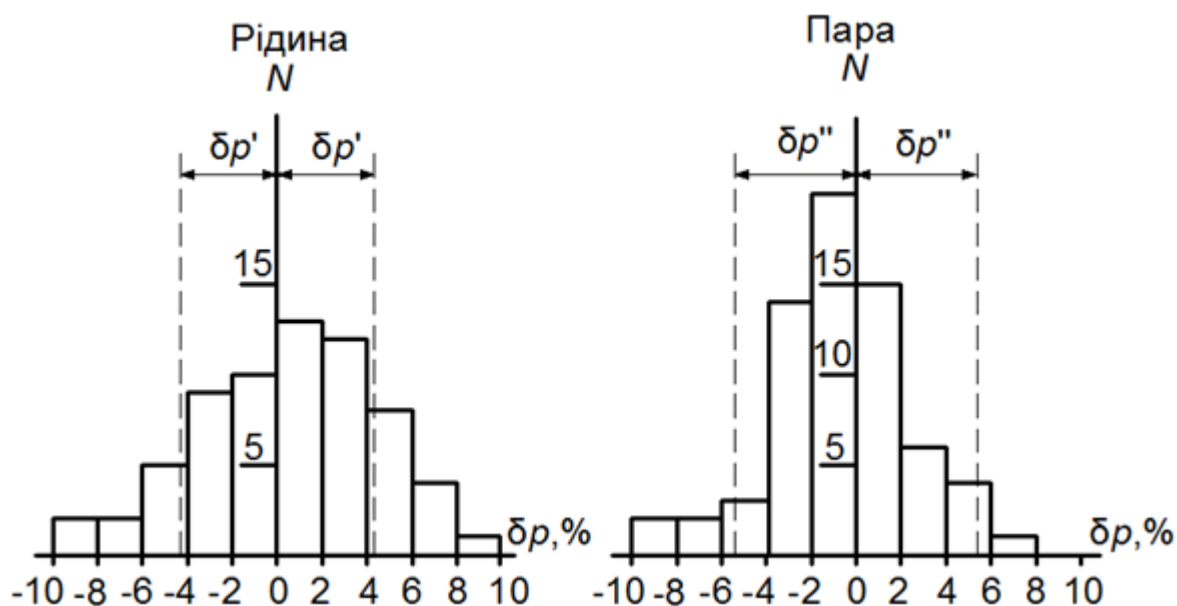


Рис. 4.6. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.1) для суміші діоксин вуглецю-кисень.

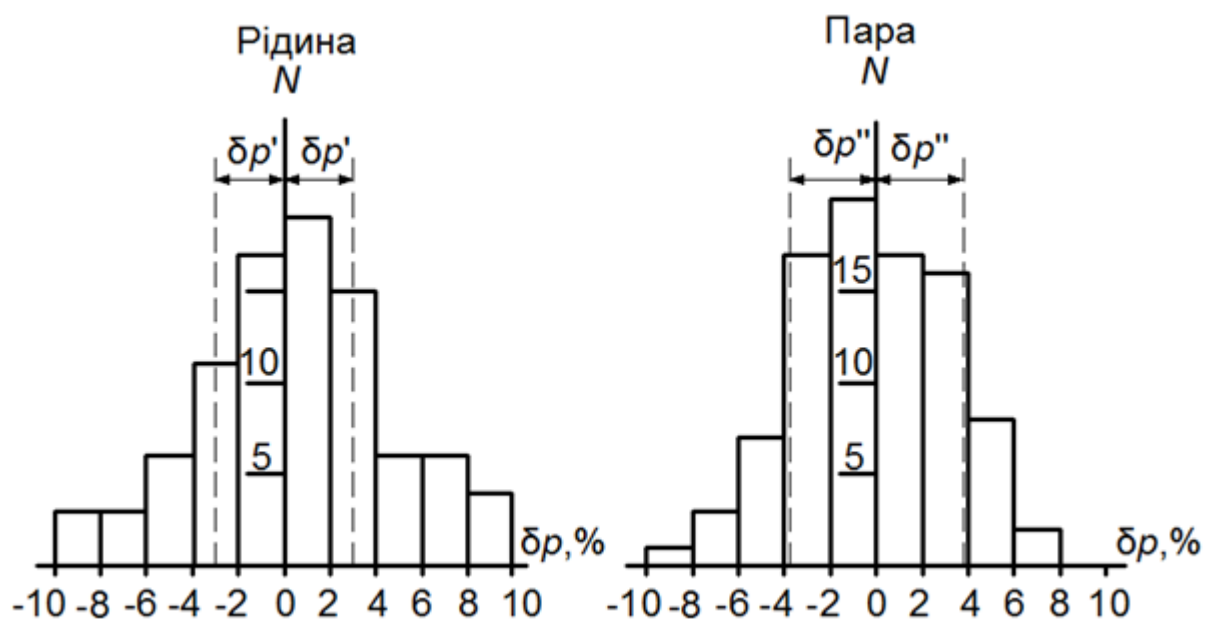


Рис. 4.7. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.1) для суміші діоксин вуглецю-метан.

На гістограмі метан-гелій (рис. 4.8) не відображені по 2 значення $\delta p'$ і $\delta p''$, що перевищують 10%.

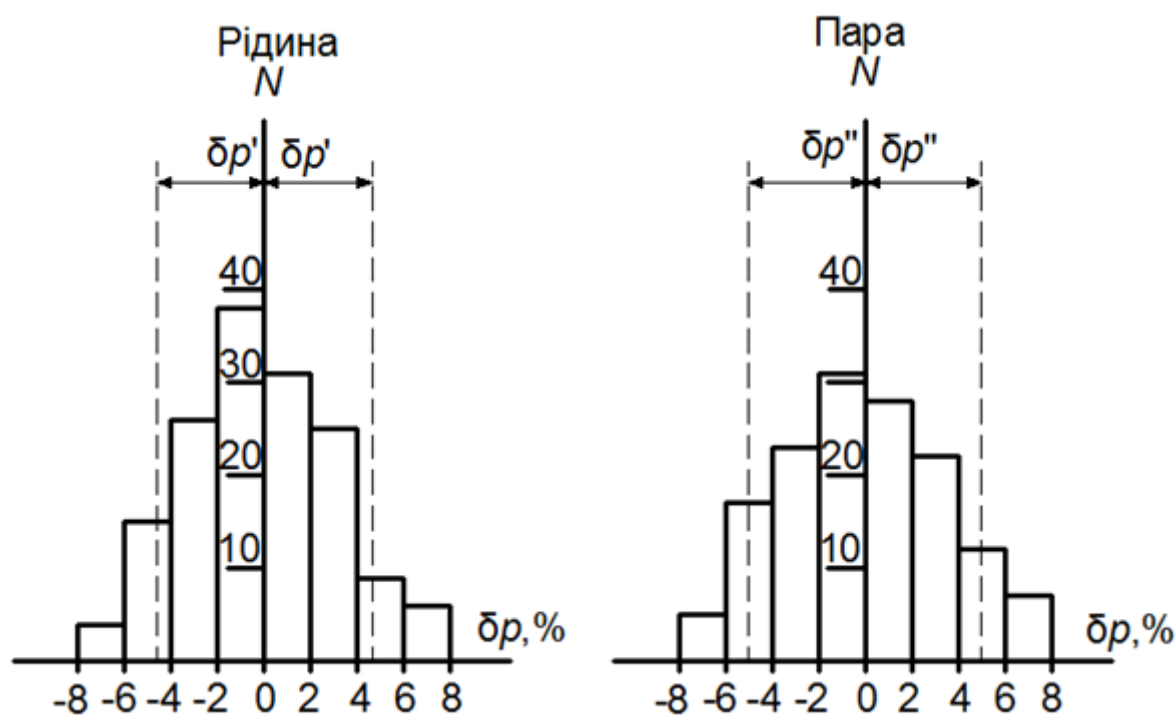


Рис. 4.8. Гістограми невизначеності дослідних значень тиску рідини та пари від розрахованих по рівнянню (2.1) для суміші метан-гелій

Як видно з гістограм розподілення відхилень достатньо близьке до нормального, враховуючи примітки як і в попередніх розділах.

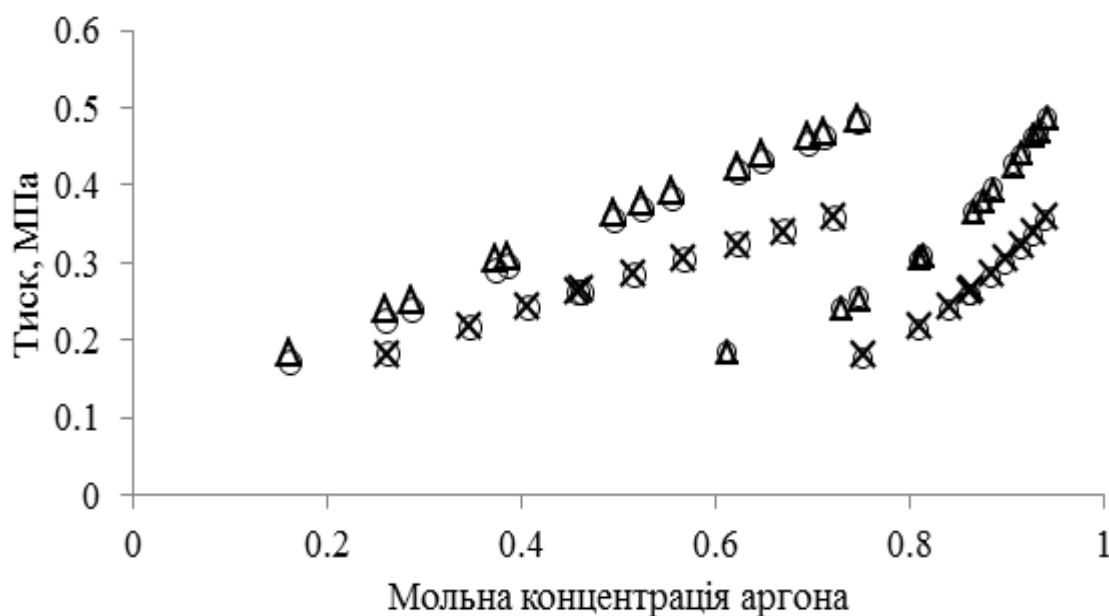


Рис. 4.9. Порівняння дослідних та розрахованих за рівнянням (2.4) даних на ізотермах для суміші метан-аргон.

(\times – $T=105\text{K}$; Δ – $T=109\text{K}$; \circ – рівняння (2.4))

На рисунку 4.9 представлені дослідні значення тиску у суміші метан-аргон, що були отримані А.Дж. Дункан та співавтори [91], та значення, що були розраховані за допомогою рівняння (2.4) на двох ізотермах 105 К та 109 К. Похибки в точках знаходяться у діапазоні -1,63...6,19%.

