

Нестеров С.Б

На правах рукописи

РГБ ОД

1 0 1111 0001

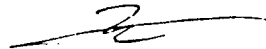
Жан Хайбо

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ТВЁРДОЕ ТЕЛО  
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАБОЧИХ ТЕЛАХ ДЛЯ ДРС НА  
ТЕМПЕРАТУРНЫЙ УРОВЕНЬ 70 –120 К

Специальность 01.04.09 - Физика низких температур

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Москва - 2000

Работа выполнена на Кафедре низких температур Московского энергетического института (Технического университета).

Научный руководитель - старший научный сотрудник кандидат технических наук Могорычный В.И.

Официальные оппоненты - доктор технических наук профессор  
А.А. Александров

кандидат технических наук  
Ю.Г. Мутовин

Ведущая организация                      ОАО «КРИОГЕНМАШ»  
г.Балашиха , Московской области

Защита диссертации состоится “ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2000 года в  
\_\_13<sup>00</sup>\_\_ часов на заседании диссертационного совета К053.16.02 в  
Московском энергетическом институте (Техническом университете )  
по адресу : Москва , Красноказарменная ул ., д.17, корп.Т, каф. ИТФ,  
к.206

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МЭИ .

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу : 111250, Москва,  
Красноказарменная ул ., д .14 , Ученый совет МЭИ.

Автореферат разослан “ \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2000 года .

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
К053.16.02    к.ф.-м.н.



Мика В.И.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность работы** В настоящее время криогенные системы находят широкое применение во многих отраслях народного хозяйства: химии, медицине, энергетике.

В последние годы вырос интерес к дроссельным регенеративным системам в связи с применением многокомпонентных рабочих тел. Многокомпонентные рабочие тела позволяют создавать эффективные дроссельно-регенеративные системы охлаждения с большим ресурсом работы.

Одним из требований, которые предъявляются к криогенным дроссельным системам на смесях, является достижение и поддержание температур 70-120К при сохранении высокой эффективности.

Такое требование может быть удовлетворено включением в состав МРТ компонентов с высокими нормальными температурами кипения. Однако, часто такие компоненты имеют высокие температуры тройных точек, что приводит к опасности формирования твердой фазы в отмеченном выше интервале температур.

Таким образом, для использования МРТ необходимо располагать данными не только по парожидкостному равновесию в многокомпонентных системах, но и по фазовому равновесию жидкость-твердое тело.

Отсутствие таких данных определяет необходимость проведения экспериментальных исследований фазового равновесия жидкость-твердое тело и разработки (или уточнения) методов расчета такого равновесия в многокомпонентных смесях.

### **Цель исследования**

Целью настоящего исследования является экспериментальное изучение и расчетное описание процессов образования твердой фазы в бинарных и многокомпонентных смесях компонентов, представляющих интерес при формировании высокоэффективных многокомпонентных рабочих тел для криогенных систем различного назначения.

### **Научная новизна результатов**

1. Впервые экспериментально получены данные о температуре ликвидус (температура начала формирования твердой фазы) для ряда бинарных, тройных и многокомпонентных смесей веществ, которые могут найти применение при разработке новых многокомпонентных рабочих тел для криогенных систем на температурный уровень 70-120К
2. Экспериментально исследовались метастабильные состояния, наблюдаемые для некоторых практически важных смесей. Показано, что темп охлаждения смеси может оказывать сильное влияние на процесс формирования твердой фазы.

**Автор выносит на защиту положения**, которые определяют научную новизну результатов. Кроме того, защищаются следующие результаты исследований.

1. Экспериментальные данные о температуре ликвидус в следующих бинарных смесях :  
 $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4\text{-n-C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{CH}_4\text{-n-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{-n-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-n-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{i-C}_4\text{H}_{10}\text{-n-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{-i-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{-i-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4$ .  
 Всего исследовано 10 бинарных систем
2. Экспериментальные данные о температуре ликвидус в следующих тройных смесях :  $\text{CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-n-C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-n-C}_4\text{H}_{10}$
3. Экспериментальные данные о температуре начала образования твердой фазы в следующих многокомпонентных смесях :  $\text{He-CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-n-C}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{He-CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_8\text{-n-C}_5\text{H}_{12}$ .

#### **Практическая ценность результатов**

Проведенные экспериментальные исследования особенностей формирования твердой фазы в углеводородных смесях и найденные поправочные коэффициенты бинарного взаимодействия, необходимые для выбранной теории, описывающей жидкие многокомпонентные растворы, позволяют анализировать во всем интервале концентраций и температур фазовые равновесия жидкость- твердое тело многокомпонентных рабочих тел.

Результаты работы использовались при разработке многокомпонентных рабочих тел для дроссельных рефрижераторов при выполнении госбюджетных работ.

#### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 2 печатные работы .

#### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы. Объем работы 105 страниц, включая 39 рисунков и 33 таблицы. Библиография содержит 89 наименований.

