

Автореф
Б 86

проф. Урману Л.В.

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ХОЛОДИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На правах рукописи

БОШКОВ Леонид Зиновьевич

УДК 536.7Г+54Г.123.2

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ
НА ОСНОВЕ ЕДИНЫХ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

Специальность 05.Г4.05 - Теоретические основы теплотехники

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

xv 913
Институт холода
ОНАХТ
Библиотека

Одесса - 1985

Работа выполнена в Одесском технологическом институте
холодильной промышленности

Научный руководитель: кандидат технических наук,
доцент МАЗУР В.А.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор КЕССЕЛЬМАН П.М.

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник
КУЛЕШОВ Г.Г.

Ведущая организация: ИВТ АН СССР, г.Москва

Защита состоится 1.11.1985 г. в 11.00 часов
на заседании специализированного совета К.068.27.01 при Одесском
технологическом институте холодильной промышленности по адресу:
270057, г.Одесса, ул. Петра Великого, 1/3, ОТИХИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь
специализированного совета

Р.К.Виккульшин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Процессы, в которых происходят фазовые превращения жидкостей или газов, широко используются в теплотехнике. Для решения задач интенсификации таких процессов, для разработки новых установок и технологий необходима достоверная и подробная информация о фазовом поведении веществ, т.е. о возможных в системе фазовых переходах и последовательности их осуществления. Основу такой информации составляют данные о свойствах чистых веществ и их бинарных смесей.

Наиболее надежный способ получения этих данных – экспериментальный, сопряжен с большими затратами материальных и трудовых ресурсов. Вследствие этого во многих случаях предпочтительнее прогнозирование свойств веществ, т.е. получение научной информации о качественных и количественных характеристиках в неисследованной области параметров состояния на основании имеющихся данных. Высокие требования к качеству информации о термодинамических свойствах веществ и необходимость прогнозирования этих свойств, обусловленные современным развитием теплотехники, определяют актуальность разработки основ прогнозирования.

Для чистых веществ и гомогенных смесей достаточно широко представлены альтернативные эксперименту расчетные методы, включающие как чисто теоретические, так и эмпирические и полумпирические подходы. Исследование гетерогенных двухкомпонентных систем в основном ограничено применением эмпирических методов. Отсутствие теоретически обоснованных способов описания, которые позволили бы с единых позиций трактовать все многообразие фазового поведения и выявить связь его с микроскопическими характеристиками веществ, в настоящее время сдерживает использование и совершенствование методов расчета поверхностей равновесия фаз в неисследованных диапазонах параметров состояния. По той же причине малоэффективны попытки решения задач поиска новых веществ с заранее заданным комплексом свойств, когда одним из критериев выбора является наличие каких-либо особенностей фазового поведения.

В данной работе рассмотрен один из подходов к решению этой проблемы, связанный с использованием теоретически обоснованного единого уравнения состояния двухкомпонентных жидкостей и газов, полученного для модельной системы частиц, взаимодействующих со-

гласно потенциалу Леннард-Джонса.

Отличаясь реалистичным характером и содержательностью, изобретенная модель описывает большинство качественно различных поверхностей сосуществования фаз (типов фазового поведения) реальных бинарных флюидов. Непрерывность параметров модели, характеризующих межмолекулярные взаимодействия в системе, обуславливает непрерывность переходов от одного типа фазового поведения к другому, которые осуществляются через граничные состояния. Расчет таких состояний позволил построить глобальную фазовую диаграмму двухкомпонентной леннард-джонсовской смеси, разделяющую пространство параметров модели на области, соответствующие различным типам фазового поведения. В результате был получен набор критериев, связывающих параметры компонентов системы с определенными явлениями в данной системе и позволяющих такие явления прогнозировать.

В соответствии с изложенным:

Актуальность работы определяется ее непосредственной связью с проблемами и потребностями, порожденными научно-техническим прогрессом в теплотехнике на современном этапе.

Цель работы состояла в исследовании свойств теоретически обоснованного единого уравнения состояния двухкомпонентных модельных флюидов и применении его для прогнозирования фазового поведения реальных бинарных жидкостей и газов.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые исследованы типы поверхностей равновесия фаз двухкомпонентных смесей леннард-джонсовских молекул и с единых позиций рассмотрено фазовое поведение широкого класса реальных двухкомпонентных веществ; впервые показана применимость глобальной фазовой диаграммы модели для прогнозирования фазового поведения и осуществлен ее непосредственный расчет для одножидкостной модели уравнения состояния бинарного леннард-джонсовского флюида.