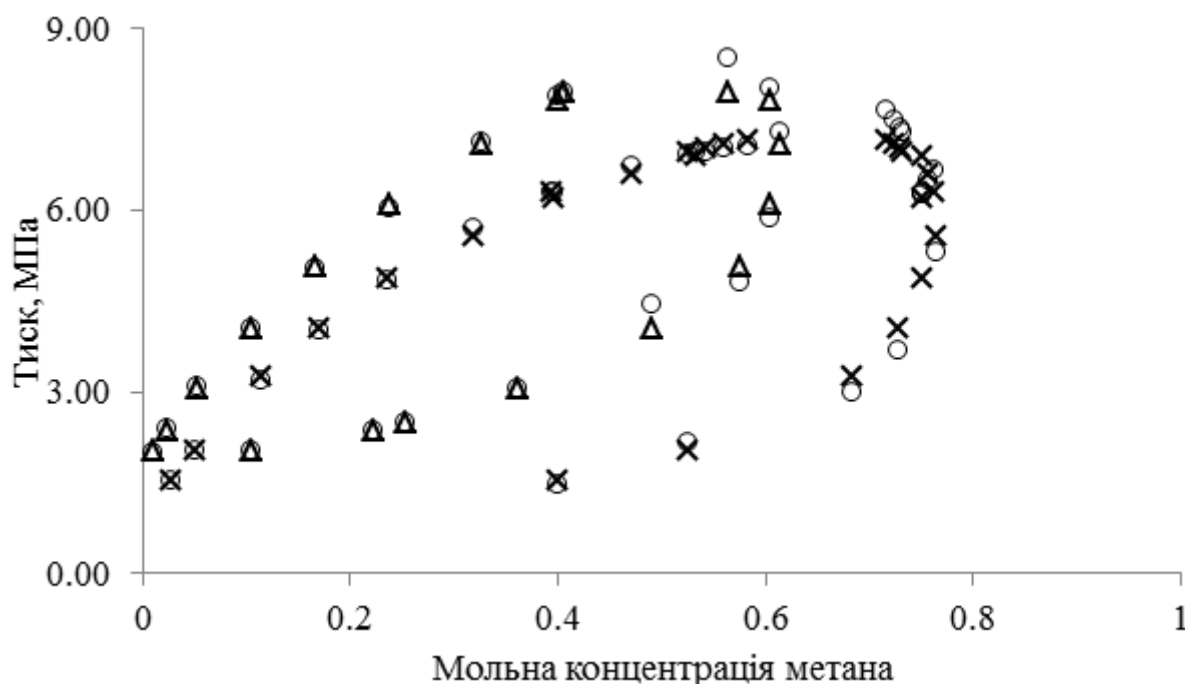


Рис. 4.10. Порівняння дослідних та розрахованих за рівнянням (2.1) даних на ізотермах для суміші діоксин вуглецю-метан.

(\times – $T=230$ К; Δ – $T=250$ К; \circ – рівняння (2.1))

На рисунку 4.10 представлені дослідні значення тиску суміші діоксин вуглецю-метан, що були отримані Дж. Даваласом [89] та розраховані значення за рівнянням (2.1) для ізотерм 230 К та 250 К. Похибки в точках знаходяться у діапазоні - 9,18...6,94%.

Як видно з даних рисунків та таблиці 4.4 більші відхилення спостерігаються у бінарних сумішах, для яких характерний різкий ріст тиску на ізотермах.

4.4. Висновки

1. Проведений огляд експериментальних даних про фазову рівновагу рідина-пара інертних газів. Було розглянуто 7 сумішей, а саме діоксид вуглецю-азот, діоксид вуглецю-кисень, діоксид вуглецю-аргон, діоксид вуглецю-гелій, діоксид вуглецю-метан, метан-аргон та метан-гелій для яких було відібрано джерела з дослідними даними.

2. За допомогою запропонованих раніше форм рівнянь для даних сумішей були складені рівняння та розрахована фазова рівновага рідина-пара. При виборі форми рівняння було врахована поведінка суміші, тому для суміші метан-аргон була використана форма для випадків, коли спостерігається помірний ріст тиску та температура суміші менше критичної температури низькокиплячого компонента, а для інших сумішей була використана друга форма рівняння.

3. При розрахунках буда використана програма для вибору оптимального числа коефіцієнтів.

4. Складені рівняння, що описують дослідні дані про фазову рівновагу рідина-пара в сімох бінарних сумішах, що містять діоксид вуглецю або метан. Зіставлення розрахованих даних із дослідними показало, що рівняння мають задовільну точність та можуть бути використані при наукових та інженерних розрахунках.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано дослідження та розрахунок фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря.

Основні результати та висновки полягають у наступному:

1. Проаналізовано існуючі методи розрахунку та прогнозу фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах. Зроблені висновки про необхідність розробки більш гнучкого, простого, але надійного підходу для опису фазової рівноваги рідина-пара при низьких температурах.

2. Розглянуто запропоновані численні методи для аналітичного опису фазової рівноваги рідина-пара. Вони ґрунтуються на рівняннях стану та правилах комбінації коефіцієнтів рівнянь. Встановлено, що для опису властивостей парової і рідкої фази використовуються рівняння Соава, Пенга-Робінсона, Бенедикта-Вебба-Рубіна і Лі-Кеслера.

3. Враховуючи складний характер залежності тиску бінарної суміші у стані фазової рівноваги рідина-пара від температури та складу в роботі запропоновані дві форми рівняння для розрахунку фазової рівноваги в бінарних сумішах. Одна форма призначена для випадків, коли значення температури суміші менше критичної температури низькокиплячого компонента та спостерігається помірне зростання тиску з підвищенням концентрації. Другу форму запропоновано використовувати для сумішей, температури яких більше критичної температури низькокиплячого компонента, та має місце різка зміна тиску на ізотермах. Рівняння дозволяють визначити методом ітерації температуру або склад фаз.

4. По результатам аналізу експериментальних даних, використаних при складанні рівнянь, бінарні суміші були розподілені на 3 групи. Перша група бінарні суміші з основними компонентами повітря, в яку увійшло 9 сумішей в інтервалі параметрів: 65 – 123 К при тиску до 2,46 МПа для суміші азот-кисень, 77 – 123 К при тиску до 2,46 МПа для суміші азот-аргон, 80 – 120 К при тиску до 1,21 МПа для суміші кисень-аргон, 100 – 125 К при тиску до 1,45 МПа для суміші азот-криптон, 90 – 148 К при тиску до 0,68 МПа для суміші кисень-криптон, 66 –

121 К при тиску до 22 МПа для суміші азот-неон, 64 – 119 К при тиску до 21 МПа для суміші кисень-неон, 67 – 126 К при тиску до 22 МПа для суміші азот-гелій, 65 – 116 К при тиску до 22 МПа для суміші кисень-гелій. Друга група бінарні суміші інертних газів, в які розглянуто 7 сумішей із параметрами: 85 – 148 К при тиску до 4,40 МПа для суміші аргон-криптон, 90 – 130 К при тиску до 72 МПа для суміші гелій-аргон, 87 – 138 К при тиску до 102 МПа для суміші неон-аргон, 123 – 178 К при тиску до 88 МПа для суміші неон-криптон, 162 – 279 К при тиску до 152 МПа для суміші неон-ксенон, 161 – 269 К при тиску до 6,61 МПа для суміші криптон-ксенон, 87 – 138 К при тиску до 102 МПа для суміші неон-аргон. Третя група бінарні суміші із діоксидом вуглецю або метаном, в які увійшли 7 сумішей із параметрами: 90 – 126 К при тиску до 1,33 МПа для суміші метан-аргон, 220 – 298 К при тиску до 9,99 МПа для суміші діоксид вуглецю-азот, 223 – 283 К при тиску до 9,92 МПа для суміші діоксид вуглецю-кисень, 233 – 299 К при тиску до 9,99 МПа для суміші діоксин вуглецю-аргон, 220 – 290 К при тиску до 14,11 МПа для суміші діоксин вуглецю-гелій, 219 – 293 К при тиску до 8,52 МПа для суміші діоксин вуглецю-метан, 93 – 191 К при тиску до 26,21 МПа для суміші метан-гелій.

5. Показано, що запропоновані форми рівняння дозволяють розрахувати параметри фазової рівноваги рідина-пара у бінарних сумішах. Зіставлення результатів розрахунків, що виконані в роботі із експериментальними даними показує, що запропоновані в роботі рівняння можуть бути застосовані до бінарних сумішей інших речовин. По результатам розрахунків середні квадратичні відхилення дослідних даних тиску від розрахованих за рівняннями не перевищують 5,0%. Найбільші неточності спостерігаються у сумішах, для яких характерний різкий ріст тиску на ізотермах. Також проведені порівняння складу та температури співіснуючих фаз, що показали задовільну узгодженість розрахованих значень з дослідними даними. Проведено порівняння запропонованих форм рівнянь із рівнянням Пенга-Робінсона, з якого можна зробити висновок, що запропоновані рівняння менш точні, але при цьому мають просту форму та не потребують значної кількості початкових даних.

6. Розроблена програма для експрес розрахунку фазової рівноваги, яка передбачає оптимізацію числа коефіцієнтів рівняння без суттєвого зниження точності апроксимації даних, передбачає вибір найбільш значущих коефіцієнтів.

7. Рівняння для опису фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах азот-кисень, азот-аргон, кисень-аргон, азот-криптон, кисень-криптон та аргон-криптон використані при розрахунку параметрів для таблиць, наведених в додатках.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Головки Г.А. Криогенное производство инертных газов Л.: Машиностроение, 1983, 416 с. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Криогенные технологии извлечения редких газов, Одесса, 2013, 332 с.
2. Наринский Г.Б. Ректификация воздуха М.: Машиностроение, 1978, 248 с.
3. Головки Г.А. Криогенное производство инертных газов Л.: Машиностроение, 1983, 416 с.
4. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Изд-во Ин. Лит., 1967, 438 с.
5. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Петровская Е.М. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л.: Химия, 1989, 344 с.
6. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М-Л.: Наука, 1966, 199 с.
7. Rosanoff, M.A., Bacon C.W., John F.W. Schulze. A method of finding the partial from the total vapor pressures of binary mixtures, and a theory of fractional distillation. J. Am. Chem. Soc. 1914. Vol. 36. P. 1993-2004.
8. Othmer D.F., Coats H.B. Measurement of Surface temperature. Ind. Eng. Chem. 1928. Vol. 20. P. 124-128.
9. Бушмакин Н.Н. Пилотная установка непрерывного действия для ректификации нефтяных фракций. *Журнал прикладной химии*. 1959. Т. 32. С. 812.
10. Gillespie D.T.S. Vapor-liquid equilibrium still for miscible liquids. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1946. Vol. 18. P. 575-577.
11. Огородников С.К., Коган В.Б. *Журнал прикладной химии* 1960. Т. 33. С. 2685.
12. Комарова, Коган В.Б. *Журнал прикладной химии* 1964. Т. 37. С. 1776.
13. Wichterle I., Hala E. Communication. Semimicrodetermination of vapor-liquid equilibrium. Ind. Eng. Chem. 1963. Vol. 2. P. 155-157.
14. Gibbs J.W. Scientific papers. London: Longsman. 1906. 434 p.