#### **Содержание работы**

**В первой главе** рассмотрены особенности формирования многокомпонентных рабочих тел для криогенных систем различного назначения. Определены компоненты, которые целесообразно включить в состав рабочего тела и которые обеспечивают (при неизменном давлении нагнетания  $P_m$ ) появление жидкости на входе в теплообменник, что резко повышает эффективность дроссельных систем. К числу таких компонентов можно отнести следующие углеводороды:  $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$  (изобутан ),  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$  (нормальный бутан ),  $\text{i-C}_5\text{H}_{12}$  (изопентан ) и  $\text{n-C}_5\text{H}_{12}$  (нормальный петан) и другие компоненты.

Проведен обзор имеющихся экспериментальных данных по фазовому равновесию жидкость – твердое тело веществ, входящих в состав многокомпонентных рабочих тел.

**Во второй главе** рассмотрены методы расчета фазового равновесия жидкость-твердое тело, описана теория регулярных растворов, использованная для расчета свойств жидких растворов.

Условия фазового равновесия жидкость-твердое тело в смеси из  $p$ -компонентов при использовании коэффициентов активности- $\gamma$  для описания жидких и твердых растворов могут быть записаны в виде:

$$x_i^L \gamma_i^L f_{0i}^L(T, P) = x_i^S \gamma_i^S f_{0i}^S(T, P) \quad \text{для } i=1, \dots, n, \quad (1)$$

где:  $x_i^L$  и  $x_i^S$  – концентрации компонента  $i$  в жидком и твердом растворах ;

$\gamma_i^L$  и  $\gamma_i^S$  – коэффициенты активности компонента  $i$  в жидком и твердом растворах;

$f_{0i}^L$  и  $f_{0i}^S$  – фугитивность чистого компонента  $i$  в жидком и твердом растворах при заданных  $T$  и  $P$ .

Известно, что

$$\ln \frac{f_{0i}^L}{f_{0i}^S} = \frac{L_i(T_{Ti} - T)}{T_{Ti}} + \int_{T_{Ti}}^T \frac{\Delta C_i}{T^2} dT^2 \quad (2)$$

С учетом ур 2, ур.1 можно переписать в виде

$$RT \ln \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} + \frac{L_i(T_{Ti} - T)}{T_{Ti}} + \int_{T_{Ti}}^T \frac{\Delta C_i}{T^2} dT^2 = 0 \quad (3)$$

В ур. 2 и 3:  $L_i$ - теплота плавления компонента  $i$ ,  $\Delta C_i$  - разница теплоемкостей компонента  $i$  в жидком и твердом состояниях,  $R$ - универсальная газовая постоянная,  $T_{Ti}$ - температура тройной точки компонента  $i$ .

Один из наиболее важных случаев фазового равновесия жидкость-твердое тело соответствует предельной несмесимости компонентов (т.е. компоненты не формируют твердых растворов во всем диапазоне концентрации) в твердой фазе и полной смесимости в жидкой. Для этого случая фазовое равновесие жидкость-твердое тело для компонента  $i$  описывается уравнением

$$RT \ln x_i^L \gamma_i^L + \frac{L_i(T_{Ti} - T)}{T_{Ti}} + \int_{T_{Ti}}^T \frac{\Delta C_i}{T^2} dT^2 = 0 \quad (4)$$

С помощью ур. 4 легко рассчитать температуру ликвидус. Для выполнения таких вычислений необходимо располагать только методом расчета коэффициента активности в жидком растворе и свойствами чистого компонента  $i$ .

Если предположить, что компоненты в жидкой фазе формируют идеальный раствор и  $\Delta C_i=0$ , тогда ур.5 запишется в виде

$$RT \ln x_i^L = - \frac{L_i (T_{Ti} - T)}{T_{Ti}} \quad (5)$$

Это уравнение называется уравнением Шредера и позволяет рассчитать растворимость компонента  $i$  в жидком растворе при температуре  $T$ .

В данной работе рассматриваются системы, которые не формируют твердых растворов, поэтому основное внимание уделяется корректному описанию жидких растворов.

При выборе теории для расчета свойств жидкого раствора принимались во внимание следующие соображения. Теория должна оперировать величинами, которые определяются на основе реальных физических и теплофизических свойств компонентов. Это позволило бы проследить зависимость параметров равновесного состояния от свойств чистых компонентов и сделать некоторые оценочные предположения для тех смесей, для которых нет экспериментальных данных.

Одной из простых и с успехом применявшихся для расчета свойств жидких растворов неполярных веществ является теория регулярных растворов Скотчарда – Гильдебрандта. В дальнейшем при описании жидких растворов применялась именно эта теория.

В первом приближении, при проведении расчетов по этой теории необходимо располагать только знанием о теплофизических свойствах чистых компонентов.

