

Автореферат
Б16 9

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ВАЛЯКІНА ГАННА ВІКТОРІВНА

621.59

УДК 544.344.2, 532.77

**РОЗЧИННІСТЬ ГАЗІВ У РІДИНАХ І ТЕРМОДИНАМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ДЛЯ БІНАРНИХ СИСТЕМ КРІО- ТА ХОЛОДОАГЕНТІВ**

Спеціальність 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття ученого ступеня
кандидата технічних наук

XV 936

ІНСТИТУТ ХОЛОДА
ОНАХТ
бібліотека

Одеса – 2013

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Одеській національній академії харчових технологій (ОНАХТ) Міністерства освіти і науки (МОН) України.

Науковий керівник:

доктор технічних наук, професор
Троценко Олександр Володимирович,
професор кафедри кріогенної техніки
Одеської національної академії харчових
технологій МОН України

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Вассерман Олександр Анатолійович,
професор кафедри суднових енергетичних
установок і технічної експлуатації
Одеського національного морського
університету МОН України

кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник
Пестухов Ілля Іванович,
доцент кафедри аерокосмічної теплотехніки
Національного аерокосмічного університету
ім. М. Є. Жуковського "Харківський авіаційний
інститут" МОН України

Захист дисертації відбудеться "27" травня 2013 р. в 14⁰⁰ г. в ауд. 108 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.41.088.03 в ОНАХТ за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці ОНАХТ за адресою: вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65082, Україна.

Дисертація розісланий "24" квітня 2013 р.

Мілованов В. І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**ГАЛУЗЕВИЙ
ВІДДІЛ**

Актуальність теми. Розрахунок розчинності газу в рідині є розв'язаною задачею, що виникає при моделюванні різноманітних процесів в установках низькотемпературної техніки і хімічних виробництв. До таких процесів, наприклад, відносяться ректифікація, абсорбція, сепарація, дефлегмація. Крім того інформація щодо розчинності газу в рідині корисна при контролі концентрації шкідливих домішок у робочих тілах і теплоносіях.

Сьогодні визначення розчинності газу в рідині засноване на використанні законів розбавлених розчинів. Цей спосіб дозволяє отримати лише обмежену інформацію, що стосується концентрації газу в розчиннику. При цьому сама можливість застосування цих законів у багатьох випадках не є обґрунтованою.

Більш перспективним є підхід, що розвивається в даній роботі і використовує для рішення задачі розчинності газу в рідині єдине рівняння стану (ЕРС) та загальні умови рівноваги рідина-пар бінарної суміші. Такий підхід дає можливість обчислити весь набір термодинамічно узгоджених функцій для співіснуючих фаз. Необхідність створення і актуальність цього підходу відзначена в літературі з термодинаміки розбавлених розчинів.

В теперішній час обсяг експериментальної інформації щодо розчинності газів для перспективних в промисловості речовин і розчинів залишається обмеженим. Тому завдання отримання достовірних експериментальних даних, які використовуються для підтвердження надійності розглянутого в роботі методу розрахунку, має самостійну цінність для поповнення баз довідкових даних.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до постанови Кабінету Міністрів України від 22.02.2001 р. № 2274-111 (2274-14) «Енергетична стратегія України на період до 2030 року». Робота також є частиною науково-дослідних проектів в рамках держбюджетної програми фундаментальних досліджень: «Розробка термодинамічних основ формування багатокомпонентних енергозберігаючих робочих тіл для дросельних рефрижераторів на температурний рівень охолодження (100 .. 80) К» (тема МК 06/07 Ф, номер державної реєстрації - 0100U002619), «Термодинамічні основи створення сучасного програмного забезпечення для проектування та аналізу енергетичних установок» (тема МК 09/05 Ф, номер державної реєстрації - 0109U000413).

Мета і задачі дослідження. Метою даної дисертаційної роботи є:

- розробка і створення методики обчислення розчинності газу в рідині, основаної на використанні ЕРС і умов фазової рівноваги;
- отримання нових експериментальних даних з розчинності та рівноваги рідина-пар систем: етилен-бутан, неон-азот.

Для досягнення зазначених цілей вирішувались наступні наукові задачі:

- уніфікація програмного забезпечення для обчислення термодинамічних функцій сумішей та їх компонентів в областях гомогенних і гетерогенних станів;
- розробка узагальнених алгоритмів визначення розрахункових критичних параметрів для багатокомпонентних ЕРС, а також розрахунку рівноваги рідина-пар чистих речовин за допомогою кубічних рівнянь стану (КРС);

- розробка моделюючого алгоритму розрахунку розчинності газу в рідині на основі КРС і загальних умов фазової рівноваги;
- створення нової експериментальної установки, що дозволяє досліджувати термічні властивості бінарних сумішей в широкому інтервалі параметрів стану та обмеженому вимірювальному об'ємі;
- проведення досліджень розчинності і рівноваги рідина-пар для бінарних систем азот-неон, етилен-бутан.

Об'єктами дослідження є бінарні робочі тіла низькотемпературних систем.

Предметами дослідження є розчинність газів в рідинах, рівновага рідина-пар, термодинамічні властивості бінарних розчинів кріо- і холодоагентів.

Методи досліджень: моделювання термодинамічних властивостей бінарних сумішей та їх компонентів за допомогою ЄРС; використання умов рівноваги рідина-пар для розрахунку розчинності газу в рідині; чисельні рішення систем нелінійних алгебраїчних рівнянь в задачах розрахунку рівноваги рідина-пар бінарних сумішей та їх компонентів; експериментальне дослідження залежностей тиску насичених парів та їх складу, густини рідкої фази від складу рідкої фази і температури для розчинів етилен-бутан, азот-неон.

Наукова новизна. У роботі вперше отримані такі наукові результати:

1. На основі комп'ютерних експериментів показано для ряду кріо- та холодоагентів, що при приведених до критичних значень температурах чистої речовини вище за 0,95 ізотерми, розраховані за багатоконстантними ЄРС, мають в двофазній області вид, подібний ізотермам, обчисленим по рівнянню Ван-дер-Ваальса. Ця обставина використана при створенні узагальненого алгоритму визначення розрахункових критичних параметрів чистих речовин.

2. Виявлені нові види діаграм летючість-склад, характерні для розчинності газу в рідині, що дало можливість обґрунтовано вибирати початкові наближення при чисельному рішенні задачі розчинності.

3. Реалізовано метод обчислення розчинності газу в рідині для бінарних систем, заснований на використанні ЄРС і загальних умовах фазової рівноваги.

4. Розроблено гравіметричний статичний спосіб для вимірювання мольної концентрації компонентів бінарних газових сумішей в постійному об'ємі і створено пристрій для його практичної реалізації з масою проби $2 \div 50$ мг при тиску $0,5 \div 100$ кПа.

5. Отримано нові експериментальні дані про рівновагу рідина-пар для системи етилен-бутан в області температур $173 \div 253$ К, в районі високих розведень при значеннях температури 283,15 К, 303,15 К, 322,04 К а також в однофазній області цієї системи при значеннях тиску до 15 МПа. Доповнено існуючі дані на ізотермах кипіння і конденсації для сумішей неон-азот і етилен-бутан.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і результатів визначаються: теоретичною обґрунтованістю розрахункових методів, правильністю постановки обчислювальних задач, тестуванням моделюючих алгоритмів і створеного програмного забезпечення на ряді речовин і рівнянь стану, перевіркою чистоти досліджуваних зразків, оцінкою похибки результатів вимірювань, повіркою засобів вимірювальної техніки та таруванням створеної установки, узгодженістю експериментальних результатів з існуючими літературними даними.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблені узагальнені алгоритми використані для обчислення рівноваги рідина-пар чистих речовин за допомогою КРС, для розрахунку розчинності газу в рідині, для визначення розрахункових значень критичних параметрів багатоконстантних ЄРС.