На защиту выносятся научные положения и основные результаты диссертации.

Научные положения:

1. Глобальная фазовая диаграмма модельной двухкомпонентной смеси, представляющая совокупность термодинамических поверхностей в пространстве параметров модели, является наиболее общей системой критериев, на основе которой возможно прогнозирование фазового поведения и поиск компонентного состава бинарных смесей с наперед заданными термодинамическими свойствами.

2. Фазовое поведение в области жидкости и газа любой двухкомпонентной системы, в которой преобладают неспецифические межмолекулярные взаимодействия, может быть описано, по крайней мере качественно, в рамках одножидкостного приближения для уравнения состояния системы частиц, взаимодействующих согласно потенциалу Леннард-Джонса. В таких системах возможны семнадцать типов поверхностей равновесия фаз, соответствующих различным наборам и последовательностям осуществления гетерогенных равновесий.

Основные результаты:

1. Разработан комплекс программ для расчета поверхностей сосуществования фаз двухкомпонентных жидкостей и газов. Предложены рациональная структура комплекса, универсальный алгоритм для решения систем нелинейных алгебраических уравнений, методы тестирования модельных подпрограмм.

2. Выявлены семнадцать типов поверхностей сосуществования фаз, возможных в двухкомпонентных леннард-джонсовских системах, в том числе, четыре новых типа, проявления которых можно ожидать в реальных бинарных смесях.

3. Построена глобальная фазовая диаграмма одножидкостной модели уравнения состояния бинарной леннард-джонсовской смеси и получены критерии фазового поведения таких систем.

4. Получена интерпретация многообразия фазового поведения реальных двухкомпонентных систем с единых позиций и проанализирована связь различных явлений с микроскопическими характеристиками.

5. Предложены методики построения уравнений состояния чистых веществ и бинарных смесей по ограниченному разнородным данным, основанные на многокритериальном подходе и концепции эффективного межмолекулярного потенциала взаимодействия.

6. Получены уравнения состояния и рассчитано сосуществование фаз в смесях R12, R22, R142 с холодильным маслом XФ I2-I6, в системах R14 - R22, вода - триглицериды жирных кислот.

Практическая ценность. Разработанные в диссертации методы расчета и комплекс программ могут быть непосредственно применены для исследования свойств технически важных бинарных систем, используемых в теплотехнике, а также для поиска новых перспективных рабочих веществ.

Разработанные в диссертации алгоритмы и программы применены для научных исследований в ЛПИ им.Г.В.Плеханова, внедрены в

учебный процесс в ОТИХП. Выводы, рекомендации и результаты расчета конкретных систем, полученные в работе, использованы при проектировании в Черноморском филиале ЦНИИМФ (г.Одесса) и ряде других организаций.

Апробация. Научные положения и результаты диссертации доложены и обсуждены на 4-й и 5-й Всесоюзных школах-семинарах "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий" (Иркутск, 1982; Новосибирск, 1985), на Первом конкурсе работ молодых специалистов-химиков им. А.В.Богатского (Одесса, 1984), на научном семинаре ГИАП (Москва, 1983), на ежегодных научно-технических конференциях ОТИХП 1984-85 гг.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в шести печатных работах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 9 таблиц, библиография - 150 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, изложены задачи, решение которых необходимо для достижения поставленной цели, содержатся сведения о научной новизне работы, защищаемых научных положениях и результатах.

В первой главе диссертации проанализированы опубликованные в литературе результаты изучения фазового поведения жидкостей и газов на основе единых уравнений состояния, обоснован выбор модельной системы. Рассмотрены термодинамическое описание поверхностей сосуществования фаз бинарных смесей и его реализация для одножидкостной модели уравнения состояния леннард-дjonсовской системы. Изложены математические аспекты исследования гетерогенных состояний бинарных флюидов. Описаны полученные в результате проведенных расчетов типы фазового поведения двухкомпонентных леннард-дjonсовских систем.