Для бинарных смесей неполярных молекул коэффициенты активности  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  в теории регулярных растворов выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= V_1^L \Phi_2^2 (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \\ RT \ln \gamma_2 &= V_2^L \Phi_1^2 (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \end{aligned} \quad (6)$$

где:  $V_i^L$  – мольный объем чистой жидкости  $i$ -го компонента при температуре  $T$ ,  $\Phi_i$  – объемные доли компонентов, определяемые как:

$$\Phi_i = \frac{x_i \cdot V_i}{x_1 \cdot V_1 + x_2 \cdot V_2} \quad (7)$$

Для чистой жидкости плотность энергии сцепления  $c_{ii}$  определяется как:

$$c_{ii} = \frac{\Delta U_i}{V_i} \quad (8)$$

$\Delta U_i$  - энергия, необходимая для того, чтобы изотермически перевести жидкость из состояния насыщения в состояние идеального газа. При температурах значительно ниже критических:

$$\Delta U_i = \Delta H_i - RT, \quad (9)$$

где:  $\Delta H_i$  - мольная теплота парообразования чистой  $i$ -ой жидкости при температуре  $T$ .

Плотность энергии сцепления разнородных молекул  $C_{ij}$  характеризует силы взаимодействия между молекулами компонентов  $i$  и  $j$ . Её представляют в виде

$$c_{ij} = (c_{ii}c_{jj})^{1/2}(1 - l_{ij}), \quad (10)$$

где:  $l_{ij}$  - параметр бинарного взаимодействия. Эта величина может быть отрицательной или положительной, но всегда небольшой величиной по сравнению с единицей.

С учетом ур.10, имеем следующее выражение для коэффициентов активности в бинарном растворе:

$$RT \ln \gamma_k = V_k^L (1 - \Phi_k)^2 ((\delta_1 - \delta_2)^2 + 2\delta_1\delta_2 l_{12}) \quad (11)$$

$k = 1, 2$

где:  $\sigma_i$  - параметр растворимости, определяемый соотношением:

$$\delta_i = \left( \frac{\Delta U_i}{V_i} \right)^{1/2} \quad (12)$$

В качестве первого приближения, можно принять  $l_{ij} = 0$ . В этом случае коэффициенты активности будут рассчитываться при использовании только с использованием свойств чистых компонентов.

Уравнения теории регулярных растворов могут быть легко распространены на многокомпонентные смеси. Для компонента  $k$ :

$$RT \ln \gamma_k = V_k^L \sum_i^n \sum_j^n (A_{ik} - 0.5A_{ij}) \Phi_i \Phi_j, \quad (13)$$

где:

$$A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2\delta_i\delta_j l_{ij}$$

$$A_{ii} = 0$$

Параметр растворимости и молярный объем компонента могут быть рассчитаны по эмпирическим соотношениям, в которые входит критическое давление и температура, а также фактор ацентричности. Такой способ расчета фактора растворимости и молярного объема использовался в данной работе.

Таким образом, для проведения расчетов по определению температуры ликвидус в многокомпонентной смеси необходимо определить лишь параметр бинарного взаимодействия  $I_{ij}$  для каждой пары компонентов. Обычно параметр бинарного взаимодействия определяется по экспериментальным данным по фазовому равновесию жидкость-твердое тело. Коэффициент  $I_{ij}$  подбирается таким образом, чтобы расчетные данные согласовывались с экспериментальными.

В третьей главе приведено описание трех экспериментальных стендов: универсального стенда для изучения фазовых равновесий в многокомпонентных смесях, экспресс-установки для изучения фазового равновесия жидкость-твердое тело и замкнутой дроссельной регенеративной системы с герметичным холодильным компрессором. Принципиальная схема универсального стенда для исследования фазовых равновесий представлена на рис.1.

Стенд позволяет проводить исследования равновесий следующих типов: пар-жидкость, жидкость-жидкость, жидкость-твердое тело. Стенд допускает визуальное наблюдение за фазовым состоянием смеси. Этот метод сочетает удовлетворительную точность с возможностью надежно фиксировать фазовое состояние смеси.

Экспериментальная ячейка изготовлена из органического стекла и разработана таким образом, что допускает визуальные наблюдения при температурах от 85 до 300 К и давлении до 3 МПа. Ячейка охлаждается через тепловой мост, погруженный в жидкий азот. Температура смеси регулируется электрическим нагревателем. Внутри ячейки расположена механическая мешалка. Мешалка служит для быстрого перемешивания фаз с целью достижения фазового равновесия. Все элементы стенда располагаются в криостате с оптически прозрачными окнами. Смесь нужного состава готовится в баллоне емкостью 15 дм<sup>3</sup>.

Измерение температуры осуществляется тремя термометрами - один платиновый термометр сопротивления и две термопары медь - константан. Платиновый термометр расположен в середине ячейки, а термопары вверху и внизу ячейки. Принципиальная схема стенда, на котором изучалось влияние темпа охлаждения на особенности формирования твердой фазы в смесях, приведена на рис.2.