Створене програмне забезпечення може бути застосоване для розробки систем автоматизованого проектування енергетичних установок, пристроїв низькотемпературної техніки і хіміко-технологічних виробництв.

Результати вимірювання розчинності неону в азоті використовують у ТОВ «Айсблік» при розробці технологічних процесів очищення неону в дефлегматорі, що зменшують втрати цінного продукту – неона.

Отримані експериментальні дані про фазову рівновагу суміші етилен-бутан в не дослідженому раніше важливому температурному діапазоні корисні при оптимізації складу робочого тіла для підвищення енергетичних характеристик циклів парокомпресійних машин на рівень охолодження 193 К.

Розроблений гравіметричний статичний спосіб реалізовано в пристрої з постійним об'ємом для вимірювання маси і тиску газових проб відповідних фаз бінарних сумішей індивідуальних речовин, а також ізотопів. Створений пристрій дозволяє визначати концентрацію з точністю, пропорційної вимірюваним масам і різниці молекулярних мас компонентів без обчислення абсолютних значень термічних величин.

Особистий внесок здобувача полягає в інформаційному пошуку та аналізі опублікованих праць за темою дисертації, створенні програмного забезпечення для розрахунків сформульованих задач, у проведенні експериментальних досліджень, обробці та інтерпретації отриманих результатів. З участю здобувача розроблена і створена експериментальна установка з використанням лабораторної бази кафедри кріогенної техніки Одеської державної академії холоду та ТОВ «Айсблік». Робота виконана за участю та консультативною допомогою співавторів публікацій. Особистий внесок здобувача підтверджується опублікованими роботами.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались автором на міжнародній науково-технічній конференції «Промышленный холод и аммиак» (Одеса, Україна, 2006 р.); XII Російській конференції по теплофізичним властивостям речовин (Москва, Росія, 2008 р.); міжнародній науково-технічній конференції «Криогенная техника и технология на рубеже второго столетия *МНХ*» (Санкт-Петербург, Росія, 2008 р.); міжнародній науково-технічній конференції «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ» (Санкт-Петербург, Росія, 2010 р.); міжнародних науково-технічних конференціях «Современные проблемы холодильной техники и технологии» (Одеса, Україна, 2009 та 2011 рр.); 1-й та 2-й міжнародних наукових конференціях «Промышленные газы» (Москва, Росія, 2009 та 2011 рр.); VIII міжнародній науково-технічній конференції, присвяченої 90-річчю Одеської державної академії холоду (Одеса, Україна, 2012 р.). Тези доповідей всіх конференцій були опубліковані.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 8 статей у професійних періодичних журналах, що відповідають вимогам ВАК України, 1 патент, 8 друкованих праць у збірниках наукових праць міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури, що включає 183 найменування. Робота містить 135 сторінок основного тексту, 10 таблиць та 35 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність дисертаційної роботи; представлена узгодженість з науковими програмами; сформульовані цілі та завдання досліджень, їх наукова новизна та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі проведено систематизацію та аналіз літературних даних та інтернет-джерел, присвячених експериментальним і розрахунковим дослідженням розчинності газу в рідині.

Відзначено, що основними є два підходи до розрахунку рівноваги рідина-пар сумішей. Перший підхід полягає у використанні ЄРС для суміші та умов фазової рівноваги рідина-пар. Він є строго термодинамічним і описує будь-який вид фазової рівноваги суміші, включаючи розчинність газу в рідині. Кількість сумішей різноманітної природи, які можуть бути розраховані даним методом, збільшується з вдосконаленням рівнянь стану. Розчинність газу в рідині можна розглядати як окремий специфічний вид фазової рівноваги. Про це свідчить велика кількість робіт, в яких досліджуються різні аспекти визначення розчинності. Однак серед багатьох вивчених нами публікацій з цього питання не було виявлено робіт, в яких би викладався або згадувався алгоритм вирішення розглянутої в даній роботі задачі. Представлене в дисертації рішення задачі розчинності засноване на першому підході.

Відповідно до другого підходу термодинамічні властивості співіснуючих фаз обчислюються за різними моделями. Він дозволяє зменшити похибку визначення деяких з цих властивостей, але в той же час не забезпечує термодинамічну узгодженість усіх отриманих результатів. Даний підхід застосовується в основному для низьких і середніх тисків. В цілому другий підхід заснований на обробці відповідних експериментальних даних.

До основних робіт по розрахунку розчинності можуть бути віднесені монографії Кричевського І. Р., Морачевського А. Г., Кирилів В. А., Когана В. Б., Брусилівського А. І., Праусніца Дж. М., Ріда Р., Уейлеса С., Hasan Orbey, Stanley I. Sandler, Hirata M., Bruce E. Poling.

У другому розділі описаний обраний підхід до розрахунку рівноваги рідина-пар і розчинності газу в рідині на основі трьохпараметричного кубічного рівняння стану (ТКРС), яке для i -ого компонента суміші записується у вигляді:

$$p = RT \left[\frac{1}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v + c_i)} \right], \quad (1)$$

де v – мольний об'єм; p – тиск; T – температура; R – газова стала; b_i , c_i – параметри ТКРС для i -го компонента; $a_i(T)$ – температурна функція для i -ого компонента.

Використання рівняння стану (1) дає додаткові можливості для підвищення точності визначення термодинамічних властивостей багатокомпонентних робочих тіл

низькотемпературної техніки за рахунок збігу опорних і розрахункових критичних параметрів чистих речовин.

Аналіз якості опису термодинамічних властивостей добре вивчених холодильних та криогенних речовин показав, що функція $a_i(T)$ у виразі (1) може бути представлена у вигляді

$$a_i(T) = a_{ci} \cdot \alpha_c(T) = a_{ci} \cdot \left[1 + k_i \cdot \left(\frac{T_{ci}}{T} - 1 \right) \right], \quad (2)$$

де індекс c тут і далі відносить розглянуту властивість до критичного стану; k_i – підгінний параметр ТКРС, визначений з даних про криву пружності речовини; a_{ci} – значення температурної функції при температурі T_{ci} .

Для суміші розрахунок термодинамічних функцій проводиться по ЄРС (1) з параметрами b_m , c_m і температурною функцією $a_m(T)$, обчислюваними відповідно до правил комбінування:

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot b_i, \quad c_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot c_i, \quad a_m(T) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}(T), \quad (3)$$

$$a_{ij}(T) = \sqrt{a_i(T) \cdot a_j(T)}, \quad (4)$$

де x_i , x_j – мольний зміст відповідно i , j -ого компонента в суміші; n – кількість компонентів суміші.

Параметри a_{ci} , b_i , c_i в рівнянні (1) знаходяться як рішення системи

$$\left. \begin{aligned} p(T_c, v_c, a_{ci}, b_i, c_i) - p_c &= 0, \\ (\partial p / \partial v)_T^c &= 0, \\ (\partial^2 p / \partial v^2)_T^c &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

що представляє собою критичні умови для чистої речовини.

У дисертаційній роботі наведено параметри рівняння (1) і характеристики критичної точки для чистих озонобезпечних холодоагентів.

У даному розділі запропонований алгоритм розрахунку псевдокритичних параметрів суміші T_{cm} , p_{cm} , v_{cm} з аналога критичних умов (5) при відомих параметрах суміші a_{cm} , b_m , c_m , які попередньо розраховуються з правил комбінування (3), (4) і рівняння $a_{cm} = a_m(T_{cm})$. Це дозволяє виділити області параметрів для кубічних рівнянь стану за кількістю дійсних значень об'єму як функції температури та тиску. Таке виділення використовується в подальшому при аналізі фазової діаграми суміші.