Для исследования фазового поведения двухкомпонентных жидкостей и газов выбрано уравнение состояния бинарной смеси леннард-дjonсовских молекул в одножидкостном приближении. Перспективность применения этой модели определяется сочетанием в ней теоретичес-

кой обоснованности, ясных физических предпосылок с простотой реализации расчетов и надежностью результатов. При этом внутренняя энергия и сжимаемость смеси определяются как соответствующие свойства эквивалентного чистого вещества с потенциальными параметрами:

$$\begin{aligned} \varepsilon G^3 &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3, \\ G^3 &= \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j \sigma_{ij}^3. \end{aligned} \quad (1)$$

Среди известных в настоящее время уравнений состояния однокомпонентного леннард-дjonсовского флюида было выбрано уравнение Ри (Г.Н.Ре-, 1980), воспроизводящее термодинамические свойства флюида в интервале температур $T^* = 0,76 \dots 3,67$ и плотностей $\rho^* = 0,05 \dots 1,0$. Для расчета свойств смесей это уравнение состояния применяется совместно с соотношениями (1). Выражение для приведенной энергии Гельмгольца смеси имеет вид:

$$f^* = \sum_{i=1}^4 V_i y^i / l + V_5 y^{10} / 10 - (T^*)^{-0,5} \sum_{i=1}^5 C_i y^i + (T^*)^{-1} \sum_{i=1}^5 D_i y^i / l + f_0, \quad (2)$$

где

$$f_0 = \ln \rho + \sum_{j=1}^2 [x_j \ln x_j + x_j y_j(T)].$$

Далее в работе эта модель уравнения состояния применена для получения аналитических выражений термодинамических функций, составляющих описание гетерогенных состояний бинарных флюидов.

Поверхности сосуществования двух фаз рассчитываются, исходя из системы уравнений

$$\begin{aligned} P(x_L, \rho_L, T) &= P(x_F, \rho_F, T), \\ \mu_1(x_L, \rho_L, T) &= \mu_1(x_F, \rho_F, T), \\ \mu_2(x_L, \rho_L, T) &= \mu_2(x_F, \rho_F, T). \end{aligned} \quad (3)$$

В случаях равновесия фаз с близкими значениями плотности применяется система четырех уравнений при фиксированных значениях температуры и давления.

Трехфазное равновесие жидкость-жидкость-газ наблюдается при выполнении условий (3) для каждой пары сосуществующих фаз, однако, для расчета достаточно использовать эту систему уравнений для двух различных пар при фиксированной температуре. Азеотропная линия бинарной смеси, соответствующая равновесию жидкость-газ с одинаковым составом фаз, описывается системой (3) при условии $x_L = x_F$.

Критические состояния бинарной системы монвариантны и описываются системой двух уравнений:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 g}{\partial x^3}\right)_{P,T} = 0. \quad (4)$$

В диссертации предложена рекуррентная процедура замены переменных, позволяющая вычислять подобные производные энергии Гиббса по составу через соответствующие производные энергии Гельмгольца.

Получено также описание инвариантных состояний бинарного флюида: конечных критических точек, т.е. точек равновесия двух фаз, одна из которых - критическая; общих точек критической и азеотропной линий - критических азеотропных точек; общих точек азеотропной и трехфазной линий - конечных азеотропных точек; состояний равновесия трех жидких и одной газовой фаз.

Исследование фазового поведения бинарных флюидов с математической точки зрения сводится к поиску всех корней систем нелинейных алгебраических уравнений. Конструктивный подход, сочетающий универсальность и надежность, заключается в формулировании термодинамических условий в виде задач многоэкстремального нелинейного программирования. Для практической реализации такого подхода был предложен алгоритм поиска глобальных экстремумов функционалов, использующий прямые одноэкстремальные методы нелинейного программирования, многоэкстремальную эвристическую стратегию поиска и генератор равномерно распределенных случайных чисел. Программа MINLEO, разработанная в диссертации и основанная на этом алгоритме, позволяет находить $m \leq 20$ минимумов функции, если они существуют, в пространстве размерности $n \leq 50$. Эта программа используется при решении систем нелинейных уравнений и является составной частью созданного комплекса программ для моделирования фазового поведения бинарных систем на базе ЕС ЭВМ. Комплекс включает также группу модельных подпрограмм, осуществляющих расчет термодинамических условий возможных гетерогенных состояний, и группу управляющих подпрограмм, осуществляющих ввод-вывод термодинамической информации и управляющих решением соответствующих систем уравнений.