15. Уэйлес С. Фазовое равновесие в химической технологии (в 2-х частях) / пер. А.В. Беспалова, А.П. Жукова, В.В. Паукова под ред. В.С. Бескова / М.: Мир. 1989. 663 с.
16. Rowlinson J.S., Swinton F.L. Liquids and liquid mixtures 3rd edition. Butterworths. 1982. 336 p.
17. Prausnitz J.M., Gunn R.D. Volumetric properties of nonpolar gaseous mixtures. AIChE Journal. 1958. Vol. 4. P. 430-435.
18. Curl R.F., Pitzer K. Volumetric and thermodynamic properties of fluids-enthalpy, free energy, and entropy. Ind. Eng. Chem. 1958. Vol. 50. P. 265-274.
19. Redlich O., J. N. S. Kwon On the thermodynamics of solutions. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. Chem. Rev. 1949. Vol. 44. P. 233 – 244.
20. Redlich O. On the three-parameter representation of the equation state. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1975. Vol. 14. P. 257 – 260.
21. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich – Kwong equation of state. Chem. Eng. Sci. 1972. Vol. 27. P. 1197 – 1203.
22. Peng D. Y., Robinson D. B. A new two-constant equation of state / Peng, D. Y., // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976. Vol. 15. P. 59 – 64.
23. Lin C.T., Daubert T.E. Estimation of Partial Molar Volume and Fugacity Coefficient of Components in Mixtures from the Soave and Peng-Robinson Equations of State. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1980. Vol. 19. P. 51 – 59.
24. Benedict M., Webb G.B., Rubin L.S. An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures I. Methane, ethane, propane and *n*-butane. J. Chem. Phys. 1940. Vol. 8. P. 334 – 345.
25. Beattie J.A., Oscar C.B. A new equation of state for fluids. I. Application to gaseous ethyl ether and carbon dioxide. J. Am. Chem. Soc. 1927. Vol. 49. P. 1665 – 1667.
26. Lee B.Y., Kesler M.G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. AIChE Journal. 1975. Vol. 21. P. 510-527.
27. Kidnay A.J., Hiza M.J., Miller R.C. Liquid-vapor equilibria research on systems of interest in cryogenics – A survey. Cryogenics. 1973. Vol. 13. P. 575-599.

28. Давыдов И.А., Будневич С.С. Исследование равновесного состава азото-гелиевой смеси. *Инженерно-физический журнал*. 1971. Том XX. С.1820-1086.
29. Armstrong G.T., Goldstein J.M., Roberts D.E. Liquid-vapor phase equilibrium in solutions of oxygen and nitrogen at pressures below one atmosphere. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1955. Vol. 55. P. 265-277.
30. Наринский Г.Б. Равновесие жидкость–пар в системах кислород–азот, кислород–аргон и аргон–азот. *Труды ВНИИКИМАШ*, 1967. №11. С.3–45.
31. Baba-Ahmed A., Guilbot P., Richon D. New equipment using a static analytic method for the study of vapour-liquid equilibria at temperatures down to 77 K. *Fluid phase equilibria*. 1999. Vol. 166. P. 2625-2636.
32. Наринский Г.Б. Исследование равновесия жидкость–пар в системе аргон–азот. Экспериментальные данные и их проверка. *Журнал физической химии*.– 1966. Т. XL. С.2022–2029.
33. Jin Z.-L., Liu K.-Y., Sheng W.-W. Vapor-liquid equilibrium in binary and ternary mixtures of nitrogen, argon and methane. *J. Chem. Eng. Data*. 1993. Vol. 38. P. 353-355.
34. Фастовский В.Г., Петровский Ю.В. Исследование равновесия жидкость–пар в системе аргон–кислород. *Журнал физической химии*. 1955. Т. XXIX. С.1311–1317.
35. Yorizane M., Yoshimura S., Masuoka H., Toyama A., Nakako Y., Funada I. Measurement and estimation of low temperature vapor-liquid equilibrium for the system oxygen–argon at high oxygen concentration. *Chem. Eng. Sci.* 1978. Vol. 33. P. 641-649.
36. Mastera, S.-G. J. Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten der Systeme Ar-N₂, Kr-Ar, Kr-N₂ und Xe-Kr sowie Löslichkeitsgrenzen des festen Xenons und des festen Kryptons in flüssigen Luftkomponenten. *Berichten Kernforschungsanlage Jülich GmbH*. 1977. Vol.114. P.1380–1437.
37. Фастовский В.Г., Гурвич И.Г. Исследование равновесия жидкость–пар бинарной смеси кислород–криптон. *Журнал физической химии*. 1939. Т. XIII. С. 1680-1689.

38. Фастовский В.Г., Петровский Ю.В. Исследование равновесия жидкости и пара в системе O_2 -Kr. *Журнал физической химии*. 1956. Т. XXX. С. 589-592.
39. Скрипка В.Г., Дыхно Н.М. Растворимость гелия и неона в жидких кислороде, азоте и аргоне. *Труды ВНИИКРИОГЕНМАШ*. 1964. № 8. С. 163-179.
40. Streett W.B. Liquid-vapor equilibrium in the system neon-argon. *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42. P. 500-503.
41. Streett W.B. Liquid-vapor phase behavior and liquid phase density in the system neon-argon at high pressures. *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. P. 3282-3286.
42. Скрипка В.Г., Лобанова Н.Н. Экспериментальное исследование растворимости гелия и неона в жидких кислороде, азоте и аргоне. *Труды ВНИИКРИОГЕНМАШ*. 1978. № 12. С. 90-103.
43. Харахорин Ф.Ф. Фазовые соотношения в системах сжиженных газов. Бинарная система азот-гелий. *Журнал технической физики*. 1940. Том X, №18. С.1533-1540.
44. Prausnitz J.M., Eckert C.A., Orye R.V., O'Connell J.P. Computer calculations for multicomponent vapor-liquid equilibria. Prentice-Hall, New Jersey. 1967. 218 p.
45. Руэман М., Федотиренко А. Физические основы разделения гелия и азота. *Журнал технической физики*. 1937. Т. VII. С. 335-342
46. Van Konynenburg P.H., Scott R.L. Critical lines and phase equilibria in binary Van der Waals mixtures. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 1980. Vol. 298. P. 495-540.
47. Вассерман А.А., Слынько А.Г., Галкин В.Н. Уравнения для расчёта равновесия жидкость-пар в бинарных смесях компонентов воздуха. *Технические газы*. №6. 2012. С.59–63.
48. Вассерман А.А., Слынько А.Г., Галкин В.Н. Описание равновесия жидкость-пар в бинарных смесях азота, аргона и кислорода. *Технические газы*. №5. 2013. С.57–62.
49. Вассерман А.А., Крейзерова А.Я. Оптимизация числа коэффициентов уравнения состояния. *Теплофизика высоких температур*. 1978. Том 16. № 6. С. 1185–1188.

50. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973. 957 с.
51. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. / А.А. Вассерман, Я.З. Казавчинский, В.А. Рабинович. М.: Наука. 1966. 348 с.
52. 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.
53. Термодинамические свойства гелия / В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов, Г.А. Спиридонов, В.А. Цымарный. М.: изд. стандартов, 1984. 320 с.
54. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids, fifth edition. The McGraw-Hill Companies. 2001. 768 p.
55. Abolala M., Peyvandi K., Varaminian F., Hashemianzadeh S.D. A comprehensive description of single-phase VLE properties of cryogenic fluids using molecular-based equations of state. Fluid phase equilibria. 2019. V. 494. P. 143-160.
56. Mulero A., Larrey D., Cuadros F. A new correlation for VLE data: Application to binary mixtures containing nitrogen. Korean J. Chem. Eng. 2006. Vol. 23. P. 650-657.
57. Dodge B.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.
58. Davies R.H., Duncan A.G., Saville G., Staveley L.A.K. Thermodynamics of liquid mixtures of argon and krypton. Trans. Faraday. Soc. 1967. № 63. P.855-869.
59. Schouten A., Deerenberg A., Trappeniers N. J. Vapour-liquid and gas-gas equilibria in simple systems. Physica. 1975. № 2. P. 151-160.
60. Streett W.B. Liquid-vapor equilibrium in the system neon-argon. J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. P. 500-503.
61. Streett W.B. Liquid-vapor phase behavior and liquid phase density in the system neon-argon at high pressures. J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. P. 3282-3286.
62. Streett W.B., Hill J.L.E. Phase equilibria in fluid mixtures at high pressures: the neon+argon system. J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54. P. 5088-5094.

63. Trappeniers N.J., Schouten J.A. Vapour-liquid and gas-gas equilibria in simple systems. II. The system neon-argon. *Physica*. 1974. Vol.73. P. 539-545.
64. Streett W.B. Gas-liquid and fluid-fluid phase separation in the system helium+argon at high pressures. *Trans. Faraday Soc.* 1969 Vol. 65 P.669-702.
65. Streett W.B., Hill J.L.E. Phase equilibria in fluid mixtures at high pressures: the helium+argon system. *Trans. Faraday Soc.* 1971 Vol. 67. P.622-630.
66. Trappeniers N.J., Schouten J.F. Vapor-liquid and gas-gas equilibria in simple systems. III. The system neon-krypton. *Physica*. 1980. Vol. 101A. P.459-476.
67. Calado J.C.G., Staveley L.A.K. Thermodynamics of liquid mixtures of krypton and xenon. *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. P. 1892-1896.
68. Calado J.C.G., Chang E., Streett W.B. Vapor-liquid equilibrium in the krypton-xenon system. *Physica*. 1983. Vol. 117A. P. 127-138.
69. Knorn M. Vapor-liquid equilibria of the neon-helium system. *Cryogenics*. 1967. Vol. 7. P. 177.
70. Heck C.K., Barrick P.L. Liquid-vapor equilibria of the helium-neon system. *Advances in Cryogenic Engineering*. 1967. Vol. 12 P. 714-718.
71. Deerenberg A., Schouten J.A., Trappeniers N.J. Vapor-liquid and gas-gas equilibria in simple systems. V. The system neon-xenon. *Physica*. 1974. Vol. 73 P.546-555.
72. Mathot V. Staveley L. A. K., Young J. A., Parsonage N. G. Thermodynamic properties of the system methane + carbon monoxide. *Trans. Faraday Soc.* 1956. Vol. 52. P.1488-1500.
73. Trappeniers N.J., Schouten J.A. Vapor-liquid and gas-gas equilibria in simple systems I. Experimental part. *Physica* 1974. Vol. 73. P. 527-538.
74. Karasz .F. E., Halsey G.D. Solubility of helium and neon in liquid argon. An approximation to the entropy of lattice vacancy formation in liquid argon. *J. Chem. Phys.* 1958. Vol. 29. P.173-179.
75. Sinor J.E., Kurata F. Solubility of helium in liquid and carbon monoxide. *J. Chem. Eng. Data*. 1966. Vol. 11. P.537-539.