У третьому розділі представлені результати розробки формалізованого програмного забезпечення для розрахунку термодинамічних властивостей чистих речовин і сумішей. Реалізований в роботі підхід до обчислення термодинамічних функцій чистих речовин і сумішей є актуальним через різноманіття існуючих форм ЄРС і робочих тіл. У створеному програмному забезпеченні перехід від однієї форми ЄРС до іншої відбувається тільки за рахунок змін у процедурах, що містять математичну модель термодинамічних властивостей і розрахунок рівноваги рідина-пар.

Термодинамічні властивості об'єднані в упорядкований масив. Порядок у масиві встановлений відповідно до класифікації термодинамічних величин: термічні,

калоричні. При зверненні до підпрограм обчислення термодинамічних властивостей частина елементів масиву розглядається як вхідні дані, частина - як дані, що повертаються. Для багатокомпонентних робочих тіл в число формальних параметрів включаються змінні, що відображають склади суміші. Число і імена компонентів суміші передаються в процедури через глобальні змінні. У програмах ідентифікація робочих тіл реалізована за двома ознаками: для простих і поширених речовин використані хімічні формули, для складних хімічних сполук, переважно фреонів, ознаками ідентифікації обрані умовні позначення.

В цьому розділі описано розроблений узагальнений алгоритм визначення розрахункових критичних параметрів суміші, який може бути використаний для різних форм ЄРС. Для розробки алгоритму розрахунку критичних параметрів вирішені наступні завдання:

- виявлені рівняння стану, для яких можливо виникнення псевдоспінодалей;
- вивчено зміну характеру псевдоспінодалей при наближенні температури до критичної;
- визначена нижня межа температурного інтервалу, всередині якого будуть відсутні псевдоспінодали.

Для багатокомпонентних ЄРС, як показали попередні розрахунки, ізотерми в двофазній області температур поблизу нормальної температури кипіння речовини можуть мати кілька хвиль (рис. 1). На рис. 1 символами φ , π , τ позначені приведені до відповідних критичних параметрів значення об'єму, тиску, температури.

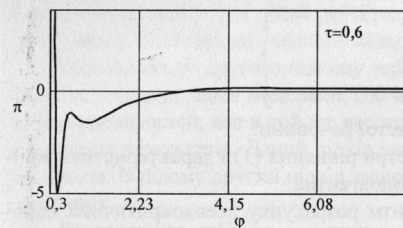


Рис. 1. Докритична ізотерма азоту для поліноміального рівняння стану

інтальних ЄРС спостерігається поява псевдоспінодалей для всіх досліджених речовин. Для рівняння БВР наявність псевдоспінодалей залежить від виду речовини, що моделюється.

В даному алгоритмі в якості нижньої межі інтервалу можливої зміни критичної температури вибрано значення $\tau_0=0.95$. При значенні приведеної температури більшому 0,95, як показують всі наші розрахунки, псевдоспінодали зникають для всіх досліджених речовин і всіх проаналізованих ЄРС.

На ізотермі встановлюється інтервал можливих значень критичного об'єму v_c і розраховуються точки спінодалі досліджуваного ЄРС. При фіксованому об'ємі, який дорівнює середньому арифметичному значенню об'ємів на спінодалях, здійснюється перевірка знака похідної $(\partial p / \partial \varphi)_\tau$. Залежно від отриманого знака визначається напрямок збільшення по температурі до тих пір, поки вона не змінить свій знак. Таким

Геометричне місце внутрішніх точок максимумів і мінімумів ізотерм не має спеціальної назви та іменується надалі як псевдоспінодаль. Фізичний зміст мають лише крайні точки спінодалей, що характеризують можливі граничні метастабільні стани.

Проведені обчислювальні експерименти показали, що наявність псевдоспінодалей визначається речовиною і видом рівняння стану. У поліноміальних і фундаментальних ЄРС спостерігається поява псевдоспінодалей для всіх досліджених речовин.

чином знаходиться інтервал можливих значень критичної температури $\Delta \tau$, який звужується до заданого $\Delta \tau$ меншого, ніж 10^{-4} .

Даний алгоритм апробований на фундаментальних і поліноміальних ЄРС для різних низькотемпературних холодоагентів. Для деяких речовин і видів ЄРС спостерігається суттєва розбіжність між розрахунковими і опорними критичними параметрами.

З метою визначення підгінного параметра ТКРС k_i з даних по кривій пружності речовини, а також забезпечення термодинамічної узгодженості розрахунків розчинності газу в рідині розроблено алгоритм розрахунків термодинамічних функцій компонентів в умовах рівноваги рідина-пар.

Алгоритм розрахунку рівноваги рідина-пар для будь-якого виду ЄРС зводиться до знаходження рішення системи нелінійних рівнянь

$$\left. \begin{aligned} \int_{v'}^{v''} p(T_s, v) dv &= p_s (v'' - v'), \\ p(T_s, v') - p_s &= 0, \\ p(T_s, v'') - p_s &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

де T_s, p_s - відповідно температура і тиск насичення, v' і v'' - відповідно питомі об'єми рідинної і парової фаз.

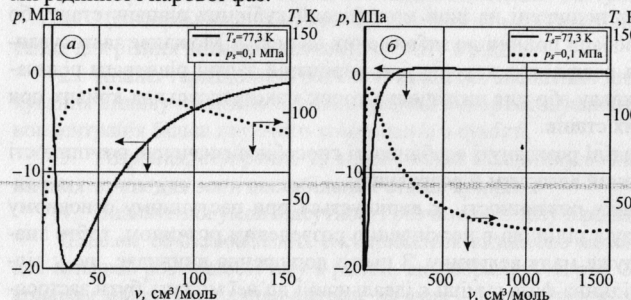


Рис. 2. Ізотерма 77,3 К (—) і ізобара 0,1 МПа (.....) азоту в зоні гетерогенних станів: для вузького (а) та для широкого (б) діапазонів зміни об'єму

ся по моделі ТКРС.

Алгоритм розрахунку рівноваги рідина-пар при заданому значенні T_s складається з наступних етапів:

1. Перевірка вводу свідомо помилкових початкових значень $T_s > T_c$ та $T_s < 0$.
2. Визначення початкового діапазону для тиску насичення Δp_s , для чого знаходились максимальні $p_s^{\max}$ і мінімальні $p_s^{\min}$ величини тисків на заданій ізотермі $\Delta p_s = p_s^{\max} - p_s^{\min}$. Ці значення відповідають точкам гілок спінодалі.
3. Зменшення інтервалу Δp_s з використанням правила Максвелла у вигляді

$$I(T_s) = \int_{v_1}^{v_3} p(T_s, v) dv - p_s (v_3 - v_1) = 0, \quad (7)$$

Характерний вигляд ізотерм і ізобар відповідно в p, v - і T, v - координатах наведено на рис. 2. Вони відображають в різних діапазонах зміни об'єму результати розрахунку на ізолініях азоту при тиску насичення $p_s=0,1$ МПа. Обчислення здійснювалися

де v_1 і v_3 – відповідно дійсні корені рівняння $p(T_s, v) - p(T_s, v_c) = 0$.