В работе проведены расчеты сосуществования фаз, критических линий и особых точек поверхностей равновесия для различных двухкомпонентных Леннарда-Джонсовских систем в рамках рассмотренной модели и проанализированы их результаты. Сопоставление свойств

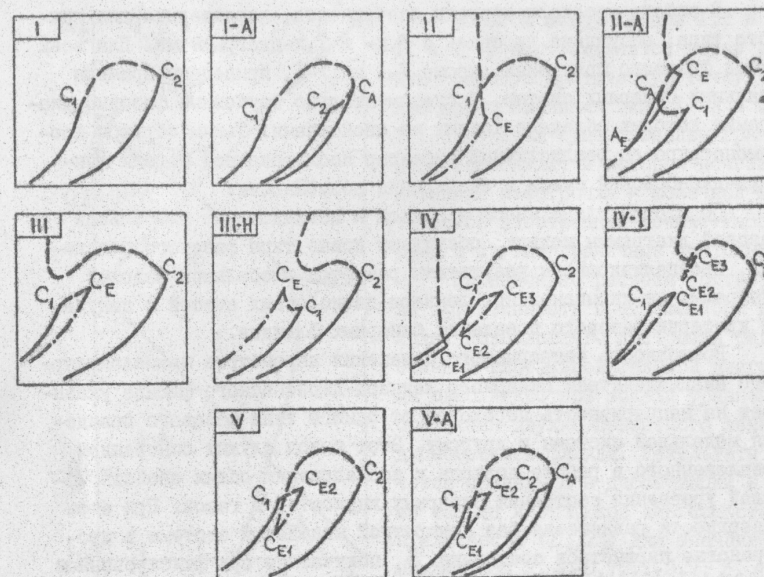


Рис. 1. P, T-диаграммы типов фазового поведения двухкомпонентных флюидов. C_1 , C_2 - критические точки чистых компонентов, C_E - конечная критическая точка, C_A - критическая азеотропная точка, A_E - конечная азеотропная точка, — — — — — трехфазная линия, — · — · — критическая линия.

систем проведено в безразмерном пространстве параметров Z :

$$\begin{aligned} Z_1 &= (\epsilon_{22} - \epsilon_{11}) / (\epsilon_{22} + \epsilon_{11}), \\ Z_2 &= (\epsilon_{22} - 2\epsilon_{12} + \epsilon_{11}) / (\epsilon_{22} + \epsilon_{11}), \\ Z_3 &= (\sigma_{22} - \sigma_{11}) / (\sigma_{22} + \sigma_{11}), \\ Z_4 &= (\sigma_{22} - 2\sigma_{12} + \sigma_{11}) / (\sigma_{22} + \sigma_{11}). \end{aligned} \quad (5)$$

Полученные фазовые диаграммы были классифицированы в зависимости от видов монвариантных линий и соотношений между ними (R.L.Scott, P.H.van Konynenburg, 1970). Типы фазовых диаграмм, выделенные в результате анализа, схематически показаны на рис. 1.

В работе проанализированы особенности, характерные для каждого типа, обсуждена их связь с P, x - и T, x -диаграммами. Для всех типов фазового поведения, кроме $V-A$ и $IV-\bar{I}$, приведены примеры реальных бинарных систем, экспериментально изученные фазовые диаграммы которых обладают такими же свойствами. Таким образом продемонстрирован реалистичный характер исследованной модели леннард-джонсовской смеси и ее широкие возможности.

Во второй главе изложен подход к исследованию глобальной фазовой диаграммы модели, обсуждены новые типы фазового поведения, проанализированы результаты расчетов глобальной фазовой диаграммы двухкомпонентных леннард-джонсовских смесей и получены критерии фазового поведения бинарных флюидов.

Возможность непрерывного изменения параметров межмолекулярного взаимодействия бинарного леннард-джонсовского флюида указывает на непрерывность переходов от одного типа фазового поведения модельной системы к другому. Этот вывод служит основанием предложенного в работе подхода к исследованию общих свойств моделей уравнения состояния бинарных жидкостей и газов. При этом поверхности равновесия фаз конкретной модельной системы в пространстве параметров состояния S , получаемые при фиксированном наборе параметров $\{Z\}$, рассматриваются как сечения глобальной поверхности равновесия модели, существующей в полном пространстве параметров SxZ . Поскольку в ней содержатся все описываемые моделью типы фазового поведения, мы можем, непрерывно изменяя параметры взаимодействия $\{Z\}$, получить ряд последовательных переходов между типами фазового поведения и указать граничные значения параметров взаимодействия. Проецируя такие границы на пространство Z , получим глобальную фазовую диаграмму модели, которая разбивает это пространство на области, соответствующие различным типам фазового поведения.