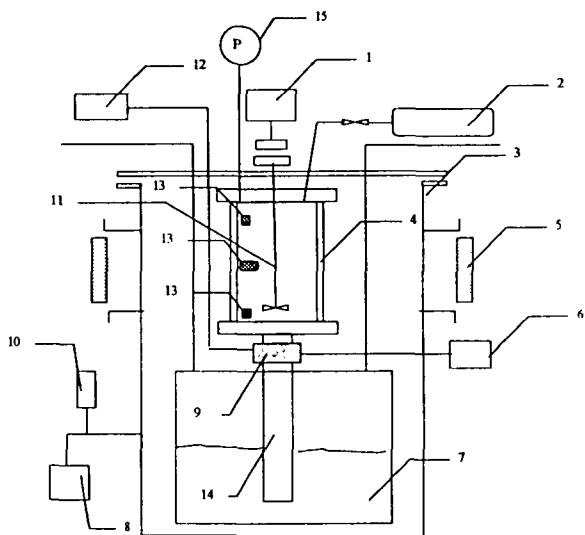


Рис.1

1-двигатель магнитной мешалки, 2-баллон для приготовления смеси, 3-криостат, 4-экспериментальная ячейка, 5-прозрачное стекло окна криостата, 6-источник тока, 7-жидкий азот, 8-вакуумный насос, 9-электронагреватель, 10- манометрическая лампа, 11- магнитная мешалка, 12-блок задания и поддержания температуры ячейки, 13- термопары медь-константан, 14- тепловой мост для охлаждения ячейки, 15- манометр, 16- платиновый термометр сопротивления.

Основу стенда составляет ячейка из органического стекла объемом 8 см<sup>3</sup>. Ячейка резьбовым соединением соединяется с медным фланцем. Фланец соединяется с капилляром, через который поступает исследуемая смесь и через который выводятся термопары, которыми измеряется температура смеси. Одна термопара установлена в верхней части ячейки и одна термопара – в нижней части ячейки.

Перемешивание смеси осуществляется за счет конвекции при включении электрического нагревателя, расположенного на дне ячейки. Гибкие тепловые мосты, укрепленные на фланце, и которые могут погружаться в жидкий азот, способствуют выравниванию температур смеси в верхней и нижней части ячейки.

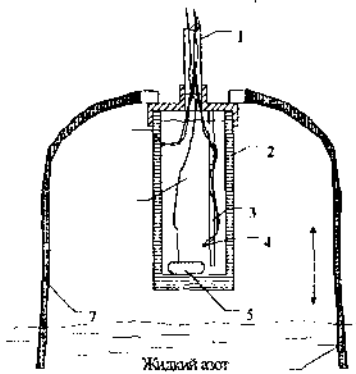


Рис.2.

1-капилляр, 2-ячейка из органического стекла, 3-держатель, 4-термонары, 5-нагреватель, 6- исследуемая смесь, 7- гибкий тепловой мост

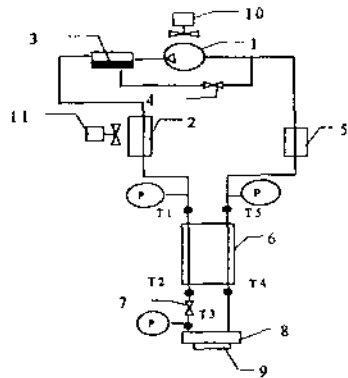


Рис.3.

1-компрессор, 2-теплообменник, 3-сепаратор масла, 4- регулируемый дроссель, 5- расходомер, 6- регенеративный теплообменник, 7- нерегулируемый дроссель, 8- испаритель, 9- нагреватель, 10 и 11 – вентиляторы

Ячейка располагается в криостате, который позволяет вести визуальные наблюдения за поведением смеси.

Методика проведения экспериментов состояла в следующем. Приготовленная смесь конденсируется в ячейку. Ячейка заправляется примерно на 80-90%. Погружая ячейку в жидкий азот можно добиться больших скоростей охлаждения смеси.

Стенд, изображенный на рис.3, служит для исследования фазового равновесия жидкость-твердое тело в условиях, когда исследуемая смесь является рабочим телом дроссельной регенеративной системы. Основная задача стенда состояла в том, чтобы изучить особенности формирования твердой фазы в реальных условиях работы дроссельной системы. Необходимо отметить одно важное условие, которые отличают реальную систему от экспериментальных стендов, специально предназначенных для изучения фазовых равновесий - условия достижения термодинамического равновесия могут не достигаться.

Основу стенда представляет регенеративный теплообменник, выполненный по схеме «труба в трубе». К испарителю прикреплен электрический нагреватель, имитирующий тепловую нагрузку. В компрессорный блок входит герметичный смазываемый компрессор

объемной производительностью  $1.7\text{м}^3/\text{час}$ , теплообменник для охлаждения рабочего тела после сжатия в компрессоре, сепаратор холодильного масла, дроссель, через который масло возвращается в картер компрессора.

Непосредственно компрессор и теплообменник охлаждается воздушным потоком, подаваемым вентиляторами.

В ходе эксперимента измеряются температуры на концах теплообменника, давление прямого потока на входе в теплообменник, давление после дросселя и давление на выходе из теплообменника.