Співвідношення (7) виконується тільки при рівновазі рідина-пар чистої речовини, тобто для шуканого значення p_s . Для k -ого наближення p_{sk} функція $I(T_s, p_{sk})$ залежить від двох змінних і має вигляд

$$I(T_s, p_{sk}) = \int_{v_1}^{v_3} p(T_s, v) dv - p_{sk}(v_3 - v_1) \neq 0. \quad (8)$$

4. Знакозмінність функції $I(T_s, p_{sk})$ дає можливість застосувати метод золотого перерізу для звуження інтервалу Δp_s . При цьому на кожному k -му кроці припускали

$$p_{sk} = p_s^{min} + 0,382(p_s^{max} - p_s^{min}).$$

5. Визначались коріння v_1, v_2 рівняння $p(T_s, v) - p_{sk} = 0$.

6. За формулами Кардано і зі співвідношення (8) розраховувалось значення $I(T_s, p_{sk})$. Якщо виконувалась рівність $I(T_s, p_{sk}) = I(T_s, p_s^{min})$, то припускалось $p_s^{min} = p_{sk}$. В іншому випадку приймалося $p_s^{max} = p_{sk}$. Граничне чисельне значення для відносної довжини інтервалу Δp_s дорівнювало $\epsilon_p = 0,001$.

В роботі також запропонований і реалізований спосіб розрахунку рівноваги рідина-пар при заданому тиску насичення.

Дані алгоритми розрахунку рівноваги рідина-пар мають формалізований характер. Вони можуть бути поширені на інші модифікації кубічних рівнянь стану, бо якісно їх ізоТЕРми та ізобари подібні до зображених на рис. 2. Можливе застосування цих алгоритмів для розділення коренів при вирішенні задачі рівноваги рідина-пар суміші заданого складу або для визначення точок максвелловських кривих при розрахунку азеотропних станів.

У четвертому розділі розглянуті особливості способів визначення розчинності газів у рідинах і наведений алгоритм її розрахунку.

Зазвичай обчислення розчинності x вирішується при наступному основному припущенні: суміш газу з рідиною є нескінченно розведеним розчином, тобто значення x являє собою дуже малу величину. З цього допущення випливає, що у відношенні розчинника рідинна фаза суміші є ідеальною і до неї можуть бути застосовані закони Рауля і Генрі.

У роботі реалізований спосіб визначення константи Генрі, заснований на застосуванні ЄРС суміші. Виконаний нами інформаційний пошук не виявив прикладів такого підходу.

У цьому розділі обчислені константи Генрі по кубічним рівнянням стану двох видів: рівняння стану Редліха - Квонга - Вільсона (РКВ) і ТКРС. Вибір цих моделей КРС диктувався в першу чергу наявністю їх параметрів для досліджуваних газів і води, а також відповідного програмного забезпечення. Як показав аналіз опублікованих даних, розкид по константам Генрі для водних розчинів газів може досягати декількох порядків.

Використане розрахункове співвідношення для константи Генрі має вигляд

$$k_H(p, T) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{f_2(p, T, x)}{x}, \quad (9)$$

де f_2 – летючість розчиненого газу при тиску і температурі суміші.

Отримані розрахункові значення параметра k_H для водних сумішей дозволяють заключити, що визначені тільки за даними про чисті компоненти, ці величини істотно залежать від виду використовуваного ЄРС і значно відрізняються від опублікованих величин. З тестованих кубічних рівнянь стану перевагу слід віддати ТКРС, як моделі, що забезпечує краще узгодження з опорними даними. Для неї в разі аміаку значення k_H потрапляє в інтервал зміни опорних даних, а в разі діоксиду вуглецю константа близька до верхньої межі інтервалу. З цієї причини доцільно в модель ЄРС ввести підгінний параметр, що забезпечує адекватний опис константи Генрі. Надалі тільки ТКРС буде розглядатися в якості моделі рівняння стану.

Для бінарної системи визначення розчинності зводиться до розв'язання нелінійної системи алгебраїчних виразів

$$\left. \begin{aligned} f_i(p, T, x) &= f_i(p, T, y), \quad i=1; 2 \\ p(T, v', x) &= p_0, \\ p(T, v'', y) &= p_0, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

щодо концентрації газоподібного компонента в рідкій x і в паровій y фазах. Індексом 1 в системі (10) виділений розчинник, індексом 2 – розчинений газ. Зазвичай вважаються заданими значення тиску p_0 і температури T .

Для вирішення даної задачі необхідно виконання наступних попередніх етапів:

1. Цілеспрямований пошук і встановлення можливих видів діаграм летючості - склад для різних випадків розчинності газу в рідині.

2. Аналіз термодинамічних особливостей знайдених видів f, z_N - діаграм і врахування впливу на них конкретної форми використовуваного ЄРС, де z_N - загальна концентрація більш летючого компонента в суміші.

3. Розробка, створення та апробування алгоритму визначення параметрів граничних точок для зони нестабільних станів суміші.

4. Визначення умов відсутності розчинності газу в рідині.

Шляхом обчислювальних експериментів визначено можливі види f, z_N - діаграм для випадків розчинності газу в рідині, що зображені на рис. 3. На ньому суцільними кривими зображені ділянки діаграм, на яких наведене нижче рівняння має єдиний або найменший корінь

$$v(p, T, z_N) = 0. \quad (11)$$

Пунктирні криві $f_1(z_N, p, T)$ відповідають найбільшому дійсному кореню рівняння (11).

Символами l і v на рис. 3 позначені відповідно ділянки кривих $f_1(z_N, p, T)$, на яких знаходяться рівноважні склади рідинної і парової фаз. Діаграми, зображені на рис. 3,а-г, є новими встановленими видами для випадків гетерогенної рівноваги між парою і рідиною. Вони відрізняються від відомих в літературі видів одночасною наявністю мінімумів і областей неоднозначності для залежності $f_1(z_N, p, T)$. Крива на рис. 3,а відповідає рівності $p = p_s(T_s)$ для розчинника. У цьому випадку з умови рівноваги рідина-пар випливає, що при $z_N = 0$ летючості рідкої і парової фаз повинні бути однакові.

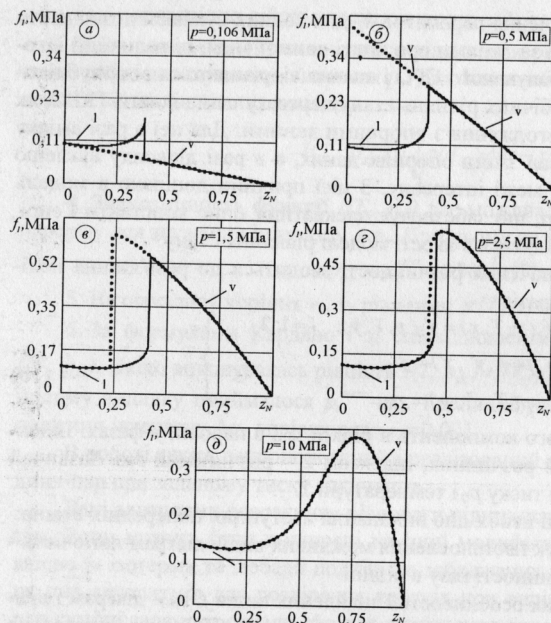


Рис. 3. Залежності леточності аргону від складу при температурі 87 К та різних тисках для суміші аргон-водень

межувався нерівностями $x_{\max} \leq y_{\min} \leq y_{\max}$.

Основні цілі аналізу отриманих діаграм полягають у наступному:

1. Встановити факт наявної розчинності газу в рідині, який виражається в існуванні рівноваги рідина-пар в суміші при заданих p і T .
2. За наявності даної розчинності знайти інтервали можливих значень мольного вмісту розчиненої речовини в рідкій x і паровій y фазах.