Для непосредственного расчета границ в глобальной фазовой диаграмме модели проанализированы граничные состояния, характеризующие переходы между всеми обнаруженными типами фазового поведения (рис.1) и составлено их термодинамическое описание. Выяснено, что граничным состоянием между типами $I-A$ и $V-A$, I и V , II и IV , III и $IV-\bar{I}$ служит трикритическая точка, описываемая системой уравнений (4) с двумя дополнительными условиями:

$$\left(\frac{\partial^4 g}{\partial x^4}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^5 g}{\partial x^5}\right)_{P,T} = 0. \quad (6)$$

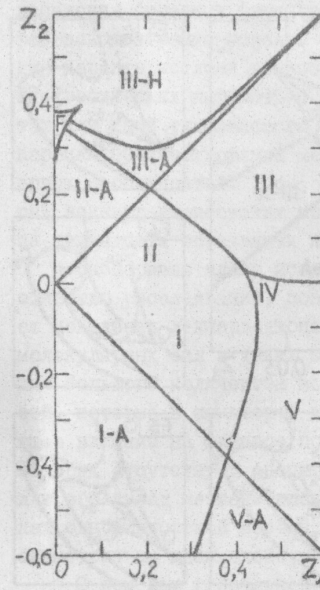


Рис. 2. Глобальная фазовая диаграмма двухкомпонентного леннард-джонсовского флюида. Случай равных размеров молекул.

Переход между типами III и IV , II и $IV-\bar{I}$ осуществляется через двойную конечную критическую точку. Анализ преобразования типа $II-A$ в тип $III-N$ показал существование граничного состояния, в котором исчезает истинная азеотропия – конечной критической азеотропной точки. Рассмотрены и другие граничные состояния.

Проведенные расчеты подтвердили эффективность предложенного подхода, позволившего построить ряд сечений глобальной фазовой диаграммы одножидкостной модели уравнения состояния двухкомпонентного леннард-джонсовского флюида. Результаты расчетов приведены в диссертации в форме таблиц и графиков зависимостей в плоскости (Z_1, Z_2) для значений параметров $Z_1 = -0,7 \dots +0,7$; $Z_2 = -0,6 \dots +0,6$; $Z_3 = -0,25 \dots 0$; $Z_4 = 0$.

Леннард-джонсовские смеси даже при равных геометрических характеристиках межмолекулярных взаимодействий $Z_3 = Z_4 = 0$ проявляют большое разнообразие фазового поведения (см. рис.2). Из диаграммы понятны соотношения между типами фазового поведения, обсужденными выше. Область типа $IV-\bar{I}$ расположена между областями II и III и настолько узка, что в избранном масштабе ограничивающие ее линии трикритических и двойных конечных критических точек практически совпадают. Границы между типами II и I , IV и V не показаны, т.к. граничные состояния между ними, связанные с линиями затвердевания, не могут быть рассчитаны в рамках рассмотренной модели.

Расчет граничных состояний позволил также выделить на глобальной фазовой диаграмме область $III-A$, соответствующую типу фазового поведения, ранее не описанному в литературе. Новый тип фазового поведения $III-A$ (рис.3) наблюдается в довольно широком диапазоне изменения параметров взаимодействия компонентов. Харак-

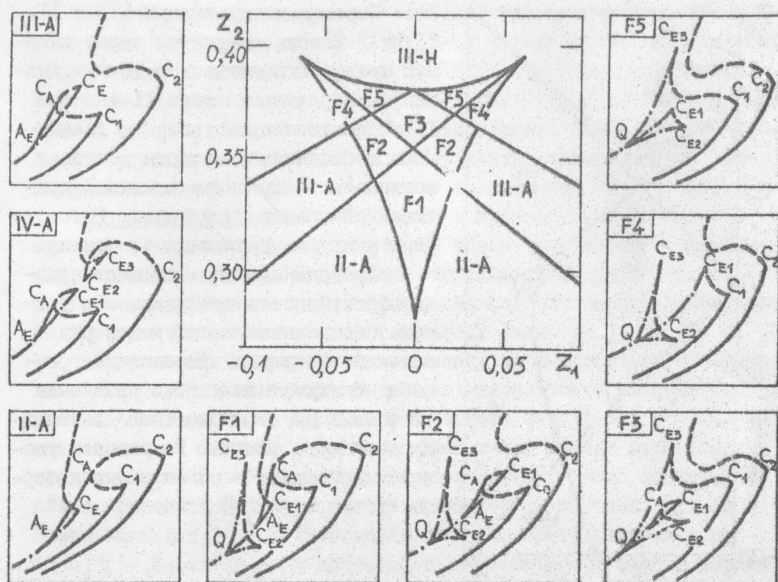


Рис. 3. F-область глобальной фазовой диаграммы и соответствующие ей типы фазового поведения. III-A, IV-A, F4, F5 - новые типы, обнаруженные в настоящей работе.