76. Chueh P.L., Muirbrook N.K., Prausnitz J.M. Multicomponent vapor-liquid equilibria at high pressures: Part II. Thermodynamic analysis. *AIChE Journal*. 1965. Vol. 11 P. 1097-1102.
77. Somait F.A., Kidnay A.J. Liquid-vapor equilibria at 270.00 K for system containing nitrogen, methane and carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*. 1978. Vol. 23. P. 301-305.
78. Al-Sahhaf T.A., Kidnay A.J., Sloan E.D. Liquid + vapor equilibria in the $N_2+CO_2+CH_4$ system. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1983. Vol. 22. P. 372-380.
79. Yorizane M., Yoshimura S., Masuoka H., Mlyano Y., Kakimoto Y. New procedure for vapor-liquid equilibria. Nitrogen + carbon dioxide, methane + Freon 22, and methane + Freon 12. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1985. Vol. 30. P. 174-176.
80. Brown T.S., Sloan E.D., Kidnay A.J. Vapor-liquid equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + ethane system. *Fluid phase equilibria*. 1989. Vol. 51. P. 299-313.
81. Brown T.S., Niesen V.G., Sloan E.D., Kidnay A.J. Vapor-liquid equilibria for the binary system nitrogen, carbon dioxide, and *n*-butane at temperatures from 220 to 344 K. *Fluid phase equilibria*. 1989. Vol. 53. P. 7-14.
82. Xu N., Dong J., Wang Y., Shi J. High pressure vapor-liquid equilibria at 293 K for systems containing nitrogen, methane and carbon dioxide. *Fluid phase equilibria*. 1992. Vol. 81. P. 175-186.
83. Muirbrook N.K., Prausnitz J.M. Multicomponent vapor-liquid equilibria at high pressures: Part I. Experimental study of the nitrogen-oxygen-carbon dioxide system at 0°C. *AIChE Journal*. 1965. Vol. 11. P. 1092-1096.
84. Fredenslund A., Sather G.A. Gas-liquid equilibrium of the oxygen-carbon dioxide system. *J. Chem. Eng. Data*. 1970. Vol. 15. P. 17-22.
85. Fredenslund A., Mollerup J., Persson O. Gas-liquid equilibrium of the oxygen-carbon dioxide system. *J. Chem. Eng. Data*. 1972. Vol. 17. P. 440-443.
86. Coquelet C., Valtz A., Dieu F., Richon D., Arpentinier P., Lockwood F. Isothermal P, x, y data for the argon+carbon dioxide system at six temperatures from 233.32 to 299.21 K and pressures up to 14 MPa. *Fluid phase equilibria*. 2008. Vol. 273. P. 38-43.

87. Mackendrick R.F., Heck C.K., Barrick P.L. Liquid-vapor equilibria of the helium-carbon dioxide system. *J. Chem. Eng. Data*. 1968. Vol. 13. P. 352-353.
88. Burfield D.W., Richardson H.P., Guereca R.A. Vapor-liquid equilibria and dielectric constants for the helium-carbon dioxide system. *AIChE Journal*. 1970. Vol. 16. P. 97-100.
89. Davalos J., Wayne R.A., Phelps R.E., Kidnay A.J. Liquid-vapor equilibria at 250.00 K for systems containing methane, ethane and carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*. 1976. Vol. 21. P. 81-84.
90. Sprow F.B., Prausnitz J.M. Vapor-liquid equilibria for five cryogenic mixtures. *AIChE Journal*. 1966. Vol. 12. P. 780-784.
91. Duncan A.G., Hiza M.J. Heat of mixing derived from liquid-vapor equilibrium data: a study of the argon-methane, normal hydrogen-neon, and normal deuterium-neon systems. *Ind. Eng. Chem. Fundam*. 1972. Vol. 11. P. 38-45.
92. Han X., Wang Y., Yang Zh., Fang Y. Investigation on vapor-liquid equilibrium of (argon+methane) at the temperature range of (95 to 135) K. *J. Chem. Eng. Data*. 2018. Vol. 9. P. 3382-3390.
93. Sinor J.E., Schindler D.L., Kurata F. Vapor-liquid phase behavior of the helium-methane system. *AIChE Journal*. 1967. Vol. 12. P. 353-357.
94. Heck C.K., Hiza M.J. Liquid-vapor equilibrium in the system helium-methane. *AIChE Journal*. 1967. Vol. 13. P. 593-599.
95. Rhodes H.L., DeVaney W.E., Tully P.C. Phase equilibria data for helium-methane in the vapor-liquid and fluid-fluid region. *J. Chem. Eng. Data*. 1971. Vol. 16. P. 19-23.
96. DeVaney W.E., Rhodes H.L., Tully P.C. Phase equilibria data for helium-methane system. *J. Chem. Eng. Data*. 1971. Vol. 16. P. 158-161.
97. Brown T.S., Kidnay A.J., Sloan E.D. Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide + ethane system. *Fluid phase equilibria*. 1988. Vol. 40. P. 169-184.
98. Xu N., Yao J., Wang Y., Shi J. Vapor-liquid equilibria of five binary systems containing R-22. *Fluid phase equilibria*. 1991. Vol. 69. P. 261-270.

99. Baughman G.L., Westhoff S.P., Dincer S., Duston D.D., Kidnay A.J. The solid+vapor phase equilibrium and interaction second virial coefficients for argon+, nitrogen+, methane+, and helium+neopentane. I. Experimental. J. Chem. Thermodynamics. 1974. Vol. 6. P. 1121-1132.
100. Eckert C.A., Prausnitz J.M. Phase equilibria for strongly nonideal liquid mixtures at low temperatures. AIChE Journal. 1965. Vol. 11. P. 886-890.
101. Hiza M.J., Duncan A.G. A simple gas recirculation pump for low flow and high pressure applications. Rev. Sci. Instrum. 1969. Vol. 40. P. 513-514.
102. Термодинамические свойства метана / В.В. Сычев, А.А. Вассерман, В.А. Загорученко и др. М.: изд. Стандартов. 1979. 348 с.
103. Теплофизические свойства двуокиси углерода / В.В. Алтунин. М.: изд. стандартов. 1975. 551 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Фазова рівновага рідина-пара в бінарних сумішах основних компонентів повітря

Позначення та розмірності табличних величин

T	абсолютна температура, К;
p	тиск, МПа;
x, y	мольна доля першого компоненту суміші;

Таблиця А1 – Фазова рівновага рідина-пара бінарної суміші азот-кисень

$x (y)$	$T = 60 \text{ K}$		$T = 65 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,000925	0,000709	0,00276	0,002302
0,05	0,001205	0,000695	0,003384	0,002297
0,10	0,001647	0,000713	0,004382	0,002375
0,15	0,002061	0,000766	0,00533	0,00253
0,20	0,002447	0,00084	0,006233	0,002733
0,25	0,002809	0,000922	0,007093	0,002961
0,30	0,003149	0,001003	0,007915	0,0032
0,35	0,003468	0,001081	0,008702	0,003443
0,40	0,00377	0,001153	0,009457	0,00369
0,45	0,004055	0,001225	0,010185	0,003949
0,50	0,004327	0,001303	0,010889	0,004236
0,55	0,004588	0,001398	0,011574	0,004574
0,60	0,00484	0,001526	0,012241	0,004992
0,65	0,005084	0,001705	0,012896	0,005531
0,70	0,005324	0,001958	0,013541	0,006234
0,75	0,005562	0,002312	0,014182	0,007156
0,80	0,005798	0,002796	0,01482	0,008356
0,85	0,006037	0,003446	0,01546	0,009904
0,90	0,00628	0,004299	0,016106	0,011876
0,95	0,006529	0,005397	0,01676	0,014353
0,98	0,006682	0,006192	0,017159	0,01612

Таблиця А1 – продовження

$x (y)$	$T = 70 \text{ K}$		$T = 75 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,007076	0,006218	0,015986	0,014531
0,05	0,00831	0,006266	0,018205	0,014725
0,10	0,010303	0,006506	0,021815	0,015319
0,15	0,012222	0,006895	0,025321	0,016171
0,20	0,01407	0,007383	0,028730	0,017208
0,25	0,015854	0,007933	0,032050	0,018376
0,30	0,017579	0,008523	0,035287	0,01964
0,35	0,019251	0,009142	0,038450	0,020987
0,40	0,020874	0,009792	0,041545	0,022422
0,45	0,022455	0,010488	0,044580	0,023972
0,50	0,023999	0,01126	0,047562	0,025683
0,55	0,025512	0,012148	0,050499	0,02762
0,60	0,026997	0,013207	0,053397	0,029871
0,65	0,028462	0,014504	0,056265	0,032541
0,70	0,029912	0,016118	0,059109	0,035756
0,75	0,031352	0,018143	0,061937	0,039663
0,80	0,032787	0,020685	0,064756	0,044428
0,85	0,034222	0,023862	0,067574	0,050237
0,90	0,035665	0,027807	0,070397	0,057296
0,95	0,037118	0,032663	0,073233	0,065832
0,98	0,037999	0,03608	0,074944	0,071763

Таблиця А1 – продовження

$x (y)$	$T = 80 \text{ K}$		$T = 85 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,032523	0,03024	0,060648	0,057283
0,05	0,036214	0,030739	0,066409	0,058325
0,10	0,042252	0,031994	0,075872	0,060685
0,15	0,048155	0,033667	0,085171	0,063679
0,20	0,053933	0,035654	0,094316	0,06717
0,25	0,059595	0,037881	0,103319	0,071061
0,30	0,065151	0,040301	0,112190	0,075294
0,35	0,070608	0,042897	0,120940	0,079846
0,40	0,075978	0,045681	0,129581	0,084738
0,45	0,081268	0,048693	0,138123	0,090023
0,50	0,086488	0,052000	0,146578	0,095798
0,55	0,091647	0,055700	0,154955	0,102195
0,60	0,096755	0,059919	0,163267	0,109386
0,65	0,101820	0,064811	0,171523	0,117579
0,70	0,106852	0,070559	0,179735	0,127024
0,75	0,111860	0,077374	0,187915	0,138006
0,80	0,116854	0,085496	0,196072	0,150851
0,85	0,121841	0,095195	0,204217	0,165922
0,90	0,126833	0,106767	0,212363	0,183620
0,95	0,131837	0,120538	0,220519	0,204385
0,98	0,134849	0,130003	0,225422	0,218514