Необхідною і достатньою умовою існування розчинності є наявність області нестійкості, яка може бути обумовлена порушенням або механічної, або хімічної стійкості системи.

При фіксованих значеннях температури і тиску задача розчинності зводиться до знаходження рішення системи рівнянь

$$\begin{cases} F_1(x, y) = f_1(x) - f_1(y) = 0, \\ F_2(x, y) = f_2(x) - f_2(y) = 0. \end{cases} \quad (12)$$

Для чисельного розв'язання системи рівнянь (12) використовувався відомий метод Ньютона.

Результати розрахунків та експериментів у порівнянні з наявними літературними даними для систем неон-азот, етилен-бутан представлені на рисунках 4 і 5. Роз

Межі стабільності областей співіснуючих фаз знаходилися покроковим дослідженням кривої $f_1(z_N)$, так як ця крива має більш яскраво виражені точки екстремумів і неоднозначностей функції, ніж залежність $f_2(z_N)$. При цьому припускалось $x_{\min}=0$, $y_{\max}=1$. Точка $x_{\max}$ визначалася з умови зміни знака похідної $\partial f_1(x)/\partial x$. При цьому в разі неоднозначності функції $f_1(x)$ в якості об'єму суміші обиралося його найменше значення. Величина $y_{\min}$ встановлювалася, як точка максимуму "парової гілки" кривої $f_1(z_N)$, тобто відповідної найбільшому значенню об'єму суміші при заданих значеннях тиску й температури. Таким чином, при пошуку $y_{\min}$ вважалося $f_1(z_N)=f_1(y)$ і при цьому діапазон пошуку об-

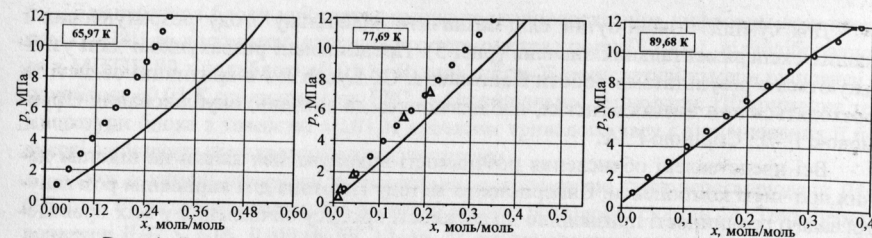


Рис. 4. Залежність складу рідинної фази від тиску для системи азот-неон.
— розрахункові значення; $\circ$ — експериментальні дані Скрипки В. Г., Лобанової Н. Н.; Δ — наш експеримент

рахункові дані для системи неон-азот при температурі 89,68 К близькі до результатів роботи Скрипки В. Г., Лобанової Н. Н., з якими узгоджуються наші дослідні результати при 77,69 К. На наведених на рис. 4 ізотермах спостерігається відмінність розрахунку від експерименту у бік збільшення розчинності з пониженням температури і підвищенням тиску.

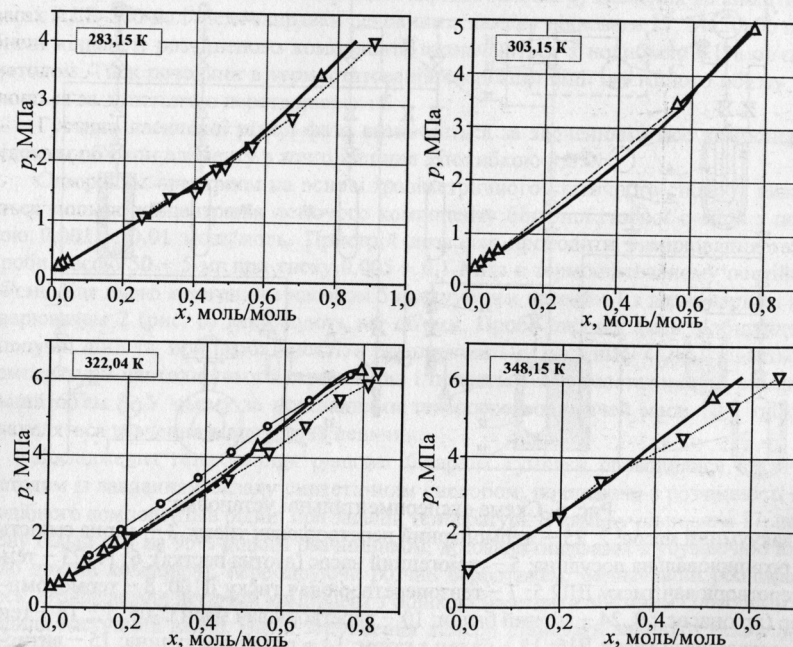


Рис. 5. Розчинність етилену в бутані — розрахункові дані; $\circ$ — експериментальні дані Rainwater J. C., Lynch J. J., ∇ — експериментальні дані роботи Єфремової Г. Д., Соріної Г. А.; Δ — величини, отримані нами експериментально

Для суміші етилен-бутан слід зазначити задовільну згоду розрахункових і наших експериментальних значень (рис. 5). Представлені розрахункові дані узгоджуються з результатами роботи Rainwater J. C., Lynch J. J в критичній області та розходяться при низьких тисках, наближаючись до значень, опублікованих Єфремовою Г. Д., Соріною Г. А.

Всі представлені обчислення розчинності виконувалися тільки на підставі даних про чисті компоненти. Використання методу Ньютона для вирішення розглянутої задачі розчинності призводило до збіжності процесу обчислення у всіх проведених розрахунках.

У п'ятому розділі описана створена експериментальна установка для дослідження розчинності, фазових рівноваг, термічних властивостей в діапазоні температур $77 \div 450$ К, тисків $0,01 \div 15$ МПа в широкому інтервалі зміни складів і мас компонентів.

Вимірювальним елементом установки служить нержавіюча циліндрична посуда 17 (рис. 6) об'ємом 15 см^3 з магнітною мішалкою, розміщена в стабілізуючому мідному блоці кріостата 18.

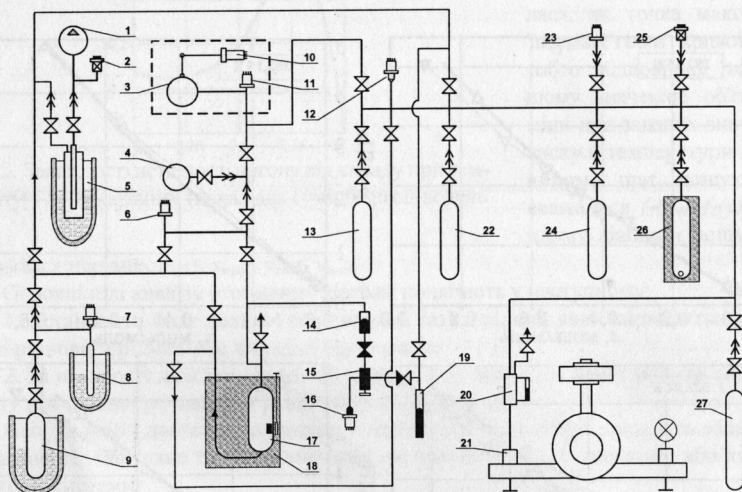


Рис. 6. Схема експериментальної установки:

1 – вакуумний насос; 2, 25 – термопарний перетворювач тиску; 3 – мірна ємність; 4 – розширювальна посудина; 5 – кріогенний насос (азотна пастка); 6, 11, 23 – тензоперетворювач тиску ДД2,5; 7 – тензоперетворювач тиску Д100; 8 – термокомпресор (кріонасос); 9, 24 – мірний балон; 10 – перетворювач маси С-05; 12, 16 – тензоперетворювач тиску Д16; 13 – балон з газом; 14 – розділова судина; 15 – витискувач ртуті; 17 – камера рівноваги; 18 – кріостат; 19 – збірник ртуті; 20 – азотно-масляний роздільник; 21 – вантажотолоковий прес-манометр; 22 – балон із рідиною; 26 – балон з ПГС; 27 – балон з азотом.