терной особенностью этого типа является проявление истинной азеотропии и абсолютной несмешиваемости в жидкой фазе. Соответствующие соседним областям типы фазового поведения II, II-A, III и III-H все имеют экспериментальное подтверждение в реальных бинарных системах. Это позволяет рассчитывать на проявление нового типа III-A в реальных жидкостях и газах, в первую очередь тех, для которых выполнены условия $T_1^c < T_2^c$, $\rho_1^c < \rho_2^c$, $T_1^c/T_2^c = 0,57 \dots 0,70$.

Разнообразием отличаются фазовые диаграммы, соответствующие F-областям, у которых имеется четырехфазная точка Q. В работе выявлена структура F-области и впервые получены корректные фазовые диаграммы всех пяти возможных типов, два из которых F4 и F5 ранее в литературе не описаны (рис.3).

Большое внимание в работе уделено физической интерпретации полученных результатов и трактовке всего многообразия фазового

поведения бинарных флюидов с единых позиций на основе глобальной фазовой диаграммы модели. Отмечено, что различие в геометрических характеристиках взаимодействия компонентов, изменяя диапазон энергетических параметров взаимодействия, в котором проявляется тот или иной тип фазового поведения, не изменяет качественной картины взаимоотношений между типами и не приводит к появлению новых особенностей. Т.о., фазовое поведение двухкомпонентных смесей леннард-джонсовских молекул качественно тождественно одному из семнадцати показанных на рис.1 и 3 типов.

Экспериментально исследованы бинарные системы с замкнутой областью расслаивания, поведение которых качественно отличается от поведения леннард-джонсовских смесей. Характерной чертой межмолекулярных сил в таких системах является возможность образования большого количества водородных или других специфических связей, которые в некотором диапазоне температур оказывают определяющее влияние на фазовое поведение. Фазовое поведение систем, в которых отсутствует специфическое межмолекулярное взаимодействие или его вклад незначителен, может быть качественно описано в рамках одножидкостной модели бинарной смеси молекул со сферически симметричным взаимодействием.

С помощью глобальной фазовой диаграммы одножидкостной модели уравнения состояния бинарной леннард-джонсовской системы, не решая уравнений, описывающих поверхность сосуществования фаз, можно предсказать все основные особенности этой поверхности для любых соотношений между параметрами, характеризующими взаимодействие молекул в системе. Достаточно сопоставить заданные характеристики взаимодействия с характеристиками граничных состояний, чтобы указать возможные в системе явления и определить тип фазового поведения, не проводя расчетов. Т.о., глобальная фазовая диаграмма модели оказывается наиболее общей системой критериев для прогнозирования фазового поведения систем, описываемых данной моделью. В частности, положительные азеотропы в бинарной леннард-джонсовской смеси возможны, если выполнены условия:

$$Z_2 > Z_1 - (1 - Z_1)(1 + D) \left[\frac{(1 - Z_3)^3}{(1 - Z_4)^3} - 1 \right], \quad (7)$$

$$Z_1 > 1 - 1 / \left[\frac{(1 - 5Z_2^2)(1 + D)}{(1 - Z_4)^3} - D \right],$$

где $D = -0,746186$.

На основе полученных критериев возможно решение другой задачи: поиск добавки к некоторому заданному веществу, позволяющей

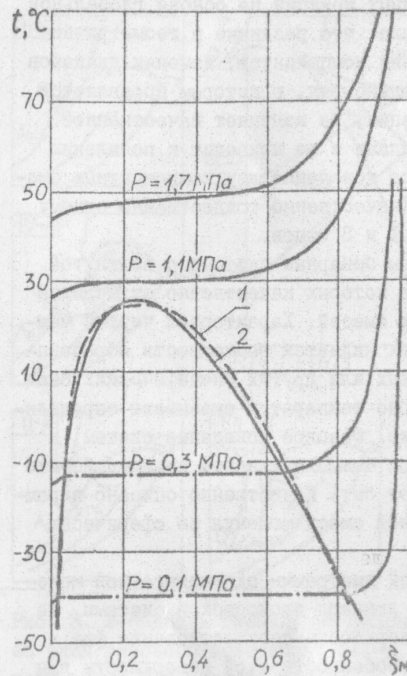


Рис. 4. Изобары равновесия и кривая расслоения системы R22 - XФ I2-I6: 1 - эксперимент, 2 - наш расчет.