Таблиця А1 – продовження

$x (y)$	$T = 90 \text{ K}$		$T = 95 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,105159	0,100444	0,171540	0,165197
0,05	0,113696	0,102351	0,183659	0,168383
0,10	0,127760	0,106409	0,203674	0,174886
0,15	0,141632	0,11138	0,223470	0,182654
0,20	0,155323	0,117094	0,243061	0,191476
0,25	0,168847	0,123428	0,262460	0,201207
0,30	0,182215	0,13031	0,281681	0,211759
0,35	0,195440	0,137715	0,300739	0,223103
0,40	0,208534	0,14567	0,319646	0,235273
0,45	0,221511	0,154248	0,338416	0,248362
0,50	0,234382	0,163572	0,357064	0,262523
0,55	0,247160	0,173815	0,375602	0,277968
0,60	0,259857	0,185198	0,394045	0,294973
0,65	0,272486	0,197992	0,412406	0,313869
0,70	0,285059	0,212514	0,430699	0,335052
0,75	0,297589	0,229135	0,448938	0,358975
0,80	0,310088	0,248271	0,467136	0,386153
0,85	0,322568	0,270387	0,485308	0,41716
0,90	0,335043	0,296001	0,503467	0,45263
0,95	0,347524	0,325675	0,521626	0,493258
0,98	0,355021	0,345682	0,532527	0,520422

Таблиця А1 – продовження

$x (y)$	$T = 100 \text{ K}$		$T = 105 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,265784	0,257528	0,394244	0,383782
0,05	0,282399	0,262501	0,416378	0,391148
0,10	0,309887	0,272359	0,453045	0,405437
0,15	0,337133	0,283907	0,489449	0,421928
0,20	0,364150	0,2969	0,525604	0,440333
0,25	0,390954	0,311162	0,561525	0,460447
0,30	0,417560	0,326589	0,597230	0,482148
0,35	0,443982	0,343149	0,632732	0,505398
0,40	0,470235	0,360883	0,668049	0,530243
0,45	0,496333	0,3799	0,703194	0,556811
0,50	0,522293	0,400386	0,738184	0,585315
0,55	0,548128	0,422593	0,773035	0,616049
0,60	0,573852	0,446849	0,807762	0,649391
0,65	0,599482	0,473551	0,842380	0,685805
0,70	0,625031	0,50317	0,876905	0,725835
0,75	0,650515	0,536246	0,911353	0,770108
0,80	0,675947	0,573394	0,945738	0,819339
0,85	0,701344	0,615297	0,980078	0,87432
0,90	0,726719	0,662712	1,014387	0,935932
0,95	0,752087	0,716468	1,048681	1,005135
0,98	0,767311	0,752136	1,069256	1,050732

Таблиця А1 – продовження

$x (y)$	$T = 110 \text{ K}$		$T = 115 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,563534	0,550557	0,780494	0,764681
0,05	0,592329	0,561027	0,817230	0,779079
0,10	0,640084	0,581007	0,878203	0,806202
0,15	0,687555	0,603788	0,938876	0,836825
0,20	0,734759	0,62904	0,999264	0,870568
0,25	0,781712	0,656525	1,059385	0,907161
0,30	0,828430	0,686103	1,119256	0,946439
0,35	0,874929	0,717727	1,178891	0,988346
0,40	0,921226	0,751445	1,238309	1,032929
0,45	0,967337	0,787401	1,297526	1,080345
0,50	1,013278	0,825835	1,356558	1,130857
0,55	1,059064	0,86708	1,415423	1,184835
0,60	1,104713	0,911564	1,474136	1,242754
0,65	1,150240	0,959812	1,532715	1,305198
0,70	1,195661	1,012442	1,591175	1,372856
0,75	1,240994	1,070168	1,649534	1,446525
0,80	1,286253	1,133799	1,707809	1,527108
0,85	1,331455	1,20424	1,766015	1,615617
0,90	1,376616	1,282488	1,824170	1,713166
0,95	1,421752	1,369639	1,882290	1,820981
0,98	1,448829	1,426693	1,917152	1,891146

Таблиця А1 – продовження

$x (y)$	$T = 120 \text{ K}$	
	p'	p''
0,02	1,052249	1,033258
0,05	1,098351	1,05253
0,10	1,174922	1,088462
0,15	1,251176	1,128695
0,20	1,327130	1,172802
0,25	1,402802	1,220472
0,30	1,478207	1,271514
0,35	1,553363	1,325857
0,40	1,628287	1,383547
0,45	1,702995	1,444748
0,50	1,777506	1,509743
0,55	1,851835	1,578934
0,60	1,925999	1,652841
0,65	2,000016	1,732104
0,70	2,073903	1,817478
0,75	2,147676	1,909841
0,80	2,221353	2,010187
0,85	2,294949	2,119628
0,90	2,368483	2,239396
0,95	2,441972	2,370841
0,98	2,486050	2,455919

Таблиця А2 – Фазова рівновага рідина-пара бінарної суміші азот-аргон

$x (y)$	$T = 77 \text{ K}$		$T = 80 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,03048	0,028792	0,045379	0,043203
0,05	0,032852	0,029389	0,048599	0,044037
0,10	0,036759	0,031373	0,053906	0,046595
0,15	0,040607	0,033592	0,05914	0,049478
0,20	0,044398	0,035491	0,0643	0,052057
0,25	0,048131	0,036945	0,069387	0,054193
0,30	0,051807	0,038078	0,0744	0,056023
0,35	0,055424	0,039118	0,07934	0,057809
0,40	0,058984	0,040318	0,084206	0,059834
0,45	0,062485	0,041893	0,088999	0,062343
0,50	0,065929	0,044002	0,093718	0,065516
0,55	0,069315	0,046737	0,098363	0,069459
0,60	0,072643	0,050133	0,102935	0,074208
0,65	0,075914	0,054177	0,107433	0,079751
0,70	0,079126	0,05883	0,111858	0,086044
0,75	0,082281	0,064043	0,11621	0,093029
0,80	0,085378	0,069766	0,120487	0,100651
0,85	0,088417	0,075961	0,124692	0,108867
0,90	0,091398	0,082602	0,128822	0,117648
0,95	0,094321	0,089679	0,132879	0,126982
0,98	0,096048	0,094132	0,135278	0,132845

Таблиця А2 – продовження

$x (y)$	$T = 85 \text{ K}$		$T = 90 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,082268	0,079134	0,138817	0,134568
0,05	0,087329	0,080575	0,146316	0,136971
0,10	0,095683	0,084459	0,158711	0,142791
0,15	0,103936	0,088858	0,170979	0,149359
0,20	0,112087	0,093025	0,18312	0,15583
0,25	0,120137	0,096798	0,195132	0,162017
0,30	0,128085	0,100339	0,207018	0,168106
0,35	0,135932	0,103957	0,218776	0,174446
0,40	0,143677	0,107985	0,230406	0,181418
0,45	0,15132	0,112716	0,241909	0,18935
0,50	0,158862	0,11836	0,253284	0,198483
0,55	0,166303	0,125041	0,264532	0,208958
0,60	0,173641	0,132805	0,275652	0,220826
0,65	0,180879	0,141635	0,286645	0,234069
0,70	0,188014	0,151481	0,29751	0,248628
0,75	0,195049	0,162273	0,308248	0,264426
0,80	0,201981	0,173948	0,318858	0,281389
0,85	0,208812	0,186452	0,329341	0,299459
0,90	0,215542	0,199754	0,339696	0,318598
0,95	0,22217	0,213837	0,349924	0,338788
0,98	0,226098	0,222659	0,355999	0,351404

Таблиця А2 – продовження

$x (y)$	$T = 95 \text{ K}$		$T = 100 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,220803	0,215319	0,334403	0,327613
0,05	0,231391	0,219151	0,348781	0,333454
0,10	0,248924	0,227695	0,37263	0,3457
0,15	0,266311	0,237263	0,396337	0,359287
0,20	0,283555	0,246928	0,4199	0,373218
0,25	0,300654	0,256483	0,44332	0,387275
0,30	0,317608	0,266132	0,466597	0,401673
0,35	0,334418	0,27626	0,489732	0,416827
0,40	0,351083	0,287284	0,512723	0,433185
0,45	0,367604	0,299568	0,535571	0,451138
0,50	0,383981	0,313375	0,558276	0,470969
0,55	0,400213	0,32886	0,580839	0,492843
0,60	0,4163	0,346079	0,603258	0,516822
0,65	0,432243	0,365014	0,625534	0,542885
0,70	0,448042	0,385598	0,647667	0,570962
0,75	0,463696	0,407748	0,669657	0,600961
0,80	0,479206	0,431382	0,691505	0,632796
0,85	0,494571	0,456435	0,713209	0,666397
0,90	0,509791	0,482867	0,73477	0,701721
0,95	0,524868	0,510657	0,756188	0,738745
0,98	0,533844	0,52798	0,768971	0,761773

Таблиця А2 – продовження

$x (y)$	$T = 105 \text{ K}$		$T = 110 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,486097	0,477987	0,682618	0,673236
0,05	0,505002	0,486536	0,706818	0,685318
0,10	0,536422	0,503659	0,747124	0,708703
0,15	0,56773	0,522479	0,787397	0,734176
0,20	0,598927	0,541943	0,827636	0,760643
0,25	0,630013	0,561821	0,867841	0,787862
0,30	0,660988	0,582341	0,908012	0,816072
0,35	0,691852	0,603939	0,94815	0,845726
0,40	0,722605	0,62709	0,988255	0,877319
0,45	0,753246	0,652205	1,028325	0,911277
0,50	0,783777	0,679582	1,068362	0,947912
0,55	0,814197	0,709397	1,108365	0,987406
0,60	0,844505	0,741714	1,148335	1,029826
0,65	0,874703	0,77651	1,188271	1,075149
0,70	0,904789	0,813713	1,228173	1,123298
0,75	0,934764	0,853226	1,268042	1,174174
0,80	0,964629	0,894956	1,307877	1,22768
0,85	0,994382	0,938832	1,347678	1,28374
0,90	1,024024	0,984806	1,387446	1,342307
0,95	1,053555	1,032856	1,42718	1,403356
0,98	1,07122	1,062679	1,451004	1,441174

Таблиця А2 – продовження

$x(y)$	$T = 115 \text{ K}$		$T = 120 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,930949	0,920418	1,238367	1,226901
0,05	0,961236	0,936989	1,275548	1,249061
0,10	1,0118	0,968246	1,337783	1,290036
0,15	1,062473	1,002017	1,400354	1,333987
0,20	1,113253	1,037174	1,463261	1,379759
0,25	1,164141	1,07347	1,526504	1,427101
0,30	1,215137	1,11115	1,590083	1,476262
0,35	1,26624	1,150682	1,653997	1,527721
0,40	1,317451	1,192573	1,718247	1,581996
0,45	1,36877	1,237264	1,782832	1,639539
0,50	1,420197	1,285076	1,847753	1,700676
0,55	1,471731	1,336197	1,91301	1,765601
0,60	1,523374	1,390695	1,978603	1,834381
0,65	1,575124	1,448547	2,044532	1,906995
0,70	1,626981	1,509673	2,110796	1,98336
0,75	1,678947	1,573971	2,177396	2,063372
0,80	1,73102	1,641341	2,244331	2,14693
0,85	1,783201	1,711707	2,311603	2,233953
0,90	1,83549	1,785017	2,37921	2,324392
0,95	1,887887	1,861247	2,447153	2,41822
0,98	1,919376	1,908384	2,488079	2,476141