Температура блоку кріостата вимірюється універсальним цифровим вольтметром В7-78/1 за допомогою платинового термометра опору ТСВ-2-1, відкаліброваною в МПТШ-90 з похибкою $\pm 0,01$ К. Відповідність її температурі камери рівноваги з похибкою $\pm 0,01$ К оцінюється по ЕРС диференціальної термопари. Підтримання температури блоку з точністю $\pm 0,01$ К протягом тривалого часу і вирівнювання її по висоті здійснюється аналоговими регуляторами.

Тиск в камері рівноваги визначається за допомогою тензоперетворювача Д16 (16, рис. 6), заповненого ртуттю до мітки на склі розділової судини 14. Тензоперетворювачі ДД2,5, Д16, Д100 (6, 23, 12, 16, 7), які використовуються для вимірювань і взаємного контролю, в установленому вигляді калібруються по манометрам МП6, МП60, МП600 класу 0,05.

Тиск в камері рівноваги визначається за допомогою тензоперетворювача Д16 (16, рис. 6), заповненого ртуттю до мітки на склі розділової судини 14. Тензоперетворювачі ДД2,5, Д16, Д100 (6, 23, 12, 16, 7), які використовуються для вимірювань і взаємного контролю, в установленому вигляді калібруються по манометрам МП6, МП60, МП600 класу 0,05.

Загальний склад суміші обчислюється за значеннями мас компонентів, отриманих з різниці мас відповідних заправних мірних балонів 9, зважених на аналітичних вагах АДВ-200 до і після заправки речовини в камеру рівноваги 17. Малі або подрібнені кількості розчиненого компонента визначаються з похибкою $\pm 1\%$ об'ємним методом. Тиск речовини в термостатованій заправній лінії постійного об'єму вимірюється за допомогою перетворювача 6.

Густина насиченої рідкої фази визначається за значеннями мас компонентів і відомим об'ємом елементу в точці кипіння з похибкою 0,2%.

Створеним пристроєм на основі гравіметричного статичного способу визначається мольна концентрація летючого компонента бінарної газової суміші з похибкою $0,001 \div 0,01$ моль/моль. Пристрій дозволяє проводити вимірювання газової проби масою $50 \div 5$ мг при тиску $0,005 \div 0,1$ МПа в термостатованому постійному об'ємі. Для цього кріогенним насосом 5 і вакуумним насосом 1 з термопарним перетворювачем 2 (рис. 6) вакуумують всі об'єми. Проба парової фази відбирається в сполучні лінії та, при необхідності, в розширювальну посудину 4, підігрівается до температури навколишнього середовища і подається в термостатований вимірювальний об'єм 3. У ньому за показаннями тензоперетворювачей маси 10 і тиску 11 знаходяться значення відповідних величин.

Дослідження гетерогенних рівноваг бінарних сумішей проводилися статичним методом із завданням складу синтетичним способом, починаючи з розчинності газоподібного компонента в рідині при заданій температурі. В камеру рівноваги 17, наповнену більш ніж на 95% рідким розчинником, дозовано подавався з убуваючою витратою другий компонент, перемішуючи розчин барботажем. Визначивши рівноважний тиск, дозправляли летючий компонент з оцінкою його маси об'ємним способом і проводили наступний вимір. Після заповнення камери рівноваги залишки газу в лініях виморожували в мірний балон. Ваговим способом визначалась сумарна маса заправленого другого компонента і обчислювалась загальна, відповідна рідинній фазі, концентрація суміші. У широкому концентраційному інтервалі дослідження продо-

вжувались з вимірюванням складів рідкої і парової фаз гравіметричним статичним способом. Відбір газифікованих проб ($5 \div 15$ мг) в об'єм заправних ліній проводився з заданою витратою, що значно не знижує рівноважний тиск. Недостатню для вимірювань кількість летючого компоненту компенсували дозованою подачею його з витратою відбору проби $2 \div 10$ мг/год, реалізуючи динамічний метод потоку.

Визначення термічних властивостей в однофазній області сумішей постійного складу проводили методом п'єзометра постійного об'єму на квазіізохорах рідини і газу від досліду до досліду підвищуючи температуру. Дані на кривих кипіння визначалися в точці перетину залежностей тиску від температури для однофазної і двофазної області. Ізотермічна стисливість визначалася виміром рівноважних тисків після дозованих однакових випусків зразка в заправні лінії і потім в мірний балон для знаходження сумарної зміни маси ваговим методом.

В розділі розглядається вплив домішок у компонентах на точність вимірювань; заходи, вжиті для доочистки; вимоги, що пред'являються до чистоти речовин. Наведені результати тарування установки для сумішей і чистих речовин в широкому діапазоні температур і тисків. Перевірка роботи установки в широкому діапазоні температур, тисків і густини здійснювалась виміром термічних властивостей чистих речовин N_2 (з вмістом основної речовини 99,995%), C_2H_4 (99,88%), C_4H_{10} (99,95%), C_4F_8 (99,99%) на кривій пружності і в однофазній області. Вимірювання складів рівноважних фаз виконані на ізотермах: 89,68 К для суміші азот-неон; 310,95 К для суміші азот-бутан і порівняні з відповідними літературними даними. Узгодженість результатів підтверджує надійність вимірювальних методик.

Результати дослідження розчинності неону в азоті представлені на ізотермі 77,69 К та в широкому концентраційному діапазоні зіставлені з наявними літературними даними.

Розчинність газоподібного етилену в рідкому бутані досліджена при 283,15 К; 303,15 К; 322,04 К; 348,15 К в інтервалі складів відповідно $0,0006 \div 0,76$ моль/моль; $0,0003 \div 0,76$ моль/моль; $0,0001 \div 0,78$ моль/моль; $0,64$ моль/моль статичним методом з вимірюванням тиску і визначенням концентрації по масам заправлених компонентів синтетичним методом. Низькотемпературний діапазон на кривих кипіння і конденсації, що доповнює дослідження в критичній області, розширено вимірами при температурах 173,15 К; 193,15 К; 213,15 К; 233,15 К; 253,15 К. Гомогенність рідкої фази підтверджується аж до кривої плавлення. Поведінка суміші етилен-бутан в однофазній області представлена у вигляді p, T -залежностей на ізохорах рідини сумішей постійних складів 0; 0,047; 0,347; 0,498; 0,620; 1 моль/моль. Довірчі границі визначення температур перебувають у межах $\Delta_{0,95}T = 0,02 \div 0,05$ К, складів $-\tilde{\Delta}_{0,95}x = 0,1 \div 8\%$, $\tilde{\Delta}_{0,95}y = 2 \div 6\%$, питомих об'ємів рідини $-\tilde{\Delta}_{0,95}v' = 0,2 \div 0,4\%$, тиску $-\tilde{\Delta}_{0,95}p = 0,1 \div 0,5\%$.

У додатку до дисертації представлені в табличній формі експериментальні дані досліджених сумішей, опис способу визначення концентрації, розрахунок похибки вимірювань і визначень досліджуваних величин з докладним аналізом меж її систематичних складових.