уравнения состояния бинарной смеси сведено к определению температурной зависимости параметров потенциала взаимодействия разнородных молекул ϵ_{12} и σ_{12} по данным о свойствах смеси. При этом предполагается, что эффективные значения ϵ_{11} , σ_{11} , ϵ_{22} , σ_{22} уже определены. Такой подход позволяет существенно уменьшить влияние неадекватности потенциала взаимодействия, неадекватности модели уравнения состояния и неадекватности одножидкостного приближения.

Выбор значений параметров эффективного взаимодействия, обеспечивающих наилучшее описание экспериментальных данных, математически выражается многокритериальной задачей оптимизации некоторого векторного критерия. В работе проанализированы компоненты век-

достигнуть требуемого изменения фазового поведения системы. Зная границы в глобальной фазовой диаграмме, можно указать некоторый диапазон изменения параметров взаимодействия молекул или критических параметров искомого вещества, бинарная смесь которого с заданным компонентом обеспечивает требуемые свойства.

В третьей главе диссертации изложены методы построения уравнений состояния смесей по разнородным экспериментальным данным, получены уравнения состояния и рассчитаны фазовые диаграммы ряда технически важных реальных систем.

Для расширения круга веществ, к которым применима модель флюида со сферически симметричным взаимодействием молекул, в работе использована концепция эффективного потенциала с параметрами, зависящими от температуры (П.М. Кессельман, 1964). Построение

торного критерия (локальные критерии), соответствующие различным категориям данных о свойствах чистых веществ и бинарных смесей, и рассмотрены схемы достижения компромиссов в многокритериальных задачах, характеризующихся наличием конфликтной ситуации.

Для апробирования предложенного подхода использована бинарная смесь низкомолекулярных веществ R14 - R22, которая подробно исследована экспериментально и принадлежит к типу II. Значения эффективных параметров компонентов представляли в виде квадратичных функций температуры, а зависимость параметров разнородных взаимодействий искали в форме:

$$\begin{aligned} \epsilon_{12}(T, A_E) &= A_E [\epsilon_{11}(T) \cdot \epsilon_{22}(T)]^{1/2}, \\ \sigma_{12}(T, A_S) &= A_S [\sigma_{11}(T) + \sigma_{22}(T)]/2, \end{aligned} \quad (8)$$

где величины A_E и A_S предполагали зависящими от температуры. Значения параметров этих зависимостей были определены по данным на критической линии жидкость-жидкость. По полученному уравнению состояния были рассчитаны двухфазные и трехфазные равновесия и параметры конечной критической точки рассмотренной системы, для которых наблюдается хорошее согласие с экспериментом.

В работе осуществлен прогноз свойств систем, образованных минеральным холодильным маслом XФ I2-I6 с рядом фреонов. Обосновано рассмотрение этих систем как квазибинарных, когда масло моделируется некоторым усредненным углеводородом, что соответствует пренебрежению селективностью действия хладагента как растворителя.

Для системы R22 - XФ I2-I6 (рис.4) построение уравнения состояния проводили по литературным данным о составах жидких фаз на трехфазной линии смеси. При этом не известны давление, состав паровой фазы и плотности всех трех фаз. Критерий оптимального описания таких данных сводится к минимуму функции:

$$R(T, \epsilon_{12}, \sigma_{12}) = \left[1 - \frac{x_1^M(T, \epsilon_{12}, \sigma_{12})}{x_1^S(T)}\right]^2 + \left[1 - \frac{x_2^M(T, \epsilon_{12}, \sigma_{12})}{x_2^S(T)}\right]^2, \quad (9)$$

причем теоретические значения составов должны удовлетворять условиям трехфазного равновесия в смеси.

Зависимость эффективных параметров разнородного взаимодействия также искали в виде (8), однако, A_E и A_S в данном случае от температуры не зависели. Повышение надежности полученного результата достигнуто использованием двух точек на трехфазной линии, отличающихся значениями температур.

Получены также уравнения состояния систем RI42 - XФ I2-I6, RI2 - XФ I2-I6. Для обеих рассмотренных систем рассчитаны изобары равновесия фаз и построены фазовые диаграммы в неисследованных диапазонах параметров состояния: $P \leq 1,7$ МПа, $t = -50 \dots +150$ °С.