Таблиця А2 – продовження

$x (y)$	$T = 122 \text{ K}$	
	p'	p''
0,02	1,37958	1,367821
0,05	1,419743	1,392558
0,10	1,487047	1,437994
0,15	1,554809	1,4866
0,20	1,623027	1,537213
0,25	1,691703	1,589579
0,30	1,760836	1,64395
0,35	1,830425	1,700809
0,40	1,900472	1,760676
0,45	1,970976	1,824007
0,50	2,041937	1,891131
0,55	2,113354	1,96224
0,60	2,185229	2,037406
0,65	2,257561	2,116605
0,70	2,33035	2,199755
0,75	2,403597	2,28675
0,80	2,4773	2,377489
0,85	2,55146	2,47189
0,90	2,626077	2,569904
0,95	2,701151	2,671504
0,98	2,746415	2,734182

Таблиця А3 – Фазова рівновага рідина-пара бінарної суміші кисень-аргон

$x (y)$	$T = 80 \text{ K}$		$T = 85 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,030486	0,030326	0,05753	0,057275
0,05	0,031144	0,030769	0,058636	0,058033
0,10	0,032189	0,031515	0,060391	0,059304
0,15	0,03317	0,032269	0,062041	0,060581
0,20	0,03409	0,033027	0,063591	0,061858
0,25	0,034953	0,033786	0,065046	0,063131
0,30	0,035762	0,034543	0,066411	0,064396
0,35	0,03652	0,035295	0,067691	0,065649
0,40	0,03723	0,036039	0,068891	0,066885
0,45	0,037896	0,036772	0,070016	0,068101
0,50	0,038521	0,03749	0,071071	0,069292
0,55	0,039108	0,038191	0,072062	0,070453
0,60	0,03966	0,038872	0,072992	0,07158
0,65	0,040181	0,03953	0,073867	0,07267
0,70	0,040674	0,040161	0,074692	0,073717
0,75	0,041141	0,040762	0,075473	0,074718
0,80	0,041587	0,041331	0,076213	0,075668
0,85	0,042015	0,041864	0,076918	0,076562
0,90	0,042427	0,042358	0,077593	0,077398
0,95	0,042827	0,04281	0,078243	0,078169
0,98	0,043062	0,04306	0,078623	0,0786

Таблиця А3 – продовження

$x (y)$	$T = 90 \text{ К}$		$T = 93 \text{ К}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,100607	0,100232	0,136382	0,135928
0,05	0,102328	0,101442	0,13856	0,137486
0,10	0,105062	0,103461	0,142023	0,140078
0,15	0,107636	0,105477	0,145287	0,142658
0,20	0,110058	0,107483	0,148358	0,145219
0,25	0,112333	0,109475	0,151247	0,147754
0,30	0,11447	0,111447	0,153961	0,150258
0,35	0,116476	0,113393	0,156508	0,152723
0,40	0,118356	0,115308	0,158898	0,155144
0,45	0,120119	0,117186	0,161139	0,157513
0,50	0,121772	0,119021	0,163238	0,159825
0,55	0,123322	0,120808	0,165206	0,162073
0,60	0,124775	0,122541	0,16705	0,16425
0,65	0,126139	0,124214	0,168778	0,16635
0,70	0,127422	0,125823	0,1704	0,168368
0,75	0,128629	0,127361	0,171923	0,170295
0,80	0,129769	0,128822	0,173356	0,172126
0,85	0,130848	0,130202	0,174708	0,173855
0,90	0,131874	0,131494	0,175987	0,175474
0,95	0,132853	0,132693	0,177201	0,176978
0,98	0,133421	0,133365	0,177902	0,177822

Таблиця А3 – продовження

$x (y)$	$T = 95 \text{ К}$		$T = 98 \text{ К}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,165141	0,164632	0,216613	0,216021
0,05	0,167662	0,166458	0,219708	0,218309
0,10	0,171673	0,169491	0,224636	0,222098
0,15	0,175454	0,172503	0,229286	0,225848
0,20	0,179015	0,175486	0,233667	0,229553
0,25	0,182365	0,178435	0,237792	0,233204
0,30	0,185514	0,181342	0,241671	0,236793
0,35	0,188471	0,1842	0,245314	0,240313
0,40	0,191244	0,187001	0,248734	0,243756
0,45	0,193845	0,18974	0,251939	0,247114
0,50	0,196282	0,192409	0,254942	0,25038
0,55	0,198565	0,195001	0,257754	0,253544
0,60	0,200702	0,197509	0,260384	0,256601
0,65	0,202704	0,199927	0,262844	0,259541
0,70	0,20458	0,202246	0,265145	0,262357
0,75	0,206339	0,20446	0,267298	0,265042
0,80	0,207991	0,206563	0,269313	0,267587
0,85	0,209545	0,208547	0,271201	0,269984
0,90	0,211011	0,210404	0,272973	0,272226
0,95	0,212398	0,212129	0,274641	0,274305
0,98	0,213196	0,213098	0,275595	0,275471

Таблиця А3 – продовження

$x (y)$	$T = 100 \text{ K}$		$T = 105 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,257066	0,256421	0,382666	0,381903
0,05	0,260584	0,259059	0,387388	0,385585
0,10	0,266188	0,26342	0,394919	0,391644
0,15	0,271479	0,267727	0,402037	0,397598
0,20	0,276467	0,271974	0,408757	0,403439
0,25	0,281164	0,276152	0,415092	0,409156
0,30	0,285584	0,280251	0,421056	0,414739
0,35	0,289736	0,284264	0,426664	0,420179
0,40	0,293633	0,288183	0,431929	0,425467
0,45	0,297287	0,291999	0,436865	0,430591
0,50	0,300709	0,295703	0,441487	0,435544
0,55	0,303911	0,299288	0,445808	0,440315
0,60	0,306906	0,302745	0,449842	0,444894
0,65	0,309704	0,306065	0,453604	0,449272
0,70	0,312318	0,309241	0,457106	0,453439
0,75	0,314759	0,312264	0,460364	0,457386
0,80	0,31704	0,315125	0,463391	0,461102
0,85	0,319171	0,317816	0,466202	0,464579
0,90	0,321165	0,32033	0,468809	0,467806
0,95	0,323034	0,322657	0,471228	0,470773
0,98	0,3241	0,32396	0,472595	0,472425

Таблиця А3 – продовження

$x (y)$	$T = 110 \text{ K}$		$T = 115 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,54848	0,547643	0,761268	0,760431
0,05	0,554623	0,552644	0,769059	0,767086
0,10	0,56443	0,560841	0,781511	0,777947
0,15	0,573711	0,568855	0,793312	0,788511
0,20	0,582484	0,576675	0,804479	0,798765
0,25	0,590762	0,58429	0,815028	0,808697
0,30	0,598564	0,591689	0,824977	0,818294
0,35	0,605903	0,598861	0,834342	0,827546
0,40	0,612796	0,605795	0,843142	0,836438
0,45	0,619259	0,612481	0,851392	0,844961
0,50	0,625308	0,618907	0,859111	0,8531
0,55	0,630958	0,625062	0,866314	0,860845
0,60	0,636225	0,630936	0,873019	0,868183
0,65	0,641125	0,636517	0,879243	0,875102
0,70	0,645674	0,641795	0,885004	0,881589
0,75	0,649887	0,646759	0,890317	0,887633
0,80	0,653782	0,651397	0,895201	0,893222
0,85	0,657372	0,655699	0,899672	0,898343
0,90	0,660674	0,659654	0,903747	0,902984
0,95	0,663704	0,663251	0,907444	0,907133
0,98	0,665399	0,665232	0,909487	0,909382

Таблиця А3 – продовження

$x(y)$	$T = 120 \text{ K}$	
	p'	p''
0,02	1,028063	1,027341
0,05	1,037744	1,036053
0,10	1,053234	1,050213
0,15	1,067932	1,063914
0,20	1,081857	1,077141
0,25	1,095025	1,089883
0,30	1,107454	1,102125
0,35	1,119162	1,113854
0,40	1,130166	1,125058
0,45	1,140483	1,135722
0,50	1,150131	1,145833
0,55	1,159127	1,155379
0,60	1,167489	1,164346
0,65	1,175235	1,172721
0,70	1,182381	1,18049
0,75	1,188945	1,18764
0,80	1,194944	1,194159
0,85	1,200397	1,200032
0,90	1,20532	1,205247
0,95	1,209731	1,20979
0,98	1,212139	1,212188

Таблиця А4 – Фазова рівновага рідина-пара бінарної суміші азот-криптон

$x(y)$	$T = 100 \text{ K}$		$T = 102 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,043408		0,050379	
0,05	0,081053		0,092864	
0,10	0,137727		0,157016	
0,15	0,189827		0,216097	
0,20	0,23854		0,27139	
0,25	0,284401		0,323471	
0,30	0,327707		0,372655	
0,35	0,368637		0,419126	
0,40	0,407304		0,462993	
0,45	0,443774		0,504315	
0,50	0,478083		0,543113	
0,55	0,510238		0,579377	
0,60	0,540222		0,613064	
0,65	0,567993		0,644101	
0,70	0,593471		0,672367	
0,75	0,616529		0,697674	
0,80	0,636954		0,71972	
0,85	0,654357		0,737961	
0,90	0,667893		0,751228	
0,95	0,674901	0,359269	0,755854	0,445643
0,98	0,670076	0,658099	0,746387	0,762361

Таблиця А4 – Фазова рівновага рідина-пара бінарної суміші азот-криптон

$x (y)$	$T = 105 \text{ K}$		$T = 107 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,062486		0,071766	
0,05	0,112952		0,128042	
0,10	0,189509		0,213686	
0,15	0,260194		0,292892	
0,20	0,326429		0,367162	
0,25	0,388844		0,437148	
0,30	0,447767		0,503184	
0,35	0,503381		0,565437	
0,40	0,555778		0,62398	
0,45	0,604991		0,678815	
0,50	0,651007		0,729893	
0,55	0,693769		0,777113	
0,60	0,733182		0,820323	
0,65	0,769098		0,859307	
0,70	0,801303		0,893762	
0,75	0,829482		0,923248	
0,80	0,853135		0,947083	
0,85	0,871384		0,964075	
0,90	0,882362		0,971699	0,177032
0,95	0,880249	0,595436	0,962122	0,709692
0,98	0,859883	0,939716	0,930897	1,072887