ВИСНОВКИ

1. Розроблений формалізований підхід до створення програмного забезпечення для розрахунку термодинамічних функцій чистих речовин і сумішей дає можливість істотно спростити перехід від однієї моделі єдиного рівняння стану до іншої, в порівнянні із звичайними методами, що припускають розробку алгоритмів, орієнтованих на конкретні види ЄРС.

2. Використання обраного трьохпараметричного КРС для розрахунку рівноваги рідина-пар і розчинності газу в рідині дає додаткові можливості для підвищення точності опису термодинамічних властивостей багатокомпонентних робочих тіл за рахунок збігу опорних і розрахункових даних в критичній точці.

3. Реалізований узагальнений алгоритм розрахунку рівноваги рідина-пар чистих речовин з використанням будь-якого кубічного рівняння стану за заданим значенням температури або тиску насичення може застосовуватися в різноманітних задачах, пов'язаних з фазовими перетвореннями робочих тіл.

4. Виявлені шляхом обчислювальних експериментів нові види діаграм летучість-склад для випадків розчинності газу в рідині дозволили обґрунтовано вибирати початкові наближення при вирішенні задачі розчинності.

5. Запропонований алгоритм рішення задачі розчинності газу в рідині, що використовує метод Ньютона і заснований на загальних умовах фазової рівноваги, забезпечував збіжність процесу обчислень у всіх проведених розрахунках.

6. Створена експериментальна установка з малогабаритною камерою рівноваги, яка поєднує кілька методів дослідження в двофазній області, дозволяє проводити надійні вимірювання в широкому діапазоні температур $77 \div 450$ К, тисків $0,01 \div 15$ МПа і концентрацій $0,0001 \div 1$ моль/моль.

7. Розроблений і реалізований гравіметричний статичний спосіб дозволяє проводити швидко і надійно об'ємні вимірювання концентрацій двокомпонентних сумішей газів з масою проби $2 \div 50$ мг при тиску $0,005 \div 0,1$ МПа.

8. Результати експериментального дослідження термічних властивостей і рівноваги рідина-пар суміші етилен-бутан розширили знання про поведінку цього двокомпонентного природного холодоагенту в низькотемпературній області ($173 \div 273$ К) і при високих розведеннях. Отримані експериментальні дані про фазову рівновагу для систем етилен-бутан, неон-азот можуть бути використані при розробці методів глибокого очищення речовин та удосконаленні моделей єдиних рівнянь стану.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Троценко, А. В. Определение критических параметров чистых веществ из единых уравнений состояния [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Технические газы. – Одесса. – 2005. – №4. – С. 50-55. *Особистий внесок: дослідження особливості ізотерм для різних видів ЄРС в двофазній області; розрахунок і порівняльний аналіз критичних параметрів для фундаментальних і поліноміальних ЄРС.*

2. Троценко, А. В. Формализация определения термодинамических свойств рабочих тел из единых уравнений состояния [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина //

Технические газы. — Одесса. — 2006. — №4. — С. 55-58. *Особистий внесок: пропонування способів уніфікації; створення програмного забезпечення.*

3. Троценко, А. В. Моделирование термодинамических свойств рабочих тел на основе трёхпараметрических кубических уравнений состояния [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Холодильная техника и технология. — Одесса: ОГАХ, 2007. — №2 (106). — С. 38-42. *Особистий внесок: розрахунок констант і псевдокритичних параметрів для трьохпараметричного КРС; програмна реалізація алгоритму розв'язання задачі рівноваги рідина-пар.*

4. Троценко, А. В. Определение и исследование диаграмм состояния для задачи расчета растворимости газа в жидкости [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Известия Санкт-Петербургского университета низкотемпературных и пищевых технологий. — Санкт-Петербург: СПбГУНИПТ, 2009. — №.1 — С. 87-90. *Особистий внесок: виявлення нових якісних видів залежностей летючості від складу для випадків розчинності газу в рідині на прикладі системи аргон-водень; аналіз області нестабільних станів бінарної системи.*

5. Бондаренко, В. Л. Исследование растворимости неона в жидком азоте [Текст] / В. Л. Бондаренко, А. В. Троценко, А. В. Валякина // Химическое и нефтегазовое машиностроение. — Москва: МГУИЭ, 2009. — №.10 — С. 23. *Особистий внесок: отримання експериментальних даних з розчинності для системи неон-азот; обробка отриманих результатів.*

6. Троценко А. В. Определение константы Генри на основе кубических уравнений состояния [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Технические газы. — 2010. — №.3 — С. 56-60. *Особистий внесок: аналіз існуючих даних по константам Генрі для розчинності газів у воді; дослідження залежності підгінного параметра визначення константи Генрі з КРС від розчинності, тиску і температури.*

7. Троценко, А. В. Обобщенный алгоритм расчета парожидкостного равновесия чистых веществ на основе кубических уравнений состояния [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Холодильная техника и технология. — Одесса: ОГАХ, 2011. — №.1 — С. 80-84. *Особистий внесок: аналіз ізотерм і ізобар азоту в області гетерогенних станів, розрахунок термодинамічних функцій чистих речовин в умовах рівноваги рідина-пар.*

8. Троценко, А. В. Определение констант трехпараметрического кубического уравнения состояния для низкотемпературных агентов [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Технические газы. — 2011. — №5. — С. 60-64. *Особистий внесок: розрахунок констант трьохпараметричного КРС для озонобезпечних холодоагентів; аналіз залежності підгінного параметра КРС від коефіцієнта стисливості у критичній точці і фактора ацентричності.*

9. Патент №71993 Украина, МПК G01N 9/02, G01N 27/407. Гравиметрический статический способ определения концентрации двухкомпонентных газовых смесей [Текст] / В. Н. Валякин, А. В. Троценко, А. В. Валякина — № и 2011 11632; заявл. 03.10.2011; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 15. *Особистий внесок: пошук альтернативних способів вирішення розглянутої задачі; вивірення вимірювальних засобів; тарування пристрою.*

10. Бондаренко, В. Л. Установка для исследования растворимости газов в жидкостях при температурах 100÷400К и давлениях до 15 МПа [Текст] / В. Л. Бондаренко, А. В. Троценко, А. В. Валякина // XII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-12). Материалы конференции. — Москва: Интерконтакт Наука. — 2008. — С.247-248. *Особистий внесок: участь у розробці та створенні установки, проведенні тарувальних експериментів, обробці результатів.*

11. Троценко, А. В. Унификация программного обеспечения для расчета термодинамических свойств рабочих тел [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Сборник научных трудов международной научно-технической конференции "Промышленный холод и аммиак". — Одесса: ОГАХ, 2006. — С. 109. *Особистий внесок: класифікація програмних модулів згідно розглянутим задачам; створення програмного забезпечення.*

12. Троценко, А. В. Моделирование и программное обеспечение для расчёта процессов растворимости газов в жидкостях [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Материалы II международной научно - практической конференции "Наука та технологии: шаг в будущее - 2007" — Днепропетровск: Наука и образование, 2007. — С. 34-36. *Особистий внесок: викладення основних етапів розрахунку розчинності газоподібних домішок у рідких розчинниках.*

13. Троценко, А. В. Анализ термодинамической устойчивости системы для случая растворимости газа в жидкости [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Материалы международной научно-практической конференции. "Современные научные достижения 2008". — Днепропетровск. — 2008. — С. 46-48. *Особистий внесок: визначення областей нестабільності бінарної системи; побудова діаграм летючості-склад для системи гелій-кисень.*

14. Бондаренко, В. Л. Экспериментальное исследование растворимости газов в жидкостях [Текст] / В. Л. Бондаренко, А. В. Троценко, А. В. Валякина // Сборник тезисов докладов 6-й международной конференции "Современные проблемы холодильной техники и технологии". — Одесса: ОГАХ, 2009. — С.149-150. *Особистий внесок: обробка експериментальних даних по розчинності хладагента этилен-бутан.*