**В четвертой главе** приводятся экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость - твердое тело для бинарных и тройных систем, полученные на универсальном стенде.

#### *Бинарные системы*

##### *Система метан- пропан*

Результаты, выполненных экспериментальных исследований для этой системы представлены на рис.4 и в таблице 1. Влияние параметра бинарного взаимодействия на результаты расчета фазового равновесия показано на рис. 4.

В отношении смеси метан-пропан необходимо сделать следующее замечание: при формировании твердой фазы пропаном, наблюдаются устойчивые метастабильные состояния, которые удавалось разрушить только существенным увеличением оборотов магнитной мешалки-до 500 оборотов в минуту. (Отметим, что в ходе эксперимента магнитная мешалка постоянно перемешивает раствор; обычно мешалка совершает 50-70 оборотов в минуту.)

Переохлаждение раствора достигало 5-10 К.

Таблица 1

Температура ликвидус,К	Концентрация метана, мол.доп.	Компонент, формирующий твердую фазу
82.0±0.65	0.165	$\text{C}_3\text{H}_8$
80.0±0.65	0.701	$\text{CH}_4$
86.2±0.65	0.915	$\text{CH}_4$

На рис. 4 также приведены данные по растворимости метана и пропана, рассчитанные по уравнению Шредера

##### *Система метан- нормальный пентан*

Эта смесь ранее исследовалась, поэтому нами были проведены исследования только двух смесей. Полученные и имеющиеся данные хорошо согласуются между собой.

Экспериментальные данные приведены в таблице 2. Устойчивых метастабильных состояний для исследованных составов не отмечалось.



Рис.4

Таблица 2

Температура ликвидус, К	Концентрация норм. пентана, мол. дол.	Компонент, формирующий твердую фазу
130.3±0.61	0.195	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
137.95±0.61	0.705	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>

#### Система метан- нормальный бутан

Было исследовано пять составов этой смеси. Экспериментальные данные представлены в таблице 3. Метастабильных состояний при формировании твердой фазы нормальным бутаном не отмечено. Полученные и имеющиеся данные хорошо согласуются друг с другом.

Коэффициент бинарного взаимодействия для этой смеси равен 0.015

Таблица 3

Температура ликвидус, К	Концентрация норм. бутана, мол. дол	Компонент, формирующий твердую фазу
104.0±0.63	0.101	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
114.5±0.63	0.302	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
120.25±0.63	0.498	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
125.9±0.63	0.705	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
128.5±0.63	0.790	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

#### Система этилен- нормальный бутан

Результаты экспериментальных исследований смеси этилен- норм. бутан приведены в таблице 4. В ходе экспериментов не отмечалось метастабильных состояний при формировании твердой фазы нормальным бутаном.

Таблица 4

Температура ликвидус, К	Концентрация норм. бутана, мол. дол.	Компонент, формирующий твердую фазу
109.2±0.62	0.305	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
116.1±0.62	0.498	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
125.2±0.62	0.701	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

Коэффициент бинарного взаимодействия для этой смеси равен 0.01.

*Система этилен-пропан*

Результаты экспериментов фазового равновесия жидкость-твердое тело для системы этилен-пропан приведены в таблице 5.

Таблица 5

Температура ликвидус, К	Концентрация этилена, мол. дол.	Компонент, формирующий твердую фазу
88.0±0.63	0.305	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
93.4±0.63	0.501	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
100.0±0.63	0.798	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>

При формировании твердой фазы этиленом метастабильных состояний



Рис.5

не наблюдалось. Коэффициент бинарного взаимодействия, определенный по экспериментальным данным, равен 0.02. На рис.5 также приведены данные по температуре ликвидус, полученные с помощью уравнения Шредера; расхождения с экспериментальными данными по температурам ликвидус достигает 8 К.

*Система пропан-нормальный бутан*

Результаты экспериментальных исследований смеси системы пропан-нормальный бутан приведены в таблице 6. На основании этих данных был определен коэффициент бинарного взаимодействия, его величина равна 0.012.

Таблица 6

Температура ликвидус, К	Концентрация норм.бутана, мол. дол.	Компонент, формирующий твердую фазу
98.1±0.64	0.102	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
110.2±0.64	0.300	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
118.2±0.64	0.510	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
126.3±0.64	0.703	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
128.2±0.64	0.799	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

*Система изобутан – нормальный бутан*

В таблице 7 приведены экспериментальные данные для ряда смесей изобутана и нормального бутана. При формировании твердой фазы изобутаном наблюдались метастабильные состояния – переохлаждения достигали 10К. В том случае, когда твердую фазу образует нормальный бутан, заметных переохлаждений не регистрировалось. Экспериментальные данные позволили определить коэффициент бинарного взаимодействия. Его величина составила 0.005.