Одножидкостная модель уравнения состояния применена для исследования расслоения жидкость-жидкость в системе вода - триглицериды жирных кислот. Получены данные о взаимной растворимости компонентов при температурах до 100 °С и нормальном давлении.

В заключении сделаны выводы из работы, проанализирована ее практическая ценность.

ВЫВОДЫ

1. Для прогнозирования фазового поведения двухкомпонентных жидкостей и газов перспективно применение теоретически обоснованных единых уравнений состояния модельных систем, в частности, одножидкостной модели уравнения состояния бинарного леннард-джонсовского флюида.

2. Глобальная фазовая диаграмма наиболее полно характеризует реалистичность и содержательность этой модели бинарной смеси. Вместе с тем, она является наиболее общей системой критериев, применяя которую можно прогнозировать фазовое поведение модельных и реальных систем.

3. Результаты расчета глобальной фазовой диаграммы двухкомпонентных смесей леннард-джонсовских молекул в одножидкостном приближении создают основу для развития методов прогнозирования свойств веществ, связанных с фазовыми превращениями.

4. Фазовое поведение реальных двухкомпонентных жидкостей и газов, в которых преобладают неспецифические межмолекулярные взаимодействия, качественно совпадает с одним из типов фазового поведения бинарных леннард-джонсовских систем и может быть предсказано в рамках исследованной модели.

5. Можно ожидать проявления в реальных двухкомпонентных смесях фазового поведения типа III-A, а также экспериментального подтверждения свойств, предсказанных для других новых типов: IV-A, F4, F5.

6. Система критериев фазового поведения, полученная в работе, непосредственно применима в инженерных расчетах для прогнозирования особенностей фазового поведения бинарных систем и поиска смесей с наперед заданными свойствами.

7. Достоверная информация о фазовых диаграммах технически важных двухкомпонентных жидкостей и газов в неисследованных диапазонах параметров состояния может быть получена на основе единых уравнений состояния, построенных по предложенным в работе методикам с использованием ограниченных разнородных экспериментальных данных.

8. Разработанный комплекс программ непосредственно применим для получения единых уравнений состояния, оптимально описывающих экспериментальные данные о различных гетерогенных состояниях бинарных смесей, и для расчета на их основе необходимых в инженерной практике данных о неисследованных областях фазовых диаграмм.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Бошков Л.З., Магур В.А. Критические линии и фазовые равновесия в двухкомпонентной леннард-джонсовской жидкости. - В кн.: IV Всесоюзная школа-семинар "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий". Тезисы докладов. Иркутск, 1982, с.128-129.
2. Магур В.А., Бошков Л.З. Прогнозирование фазовых равновесий в двухкомпонентных хладагентах. - В кн.: Холодильная техника и технология. Респ. межвед. науч.-техн. сборник. Киев; Техника, 1983, вып.36, с.64-69.
3. Бошков Л.З., Магур В.А. Моделирование фазового поведения двухкомпонентных флюидных систем. - В кн.: Математические вопросы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1984, с.100-107.
4. Magur V.A., Boshkov L.Z., Murakhovsky V.G. Global phase behaviour of binary mixtures of Lennard-Jones molecules. - Physics Letters, 1984, v.104A, N.8, p.415-418.
5. Бошков Л.З. Термодинамика особенностей граничных поверхностей равновесия фаз и критерий фазового поведения растворов. - В кн.: V Всесоюзная школа-семинар "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий". Расширенные тезисы докладов. Новосибирск, 1985, ч.1, с.35-39.
6. Магур В.А., Бошков Л.З. Топология глобальных фазовых диаграмм бинарных смесей сферически симметричных молекул. - Там же, ч.2, с.128-132.

xv 913

Институт холода
ОНАХТ
Библиотека

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

T, P, ρ - температура, давление и плотность; $\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$ - энергетический и геометрический параметры потенциала Леннарда-Джонса для молекул сортов i и j ; x_j, μ_j - мольная доля и химический потенциал компонента j ; x - мольная доля второго компонента; $T^* = kT/\epsilon$; $\rho^* = \rho N_A \sigma^3$; $\eta = \rho^*(T^*)^{-0,25}$; k - константа Больцмана; N_A - число Авогадро; $f^* = F/NkT$; F - энергия Гельмгольца; N - число частиц; B_i, C_i, D_i - константы уравнения состояния Ри; верхние индексы: c - критический, m - модельный, ε - экспериментальный; нижние индексы: α, β, γ - номера сосуществующих фаз.

Трашкес