15. Бондаренко, В. Л. Установка для исследования фазовых равновесий в широком диапазоне температур и давлений [Электронный] / В. Л. Бондаренко, А. В. Троценко, В. Н. Валякин, А. В. Валякина // Сборник научных трудов международной научно-технической конференции "Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ". — Санкт-Петербург: СПбГУНИПТ, 2010. — С. 205-208. *Особистий внесок: дослідження впливу летючих домішок на визначення складу парової фази; обробка отриманих результатів.*

16. Троценко, А. В. Моделирование термодинамических свойств чистых веществ и смесей с помощью трехпараметрического кубического уравнения состояния [Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Сборник тезисов докладов 2-ой международной научной конференции «Промышленные газы». — Москва. — 2011. — С.113-117. *Особистий внесок: розрахунок властивостей в умовах рівноваги рідина-пар; створення програмного забезпечення.*

17. Троценко, А. В. Исследование растворимости в низкотемпературных рабочих телах на основе трехпараметрического кубического уравнения состояния

[Текст] / А. В. Троценко, А. В. Валякина // Сборник тезисов докладов 7-й международной научно-технической конференции "Устойчивое развитие и искусственный холод". Конференция посвящена 90-летию Одесской государственной академии холода – Херсон – 2012 – С.323-326. *Особистий внесок: порівняння експериментальних і отриманих розрахункових результатів з розчинності газу в рідині для систем азот-неон і бутан-етилен.*

АНОТАЦІЯ

Валякіна Г. В. Розчинність газів у рідинах і термодинамічні властивості для бінарних систем кріо- та холодоагентів – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.14.06 – «Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика». – ОНАХТ, Одеса, 2013 р.

У роботі наведені результати досліджень, пов'язані з визначенням розчинності газів в рідинах. Для її обчислення використано трьохпараметричне кубічне рівняння стану. Запропоновані та реалізовані для чистих речовин узагальнені алгоритми знаходження розрахункових критичних параметрів за моделями єдиних рівнянь стану (ЄРС) і рішення задачі рівноваги рідина-пар за допомогою кубічних ЄРС.

На основі формалізованого підходу створено програмне забезпечення для розрахунку розчинності газу в рідині, що дозволяє спростити перехід з одного виду ЄРС на інший.

Проведений аналіз можливості використання даних про константи Генрі для отримання підгінних параметрів у правилах комбінування констант кубічних ЄРС.

Реалізовано алгоритм обчислення розглянутої розчинності, заснований на методі Ньютона для розв'язання системи нелінійних рівнянь.

Створена експериментальна установка для дослідження термічних властивостей бінарних сумішей в діапазоні температури $77 \div 450$ К, тиску $0,01 \div 15$ МПа в умовах гетерогенних рівноваг і в однофазній області, орієнтована на дослідження розчинності газу в рідині. Отримані нові дані для систем неон-азот, етилен-бутан в області рівноваги рідина-пар. Для системи етилен-бутан розширено температурний діапазон до 173 К і проведені вимірювання в однофазній області.

Ключові слова: термодинамічні властивості, єдине рівняння стану, бінарні суміші, узагальнені алгоритми, розчинність газу в рідині, експериментальне дослідження.

АННОТАЦИЯ

Валякина А. В. Растворимость газов в жидкостях и термодинамические свойства для бинарных систем крио- и хладагентов – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.06 – «Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика». – ОНАПТ, Одесса, 2013 г.

В работе представлены результаты исследований, связанные с определением растворимости газа в жидкости. Для ее вычисления использовано трехпараметрическое кубическое уравнение состояния и общие условия фазового равновесия бинарной смеси. Такой подход дает возможность вычислить весь набор термодинамически согласованных функций для сосуществующих фаз. Предложены и реализованы обобщенные алгоритмы нахождения расчетных критических параметров для чистых веществ по моделям единых уравнений состояния (ЕУС). Создан моделирующий обобщенный алгоритм для решения задачи парожидкостного равновесия чистых веществ по кубическим формам ЕУС при заданных значениях температуры либо давления.

Выполнен анализ диаграмм летучесть-состав для фазового равновесия бинарных смесей. Выявлены новые виды этих диаграмм, что дало возможность обоснованно выбирать начальные приближения при численном решении задачи растворимости газа в жидкости.

На основе предложенного формализованного подхода создано программное обеспечение для расчета растворимости газа в жидкости, позволяющее упростить переход от одного вида ЕУС к другому.

Проведен анализ возможности использования данных по константам Генри для получения подгоночных параметров в правилах комбинирования констант кубических ЕУС.

Предложен алгоритм вычисления рассматриваемой растворимости, основанный на использовании метода Ньютона для решения системы нелинейных уравнений, образованной из условий парожидкостного равновесия бинарных смесей.

Создана экспериментальная установка для исследования термических свойств бинарных смесей в диапазоне значений температуры $77 \div 450$ К, давления $0,01 \div 15$ МПа в условиях гетерогенных равновесий и в однофазной области, ориентированная на исследование растворимости газа в жидкости. Получены новые экспериментальные данные по парожидкостному равновесию смесей неон-азот, этилен-бутан. Для системы этилен-бутан расширен температурный диапазон до 173 К и выполнены измерения в однофазной области. Исследования в двухфазной области проводились статическим методом с измерением общего давления, заданием общего состава, определением состава фаз синтетическим и объемным методами.

Ключевые слова: термодинамические свойства, единое уравнение состояния, бинарные смеси, обобщенные алгоритмы, растворимость газа в жидкости, экспериментальные исследования.

ABSTRACT

Valiakina A.V. Solubility of gases in liquids and thermodynamic properties for binary systems of cryogenes and refrigerants – Manuscript.

Dissertation for the candidate degree of technical sciences, specialty 05.14.06 – "Technical thermal physics and commercial thermal engineering." – ONAFT, Odessa, 2013.

This thesis presents the results of the research related to determining solubility of gases in liquids. The three-parameter cubic equation of state for calculating solubility is used. Generic algorithms for finding the critical parameters calculated on the basis of the united equation of state (UEoS) and the vapor-liquid equilibrium for cubic forms of UEOs are proposed and implemented for pure substances.

Software for calculating solubility of gases in liquids has been developed on the basis of a formalized approach. This allows easier transition from one UEOs form to another.

Possibility of applying the Henry constants for adjustable parameters in the combining rules of cubic UEOs constants is analyzed.

The algorithm for calculating the above-mentioned solubility, based on the Newton's method for solving nonlinear equation system, is applied.

The experimental plant for studying the thermal properties of binary mixtures in the temperature range from 77 to 450 K and pressure range from 0,01 to 15 MPa in heterogeneous equilibrium and single-phase region has been made. As a result the new data for nitrogen-neon, ethylene-butane systems under conditions of vapor-liquid equilibrium have been received. Temperature range for ethylene-butane system has been extended and the single-phase region has been measured.

Keywords: thermodynamic properties, united equation of state, binary mixtures, generalized algorithms, solubility of gases in liquids, experimental research.

Підписано до друку 23.04.2013 р. Формат 60х84/32
Папір офсетний. Ум.—друк.арк. 0,9. Наклад 100 прим.

Віддруковано з готового оригінал-макету
«Рекламно-производственное предприятие «ЭкспрессРеклама»
вул. Пастера, 26, м. Одеса, 65023, Україна
Св. №640250 від 25.09.2006 р.
тел.: 723-69-74 e-mail: expressreklama@mail.ru; expressreklama1@rambler.ru