Таблица 7

Температура ликвидус, К	Концентрация норм. бутана, мол. дол.	Компонент, формирующий твердую фазу
109.2±0.67	0.180	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
112.5±0.62	0.390	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
124.9±0.62	0.700	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
128.5±0.62	0.800	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

*Система этилен-изо-бутан*

В таблице 8 приведены экспериментальные для системы этилен-изо-бутан. Коэффициент бинарного взаимодействия, полученный на основе экспериментальных данных и равен 0.011. При формировании твердой фазы изобутаном наблюдались метастабильные состояния – переохлаждение жидкого раствора достигало 10 градусов.

Таблица 8

Температура ликвидус, К	Концентрация изобутана, мол. дол.	Компонент, формирующий твердую фазу
101.0±0.62	0.110	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
96.0±0.62	0.300	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
104.2±0.65	0.630	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
108.75±0.65	0.800	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

*Система пропан- изо-бутан*

Экспериментальные данные для системы пропан- изобутан приведены в таблице 9. Коэффициент бинарного взаимодействия для этой смеси равен 0.005. При образовании твердой фазы обеими компонентами смеси отмечались метастабильные состояния в ряде случаев переохлаждения достигали 10 градусов.

Таблица 9

Температура ликвидус, К	Концентрация изобутана, мол. дол.	Компонент, формирующий твердую фазу
83.5±0.68	0.103	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
88.6±0.64	0.195	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
100.7±0.64	0.508	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
108.75±0.64	0.790	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>

### Система метан-этилен

В таблице 10 приведены результаты экспериментального исследования смеси метан-этилен. При образовании твердой фазы метастабильные состояния не регистрировались.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показано на рис.6.

Таблица 10

Температура ликвидус, К	Концентрация этилена, мол.дол.	Компонент, формирующий твердую фазу
85.0±0.60	0.998	CH <sub>4</sub>
89.0±0.60	0.301	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
97.2±0.60	0.700	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
101.6±0.60	0.902	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>

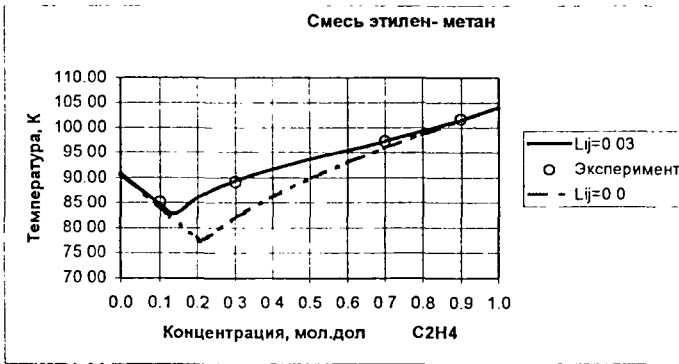


Рис.6

### Тройные системы

Для проверки положения о том, что для расчета фазового равновесия жидкость-твердое тело в многокомпонентных смесях при условии, что твердую фазу формирует один из компонентов жидкого раствора, а жидкий раствор описывается теорией регулярных растворов, достаточно знать свойства чистых компонентов и параметры бинарного взаимодействия, были проведены экспериментальные исследования по определению температуры ликвидус в трехкомпонентных смесях.

Для исследования были выбраны следующие смеси: CH<sub>4</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>- n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Эксперименты проводились на универсальном стенде для исследования фазовых равновесий. Результаты экспериментов для смеси CH<sub>4</sub> – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>- n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> приведены в таблице 11.

Расчеты температуры ликвидус проводились с теми значениями коэффициентов бинарного взаимодействия, которые были найдены по экспериментальным данным для бинарных смесей.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для исследованных смесей показало, что они отличаются друг от друга менее чем на 1К. Это позволяет сделать вывод о том, что теория регулярных растворов с успехом может применяться для описания многокомпонентных жидких растворов углеводородов при расчетах фазового равновесия жидкость – твердое тело.

Таблица 11

	1	2	3	4	5
CH <sub>4</sub>	0.510	0.400	0.310	0.210	0.100
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.100	0.190	0.290	0.400	0.490
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.390	0.410	0.400	0.390	0.410
Температура ликвидус, К (эксперимент)	113.9	112.1	111.0	110.5	110.4
Температура ликвидус, К (расчет)	113.0	112.6	111.9	110.8	110.0

В пятой главе приведены результаты экспериментального исследования метастабильных состояний в бинарной системе пропан-изобутан. Целью экспериментов было выявление влияния темпа охлаждения смеси на формирование твердой фазы.

Выбор этой смеси определялся следующими соображениями.

1. Для обоих компонентов характерно наличие метастабильных состояний при формировании твердой фазы.
2. Оба компонента могут входить в состав высокоэффективных рабочих тел.

Эксперименты проводились как на универсальной установке по изучению фазовых равновесий, так и на стенде, в котором реализован экспресс-метод.

Первая серия экспериментов проводилась на стенде для исследования различных фазовых равновесий. Стенд допускал темп охлаждения 1-3 К/мин и оборудован механической мешалкой. Частота вращения мешалки поддерживалась раной  $n=60$  об/мин. Момент образования твердой фазы фиксировался визуально.