Таблиця А4 – продовження

$x (y)$	$T = 110 \text{ K}$		$T = 112 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,087677		0,099716	
0,05	0,153418		0,172272	
0,10	0,253963		0,28362	
0,15	0,347171		0,386997	
0,20	0,434632		0,484026	
0,25	0,517017		0,575368	
0,30	0,594638		0,661304	
0,35	0,667625		0,741917	
0,40	0,735992		0,817165	
0,45	0,799675		0,886912	
0,50	0,85854		0,950945	
0,55	0,912385		1,008969	
0,60	0,960941		1,0606	
0,65	1,003843		1,105337	
0,70	1,040597		1,142508	
0,75	1,070503		1,171174	
0,80	1,09249		1,189905	
0,85	1,104704		1,196241	0,133554
0,90	1,103249	0,326975	1,185025	0,44218
0,95	1,076065	0,904254	1,140327	1,050366
0,98	1,020948	1,296742	1,06253	1,463062

Таблиця А4 – продовження

$x(y)$	$T = 115 \text{ K}$		$T = 117 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,120091		0,135309	
0,05	0,203627		0,226668	
0,10	0,332515		0,368153	
0,15	0,452428		0,499954	
0,20	0,564977		0,623627	
0,25	0,67077		0,739703	
0,30	0,77		0,848285	
0,35	0,862641		0,949235	
0,40	0,948519		1,042257	0,114845
0,45	1,02735	0,087857	1,126926	0,115282
0,50	1,098748	0,103679	1,202697	0,135294
0,55	1,162218	0,135357	1,268894	0,173168
0,60	1,217143	0,172985	1,324684	0,219361
0,65	1,262733	0,201225	1,369017	0,25844
0,70	1,297952	0,206215	1,400526	0,276234
0,75	1,321363	0,189461	1,417324	0,274094
0,80	1,330798	0,188211	1,41658	0,289717
0,85	1,322552	0,293634	1,393466	0,415704
0,90	1,288875	0,639338	1,337899	0,787901
0,95	1,205891	1,295817	1,218855	1,477982
0,98	1,080182	1,739971	1,04912	1,943947

Таблиця А4 – продовження

$x(y)$	$T = 120\text{ K}$		$T = 122\text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,160725		0,179459	
0,05	0,264558		0,292088	
0,10	0,426309		0,468266	
0,15	0,577248		0,632828	
0,20	0,718742		0,786931	
0,25	0,851138		0,930733	
0,30	0,974328		1,063927	
0,35	1,087939		1,185924	
0,40	1,191415	0,157492	1,295926	0,190324
0,45	1,28404	0,163941	1,392957	0,201824
0,50	1,36494	0,191347	1,475849	0,234982
0,55	1,433068	0,23969	1,543219	0,291141
0,60	1,487151	0,300188	1,593407	0,362192
0,65	1,525612	0,357396	1,624363	0,432774
0,70	1,546413	0,396731	1,633453	0,488069
0,75	1,546758	0,419283		0,528976
0,80		0,463295		0,594019
0,85		0,623255		0,778778
0,90		1,038009		1,223871
0,95				
0,98				

Таблиця А4 – продовження

$x (y)$	$T = 125 \text{ K}$	
	p'	p''
0,02	0,210322	
0,05	0,336833	
0,10	0,536013	
0,15	0,722281	
0,20	0,896305	
0,25	1,057839	0,208866
0,30	1,206155	0,222767
0,35	1,340219	0,235991
0,40	1,458751	0,246675
0,45	1,560239	0,267564
0,50	1,64293	0,310731
0,55	1,704771	0,379972
0,60	1,743321	0,468457
0,65	1,755595	0,561109
0,70		0,642817
0,75		0,714177
0,80		0,814014
0,85		1,03931
0,90		
0,95		
0,98		

Таблиця А5 – Фазова рівновага рідина-пара бінарної суміші кисень-криптон

$x (y)$	$T = 90 \text{ K}$		$T = 95 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,097444	0,079694	0,160005	0,131127
0,05	0,095017	0,067252	0,155732	0,110747
0,10	0,091394	0,053419	0,149251	0,0881
0,15	0,088004	0,043443	0,143136	0,071787
0,20	0,084707	0,035734	0,137185	0,059202
0,25	0,081424	0,029618	0,131286	0,049235
0,30	0,078102	0,024716	0,125363	0,041263
0,35	0,074698	0,020778	0,119358	0,034876
0,40	0,071177	0,017627	0,113222	0,029779
0,45	0,067506	0,015122	0,10691	0,025741
0,50	0,063656	0,01315	0,100381	0,022575
0,55	0,059596	0,011612	0,093594	0,020117
0,60	0,055296	0,01042	0,086509	0,018219
0,65	0,050722	0,009489	0,07908	0,016743
0,70	0,045836	0,008739	0,071256	0,015554
0,75	0,040593	0,008087	0,062976	0,014514
0,80	0,034935	0,007442	0,054165	0,013475
0,85	0,028781	0,006708	0,044714	0,012275
0,90	0,021999	0,005769	0,034447	0,010729
0,95	0,014314	0,004506	0,023003	0,00865
0,98	0,008935	0,00362	0,015128	0,007221

Таблиця А5 – продовження

$x (y)$	$T = 100 \text{ K}$		$T = 105 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,249165	0,20473	0,371049	0,305841
0,05	0,242175	0,173164	0,360261	0,259211
0,10	0,231463	0,138095	0,343617	0,207401
0,15	0,221304	0,112855	0,327781	0,170133
0,20	0,211415	0,093406	0,312369	0,141441
0,25	0,201644	0,078027	0,297178	0,118775
0,30	0,191888	0,065745	0,28207	0,100696
0,35	0,182067	0,055924	0,266942	0,086259
0,40	0,172116	0,048103	0,25171	0,074778
0,45	0,161977	0,041923	0,236298	0,065718
0,50	0,151596	0,037089	0,220638	0,058639
0,55	0,140919	0,033344	0,204662	0,05316
0,60	0,129892	0,030459	0,188302	0,048934
0,65	0,118458	0,028215	0,171485	0,045637
0,70	0,106552	0,026401	0,154131	0,042951
0,75	0,094095	0,0248	0,136144	0,040551
0,80	0,08099	0,023181	0,117403	0,038094
0,85	0,067099	0,021291	0,097738	0,035204
0,90	0,0522	0,018845	0,076877	0,031463
0,95	0,035835	0,015574	0,05426	0,0265
0,98	0,024749	0,013373	0,039159	0,02324

Таблиця А5 – продовження

$x(y)$	$T = 110\text{ K}$		$T = 115\text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,532024	0,440132	0,738677	0,613605
0,05	0,516147	0,37397	0,716206	0,522902
0,10	0,491539	0,300428	0,681268	0,422011
0,15	0,468078	0,24754	0,647919	0,349448
0,20	0,445254	0,206843	0,615492	0,293624
0,25	0,4228	0,174716	0,583643	0,24957
0,30	0,400539	0,149111	0,552146	0,214471
0,35	0,378339	0,128678	0,520836	0,186468
0,40	0,356092	0,11244	0,489577	0,164212
0,45	0,333704	0,099632	0,458254	0,146648
0,50	0,311088	0,089622	0,426762	0,132901
0,55	0,288163	0,081864	0,394999	0,122211
0,60	0,264843	0,07586	0,362865	0,113892
0,65	0,241041	0,071145	0,330254	0,107295
0,70	0,216659	0,06726	0,297051	0,101782
0,75	0,191581	0,06374	0,263119	0,096709
0,80	0,165663	0,060092	0,228288	0,091393
0,85	0,138701	0,05578	0,192323	0,085095
0,90	0,110373	0,050216	0,154846	0,077019
0,95	0,080011	0,042919	0,115084	0,066565
0,98	0,060002	0,038243	0,089186	0,060036

Таблиця А5 – продовження

$x (y)$	$T = 120 \text{ K}$		$T = 125 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,997861	0,832646	1,316823	1,104137
0,05	0,967071	0,7119	1,275758	0,947393
0,10	0,9191	0,57746	1,211698	0,772649
0,15	0,873281	0,480731	1,150495	0,646836
0,20	0,828755	0,406309	1,091059	0,550003
0,25	0,785084	0,347579	1,032839	0,47356
0,30	0,741987	0,300781	0,975485	0,412619
0,35	0,699257	0,263434	0,918744	0,363944
0,40	0,656727	0,23373	0,862414	0,325174
0,45	0,614258	0,210251	0,806325	0,294457
0,50	0,571721	0,191824	0,750324	0,270252
0,55	0,528997	0,177427	0,694269	0,251219
0,60	0,485965	0,166132	0,638021	0,23614
0,65	0,442503	0,157065	0,581435	0,223862
0,70	0,398474	0,149367	0,524356	0,213258
0,75	0,353721	0,142167	0,466603	0,20318
0,80	0,308048	0,134548	0,407955	0,192426
0,85	0,261184	0,125522	0,348106	0,179707
0,90	0,212702	0,114041	0,286575	0,163684
0,95	0,161721	0,099397	0,222378	0,143558
0,98	0,128861	0,090482	0,181385	0,13161

Таблиця А5 – продовження

$x (y)$	$T = 130 \text{ K}$		$T = 135 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	1,703408	1,435643	2,166339	1,835655
0,05	1,649863	1,236505	2,097822	1,58727
0,10	1,566275	1,014148	1,990834	1,309406
0,15	1,486417	0,853901	1,888645	1,108907
0,20	1,408917	0,730485	1,789546	0,954345
0,25	1,333093	0,632992	1,692697	0,832127
0,30	1,258514	0,5552	1,597569	0,734482
0,35	1,18487	0,492983	1,503788	0,656244
0,40	1,111917	0,443324	1,411061	0,593627
0,45	1,039452	0,40385	1,319147	0,543649
0,50	0,967294	0,372586	1,227832	0,503824
0,55	0,895277	0,34781	1,136922	0,471977
0,60	0,823238	0,327955	1,04623	0,446129
0,65	0,751012	0,311536	0,955565	0,424402
0,70	0,67842	0,2971	0,864726	0,404958
0,75	0,605259	0,283171	0,773485	0,38593
0,80	0,53128	0,268205	0,681564	0,365373
0,85	0,456142	0,250557	0,588589	0,341226
0,90	0,379313	0,228553	0,493973	0,311436
0,95	0,299707	0,201343	0,396531	0,275165
0,98	0,249293	0,185577	0,335275	0,254632

Таблиця А5 – продовження

$x (y)$	$T = 140 \text{ K}$	
	p'	p''
0,02	2,715561	2,313911
0,05	2,629251	2,008921
0,10	2,494482	1,666991
0,15	2,365813	1,419882
0,20	2,24113	1,229159
0,25	2,119401	1,07815
0,30	1,999988	0,9573
0,35	1,882436	0,860245
0,40	1,766398	0,782311
0,45	1,651585	0,719805
0,50	1,53775	0,669645
0,55	1,424665	0,629129
0,60	1,312115	0,595793
0,65	1,199883	0,5673
0,70	1,087741	0,541359
0,75	0,975436	0,515646
0,80	0,862659	0,487745
0,85	0,748999	0,455118
0,90	0,63382	0,415291
0,95	0,515837	0,367524
0,98	0,44215	0,341066