Линия ликвидус, соответствующая кристаллизации в равновесных условиях была определена на том же стенде при плавлении твердой фазы. Температура ликвидус определялась по моменту окончания плавления последнего кристалла. В ходе экспериментов наблюдались значительные переохлаждения – до 8 К.

Для оценки устойчивости метастабильных состояний в смеси i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> - C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> был проведен опыт по охлаждению смеси до температуры ниже температуры ликвидус, но выше температуры начала кристаллизации. На



рис.10 эта точка помечена звездочкой (\*). Смесь при этой температуре выдерживалась в течении более двух часов при перемешивании. Формирования твердой фазы при этом не наблюдалось. Кристаллизацию удавалось вызвать только при десятикратном увеличении частоты вращения мешалки.

Вторая серия экспериментов по определению влияния темпа охлаждения на ход кристаллизации была проведена на экспериментальной экспресс-установке, позволяющей изучить кристаллизацию смеси при темпе охлаждения 20 К/мин без перемешивания раствора. Момент образования смеси фиксировался визуально и по термограмме. Температуры, определенные обоими способами, различались не более чем на 0,5 К. Опыты на чистых углеводородах показали, что в этих условиях для кристаллизации изобутана потребовалось переохлаждение 10-12 К. Кристаллизация пропана в большинстве опытов не наблюдалась при выдержке в течении нескольких часов при температуре 78 К. В исследованиях на экспресс-установке переохлаждения в смесях увеличивались ( по сравнению с чистыми веществами) и достигали 25 К и более; следует отметить, что при уменьшении концентрации кристаллизующегося компонента, величины переохлаждений увеличиваются.

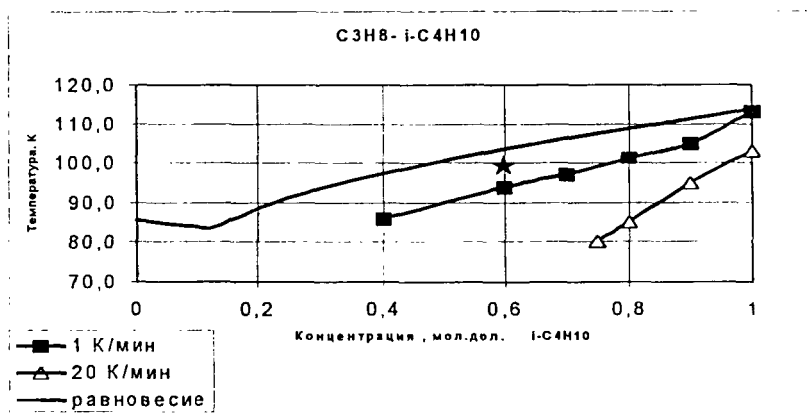


Рис.10

Особенности формирования твердой фазы в реальной дроссельной системе исследовались на смесях: He-CH<sub>4</sub>- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>- n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и He-CH<sub>4</sub>- C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>- n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.

Термодинамические свойства смеси рассчитывались с помощью комплекса программ MIX-15, разработанных на кафедре Низких температур. Этот комплекс программ многократно тестировался и расчетные данные как термические, так и калорические очень хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Состав смеси подбирался таким образом, чтобы один из компонентов формировал твердую фазу при температуре, которая близка к минимально достижимой температуре в цикле, работающем на этой смеси.

В ходе экспериментов появление твердой фазы приводило к забивке дросселя, что приводило к резкому понижению давления за дросселем. Измеряемая температура за дросселем в момент забивки последнего принималась за температуру начала кристаллизации смеси.

С помощью программы MIX-15 определялся состав жидкой фазы, в которой образуется твердая фаза. Затем для данного состава жидкой фазы рассчитывалась температура начала формирования твердой фазы. При расчетах свойства жидкого раствора описывались теорией регулярных растворов. При расчетах использовались коэффициенты бинарного взаимодействия, характеризующие особенности парных взаимодействий и найденные по результатам экспериментальных исследований.

Первая смесь, циркулирующая в дроссельной системе, имела следующий мольный состав: He-0.083, CH<sub>4</sub>-0.500, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-0.083, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-0.083, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-0.250.

Состав смеси определялся с помощью хроматографа. Отбор проб брался из обратного потока при достижении стационарного режима и при температурах близких к температуре замерзания.

При температуре за дросселем равной 107.5 К произошла забивка дросселя, что свидетельствовало о формировании твердой фазы. В момент забивки были зафиксированы следующие параметры системы. Давление нагнетания равнялось 15.2 атм. Давление в испарителе и давление всасывания были равны 1.55 атм и 1.2 атм, соответственно. Температура на входе в криоблок - 295 К. Температура на выходе из криоблока - 248 К. Температура перед дросселем - 111.0 К. Температура после дросселя - 107.5 К. Температура после испарителя - 110.0 К. Тепловая нагрузка на испаритель составила 3 Вт.

Состав жидкой фазы, определенный расчетным путем при температуре T=107.5К и давлении 1.55 атм, равен (в мольных долях): He-0.132\*10<sup>-3</sup>, CH<sub>4</sub>-0.531, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-0.935\*10<sup>-1</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-0.935\*10<sup>-1</sup>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>-0.282.

При расчетах температуры ликвидус растворимость гелия в жидкой фазе не принималась во внимание. Расчетная температура ликвидус составила 108.3К. Твердую фазу формирует нормальный бутан.

Расхождение между экспериментальным и расчетным значениями температур начала формирования твердой фазы составило 0.8К.

Вторая смесь, циркулирующая в системе, имела следующий состав: He-0.098, CH<sub>4</sub>-0.589, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-0.098, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-0.098, n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>-0.118.

При температуре за дросселем равной 117.6К произошла забивка дросселя, что свидетельствовало о формировании твердой фазы. В момент забивки были зафиксированы следующие параметры системы.

Давление нагнетания равнялось 14.9 атм. Давление в испарителе и давление всасывания были равны 1.5 атм и 1.25 атм, соответственно.

Температура на входе в криоблок- 296 К. Температура на выходе из криоблока – 277 К. Температура перед дросселем – 145.0 К. Температура после дросселя – 117.6 К. Температура после испарителя – 125.0 К. Тепловая нагрузка на испаритель составила 23 Вт.

Состав жидкой фазы, определенной расчетным путем при температуре  $T=117.6\text{K}$  и давлении 1.49 атм, равен (в мол. дол.):

$\text{He}-0.653 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{CH}_4-0.469$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4-0.165$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8-0.166$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}-0.200$ .

При проведении расчетов коэффициенты бинарного взаимодействия для систем  $\text{C}_2\text{H}_4$ -  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ -  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  принимались равными 0.01, что соответствует средним значениям этого параметра для углеводородных смесей. Для остальных систем использовались параметры бинарного взаимодействия, найденные с помощью экспериментальных данных.

При расчетах температуры ликвидус растворимость гелия в жидкой фазе не принималась во внимание. Расчетная температура ликвидус составила 118.3К. Твердую фазу формирует нормальный пентан. Расхождение между экспериментальным и расчетным значениями температур составило 0.7 К.

Как и в предыдущем случае, незначительное расхождение позволяет сделать вывод о том, что для данной смеси не существует каких либо отклонений при формировании твердой фазы в дроссельной системе от формирования твердой фазы в ячейке, в которой поддерживаются условия фазового равновесия.

## Выводы

1. Впервые получены экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость – твердое тело для следующих бинарных смесей :

$\text{C}_2\text{H}_4$ - $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ - $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ - $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ - $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ - $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Получены данные по фазовому равновесию жидкость-твердое тело для следующих бинарных смесей:  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4$ - $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{CH}_4$ - $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ - $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ .

Впервые получены данные по температуре ликвидус для тройных смесей:  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_3\text{H}_8$ - $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{CH}_4$ - $\text{C}_2\text{H}_4$ -  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ .

2. Показано, что применение теории регулярных растворов для описания свойств бинарных жидких растворов углеводородов позволяет описывать фазовое равновесие жидкость-твердое тело с удовлетворительной точностью при использовании одного поправочного коэффициента, независимого от температуры и концентрации. Это параметр может быть определен по одной экспериментальной точке, характеризующей фазовое равновесие жидкость-твердое тело.

3. Фазовое равновесие жидкость-твердое тело для многокомпонентных растворов с помощью теории регулярных растворов может быть рассчитано с приемлемой для инженерных расчетов точностью при использовании только данных о свойствах чистых компонентов и параметров бинарного взаимодействия.
4. Экспериментально исследована устойчивость метастабильных состояний для бинарной смеси  $C_3H_8$ - $i-C_4H_{10}$ . Показано, что при повышении темпа охлаждения величина переохлаждения ниже равновесной температуры ликвидус при формировании твердой фазы  $i-C_4H_{10}$  возрастает.
5. Расчетные и экспериментальные данные о формировании твердой фазы в дроссельной системе при работе на многокомпонентных рабочих телах  $He-C_2H_4-C_2H_4-C_3H_8$ -  $n-C_4H_{10}$  и  $He-C_2H_4-C_2H_4-C_3H_8$ -  $n-C_5H_{12}$  хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о том, что отсутствуют каких-либо особенностей формирования твердой фазы при работе реальной дроссельной системы.

Основное содержание изложено в работах:

1. Ж.Хайбо, Я.Челнокова, Могорычный В.И. Экспериментальное исследование фазового равновесия жидкость-твердое тело в многокомпонентных рабочих телах для дроссельных систем охлаждения // 6-я Международ. науч.-технич. конференция студентов и аспирантов: Тезисы докладов. т.3:-М., МЭИ, 2000.-С.139-140.
2. Я.Челнокова, Ж. Хайбо, Могорычный В.И. Проблема расчета фазового равновесия жидкость-твердое тело в многокомпонентных рабочих телах дроссельных систем охлаждения // 6-я Международ. науч.-технич. конференция студентов и аспирантов: Тезисы докладов. т.3:-М., МЭИ, 2000.-С.141-142.