Таблиця А6 – Фазова рівновага рідина-пара бінарної суміші аргон-криптон

$x (y)$	$T = 115 \text{ K}$		$T = 118 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,093137	0,065162	0,115787	0,089421
0,05	0,127552	0,062439	0,154248	0,091765
0,10	0,179539	0,062951	0,21246	0,097868
0,15	0,226861	0,068495	0,265684	0,10674
0,20	0,270777	0,077614	0,315346	0,117723
0,25	0,312101	0,088797	0,362365	0,129858
0,30	0,351449	0,100574	0,407436	0,142122
0,35	0,389322	0,111663	0,451127	0,153619
0,40	0,426157	0,121118	0,493934	0,163753
0,45	0,462346	0,128485	0,536304	0,172393
0,50	0,498252	0,133957	0,578655	0,180037
0,55	0,534222	0,13854	0,621386	0,187975
0,60	0,570593	0,144203	0,664888	0,198451
0,65	0,607696	0,154045	0,709551	0,214824
0,70	0,645864	0,17245	0,75577	0,241729
0,75	0,685438	0,205251	0,803954	0,285235
0,80	0,726762	0,259887	0,854528	0,353011
0,85	0,770183	0,345565	0,907941	0,454481
0,90	0,816013	0,473419	0,964638	0,600985
0,95	0,864326	0,656673	1,024906	0,805944
0,98	0,893931	0,799554	1,062387	0,963392

Таблиця А6 – продовження

$x (y)$	$T = 120 \text{ K}$		$T = 122 \text{ K}$	
	p'	p'	p'	p''
0,02	0,133255	0,133255	0,152774	0,120893
0,05	0,176993	0,176993	0,199041	0,122081
0,10	0,243464	0,243464	0,269386	0,126924
0,15	0,304153	0,304153	0,333849	0,135575
0,20	0,360593	0,360593	0,394095	0,147429
0,25	0,413821	0,413821	0,451232	0,161506
0,30	0,464633	0,464633	0,506108	0,17674
0,35	0,513691	0,513691	0,559426	0,192191
0,40	0,561573	0,561573	0,611801	0,207241
0,45	0,608804	0,608804	0,663795	0,221774
0,50	0,655875	0,655875	0,715933	0,236357
0,55	0,703254	0,703254	0,768718	0,252421
0,60	0,751401	0,751401	0,822646	0,272434
0,65	0,800769	0,800769	0,878213	0,30008
0,70	0,851819	0,851819	0,935925	0,340433
0,75	0,905022	0,905022	0,996305	0,400132
0,80	0,960864	0,960864	1,059905	0,487559
0,85	1,019842	1,019842	1,127311	0,613013
0,90	1,082426	1,082426	1,199121	0,788881
0,95	1,148814	1,148814	1,275769	1,029818
0,98	1,189813	1,189813	1,323668	1,212619

Таблиця А6 – продовження

$x (y)$	$T = 125 \text{ K}$		$T = 128 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,185656	0,141874	0,224604	0,184209
0,05	0,239976	0,134531	0,284116	0,183604
0,10	0,323085	0,131754	0,375283	0,186491
0,15	0,399217	0,138677	0,459141	0,194955
0,20	0,470182	0,153193	0,53772	0,208559
0,25	0,537266	0,173235	0,612444	0,226351
0,30	0,601478	0,196841	0,68443	0,24724
0,35	0,66367	0,222305	0,754622	0,270253
0,40	0,724593	0,248358	0,823853	0,294764
0,45	0,784933	0,274353	0,892887	0,320702
0,50	0,845336	0,300458	0,962446	0,348753
0,55	0,906423	0,327855	1,033229	0,380568
0,60	0,968804	0,358933	1,105923	0,418955
0,65	1,033087	0,39749	1,181222	0,468083
0,70	1,099892	0,448926	1,259838	0,533678
0,75	1,169857	0,520445	1,342512	0,623219
0,80	1,243647	0,621255	1,430035	0,746134
0,85	1,321955	0,762764	1,523254	0,914001
0,90	1,40546	0,958781	1,623063	1,140738
0,95	1,494543	1,225716	1,730204	1,442807
0,98	1,549941	1,427785	1,7976	1,668072

Таблиця А6 – продовження

$x(y)$	$T = 130\text{ K}$		$T = 135\text{ K}$	
	p'	p'	p'	p''
0,02	0,252565	0,252565	0,336294	0,274245
0,05	0,31869	0,31869	0,415393	0,259712
0,10	0,420617	0,420617	0,53833	0,251771
0,15	0,514327	0,514327	0,651807	0,260626
0,20	0,601896	0,601896	0,758135	0,283215
0,25	0,684883	0,684883	0,85917	0,316747
0,30	0,764544	0,764544	0,956444	0,358648
0,35	0,841952	0,841952	1,051289	0,406703
0,40	0,918064	0,918064	1,144904	0,459242
0,45	0,99376	0,99376	1,2384	0,515356
0,50	1,069875	1,069875	1,332836	0,575118
0,55	1,147213	1,147213	1,429239	0,639811
0,60	1,226571	1,226571	1,52863	0,712156
0,65	1,308747	1,308747	1,632035	0,796548
0,70	1,394555	1,394555	1,740512	0,899287
0,75	1,484844	1,484844	1,855163	1,028811
0,80	1,580504	1,580504	1,977156	1,195935
0,85	1,682473	1,682473	2,107739	1,414081
0,90	1,791703	1,791703	2,248206	1,699517
0,95	1,908833	1,908833	2,399547	2,07159
0,98	1,982128	1,982128	2,494783	2,345704

Таблиця А6 – продовження

$x(y)$	$T = 138\text{ K}$		$T = 140\text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,397908	0,34558	0,439214	0,36777
0,05	0,48348	0,344317	0,532388	0,348746
0,10	0,616511	0,347368	0,678526	0,337883
0,15	0,739763	0,358998	0,814012	0,348471
0,20	0,855833	0,379395	0,941334	0,376793
0,25	0,966754	0,407864	1,062662	0,419597
0,30	1,074202	0,443425	1,179841	0,473934
0,35	1,179629	0,485173	1,294498	0,537281
0,40	1,284342	0,532561	1,408114	0,607726
0,45	1,389559	0,585668	1,522071	0,68419
0,50	1,49644	0,64544	1,637695	0,76666
0,55	1,606119	0,71393	1,756277	0,85643
0,60	1,719722	0,794542	1,879105	0,956347
0,65	1,838395	0,892258	2,007484	1,071059
0,70	1,963323	1,013872	2,142759	1,207263
0,75	2,095755	1,168228	2,286343	1,373956
0,80	2,237038	1,366443	2,439743	1,582689
0,85	2,388645	1,622144	2,604587	1,847815
0,90	2,552191	1,951693	2,782599	2,186743
0,95	2,729213	2,374423	2,975225	2,620192
0,98	2,841627	2,682021	3,097062	2,935575

Таблиця А6 – продовження

$x (y)$	$T = 145 \text{ K}$		$T = 148 \text{ K}$	
	p'	p''	p'	p''
0,02	0,56373	0,483227	0,655085	0,601073
0,05	0,671993	0,459261	0,771376	0,609154
0,10	0,843522	0,445656	0,955429	0,62696
0,15	1,003312	0,45901	1,127432	0,654958
0,20	1,153951	0,494791	1,29035	0,694623
0,25	1,297932	0,549188	1,446912	0,745909
0,30	1,437448	0,618814	1,599493	0,808231
0,35	1,574465	0,70079	1,750214	0,880964
0,40	1,710787	0,792918	1,901022	0,963823
0,45	1,848114	0,893915	2,053754	1,057173
0,50	1,988082	1,003648	2,210179	1,162334
0,55	2,132297	1,123391	2,372043	1,281856
0,60	2,282364	1,256083	2,541093	1,419799
0,65	2,439917	1,406591	2,719118	1,581999
0,70	2,606647	1,581972	2,907984	1,776339
0,75	2,78434	1,791742	3,109675	2,013016
0,80	2,974912	2,048142	3,32635	2,304801
0,85	3,180453	2,366406	3,560412	2,667305
0,90	3,403218	2,765028	3,814567	3,119242
0,95	3,645237	3,266035	4,091636	3,682691
0,98	3,799028	3,626361	4,268989	4,084821

Таблиця А6 – продовження

$x (y)$	$T = 150 \text{ K}$	
	p'	p''
0,02	0,71226	0,623542
0,05	0,836523	0,594384
0,10	1,035624	0,578698
0,15	1,222075	0,59643
0,20	1,39845	0,642028
0,25	1,567575	0,710998
0,30	1,732025	0,799434
0,35	1,894146	0,904031
0,40	2,056115	1,02226
0,45	2,220001	1,152583
0,50	2,387804	1,29471
0,55	2,561495	1,449855
0,60	2,743055	1,621011
0,65	2,934506	1,813226
0,70	3,13795	2,033879
0,75	3,355618	2,292961
0,80	3,589916	2,603361
0,85	3,843489	2,981145
0,90	4,119241	3,445841
0,95	4,419935	4,020727
0,98	4,611825	4,429733

Додаток Б

Акти про впровадження результатів дисертаційної роботи

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор
ВКФ «Кріопром» ТОВ
Пономарьова Т.В.
«07» жовтня 2019 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів дисертаційної роботи В.М. Галкіна «Фазова рівновага рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря»

Таблиці властивостей бінарних сумішей компонентів повітря та рівняння фазової рівноваги, які складені в кандидатській дисертації Галкіна Віталія Миколайовича «Фазова рівновага рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря», використовуються у ВКФ «Кріопром» ТОВ (м. Одеса, Україна) при виконанні наукових досліджень і технічних розрахунків.

Заступник директора
ВКФ «Кріопром» ТОВ
А.О. Воронов





МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ КОРАБЛЕБУДУВАННЯ ІМЕНІ АДМІРАЛА МАКАРОВА
 54025, м. Миколаїв, пр. Героїв України 9, тел./факс (+380512) 42-48-11 E-mail: idept@nuos.edu.ua

№ _____ Від _____

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з наукової роботи
 Національного університету
 кораблебудування ім. адм. Макарова
 д.т.н., професор Валіщов В. С.



2019 р.

АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи В.М. Галкіна «Фазова рівновага
 рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря».

Рівняння для розрахунку фазової рівноваги рідина-пара в бінарних сумішах, які розроблені в кандидатській дисертації Віталія Миколайовича Галкіна «Фазова рівновага рідина-пара в бінарних сумішах компонентів повітря», виконаній в Одеському національному морському університеті, використовуються в Національному університеті кораблебудування імені адмірала Макарова при виконанні науково-дослідних та магістерських робіт. Застосування цих рівнянь забезпечує підвищення точності розрахунку фазової рівноваги компонентів повітря в судновому енергетичному обладнанні.

Директор машинобудівного
 навчально-наукового інституту
 НУК ім. адм. Макарова
 д.т.н., професор

С. І. Сербін

Завідуючий кафедрою експлуатації
 суднових енергетичних установок
 та теплоенергетики
 НУК ім. адм. Макарова
 к.т.н., професор

В. М. Горбов

