

УДК 536.71

## Расчет линии фазового равновесия диоксида углерода

*Канд. техн. наук Кудрявцева И.В., Камоцкий В.И.  
канд. техн. наук РЫКОВ С.В., д-р техн. наук РЫКОВ В.А.*

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО  
Институт холода и биотехнологий  
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*

***Новая система уравнений, описывающая линию фазового равновесия от тройной точки до критической и удовлетворяющая модифицированному правилу криволинейного диаметра, применена для расчета свойств диоксида углерода, нашедшего широкое применение в СКФ-технологиях.***

***Ключевые слова:*** линия фазового равновесия, диоксид углерода, критические индексы, критическая точка.

---

## Calculation carbon dioxide line of phase equilibrium

*Ph. D. Kudryavtseva I.V., Kamotskii V.I.,  
Ph. D. Rykov S.V., D.Sc. Rykov V.A.*

*Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics.  
Institute of Refrigeration and Biotechnology  
191002, St. Petersburg, Lomonosov str., 9*

***The new combined equations featuring a line of phase equilibrium from a triple point to critical and curvilinear diameter satisfying to the modified rule, are applied to calculation carbon dioxide properties, found wide application in SCF-technologies.***

***Key words:*** line of phase equilibrium, carbon dioxide, critical coefficients, critical point.

---

Использование в пищевой и косметической промышленности технологий (СКФ-технологии), основанных на использовании особых свойств сверхкритических флюидов, требует знания их теплофизических характеристик. Особенно это необходимо когда ра-

бочее вещество – сверхкритический флюид находится в области сильно развитых флуктуаций плотности [1, 2]. Тогда для расчета его теплофизических характеристик необходимо привлекать методы, удовлетворяющие соотношениям, вытекающим из современной теории критических явлений [3]. Теплофизические характеристики с высокой точностью, в том числе и в околокритической области. При выборе сверхкритического флюида (СКФ) необходимо иметь в виду его критические параметры. Так, в качестве СКФ целесообразно выбирать воду, но у нее очень высокая критическая температура  $T_c$ . Поэтому наиболее широкое распространение в СКФ-технологиях получил диоксид углерода [4, 5].

В данной работе для расчета плотности и давления на линии фазового равновесия  $CO_2$  используется новое уравнение линии насыщения, которое воспроизводит правило криволинейного диаметра [6–8] в соответствии с зависимостью:

$$\frac{\rho^- + \rho^+}{2\rho_c} - 1 = A\tau^{2\beta} + \dots, \quad (1)$$

где  $\rho^-$  и  $\rho^+$  – плотность на паровой и жидкостной ветвях линии насыщения, соответственно;  $\tau = t - 1$ ;  $t = T/T_c$  – приведенная температура;  $T_c$  – критическая температура;  $\rho_c$  – критическая плотность;  $\beta$  – критический индекс кривой сосуществования.

Цель работы – проверить, приводит использование правила (1) к повышению точности описания линии фазового равновесия по сравнению с традиционным правилом криволинейного диаметра:

$$\frac{\rho^- + \rho^+}{2\rho_c} - 1 = A\tau^{1-\alpha} + \dots, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – критический индекс изохорной теплоемкости.

Для описания паровой ветви линии насыщения в [9–12] использовано уравнение:

$$\frac{1}{\rho^-} = \frac{r^*(t)}{T(dp_n(t)/dt)}, \quad (3)$$

в котором давление на линии упругости рассчитывается по уравнению (3), а функция  $r^* t$ , имеющая физический смысл «кажущейся» теплоты парообразования, описывается выражением:

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c} \left( d_0 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^6 d_i \tau^{m(i)} \right) \quad (4)$$

где  $d_i$  – постоянные коэффициенты;  $\beta$  – критический индекс кривой сосуществования;  $m i$  – массив из натуральных чисел.

В уравнение (3) входит производная от зависимости давления  $p_s$  на линии упругости от температуры. Для описания функции  $p_s T$  воспользуемся зависимостью:

$$p_s = p_c \exp\left(-a_0/t\tau^2\right) \left( 1 + a_1 \tau + a_2 |\tau|^{2-\alpha} + a_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 a_i \tau^{n(i)} \right), \quad (5)$$

где  $a_i$  – постоянные коэффициенты;  $\Delta$  – поправочный критический индекс;  $s i$  – массив натуральных чисел;  $p_c$  – критическое давление.

Уравнение для жидкостной ветви линии насыщения выберем исходя из требования [13]:

$$\frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c} = A_1 \tau^\beta + A_2 \tau^{\beta+\Delta} \dots \quad (6)$$

В работе [9] для описания плотности на жидкостной ветви линии насыщения использовано уравнение вида:

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + \frac{d_1}{d_0} |\tau|^\beta + \frac{d_2}{d_0} |\tau|^{\beta+\Delta} - \left( \frac{d_1}{d_0} \right)^2 |\tau|^{2\beta} + A_3 |\tau|^{1-\alpha} + A_4 \tau + \sum_{i=5}^6 A_i \tau^{s(i)}, \quad (7)$$

где  $c_i$  – постоянные коэффициенты;  $\delta$  – критический индекс критической изо-термы;  $n(i)$  – массив из натуральных чисел;  $x_0$  – значение «масштабной» переменной  $x$  на линии насыщения.

Выбор уравнения для  $\rho^+ T$  в форме (7) обусловлен тем, что в этом случае выражения (3)÷(5) совместно с (7) воспроизводят зависимости (1) и (6).

Коэффициенты уравнений (3), (4) и (15) находятся на массиве опытных данных [14–19] в ходе минимизации следующих функционалов:

$$\begin{aligned}\Phi_{p_n} &= \sum_{j=1}^{N_1} \left[ Q_{p_n, j} \left( p_{n, j}^{\text{расч}} - p_{s, j}^{\text{эксп}} \right) \right]^2, \\ \Phi_{\rho^-} &= \sum_{j=1}^{N_2} \left[ Q_{\rho^-, j}^* \left( 1/\rho_{j, \text{расч}}^- - 1/\rho_{j, \text{эксп}}^- \right) \right]^2, \\ \Phi_{\rho^+} &= \sum_{j=1}^{N_2} \left[ Q_{\rho^+, j}^* \left( \rho_{j, \text{расч}}^+ - \rho_{j, \text{эксп}}^+ \right) \right]^2,\end{aligned}\tag{8}$$

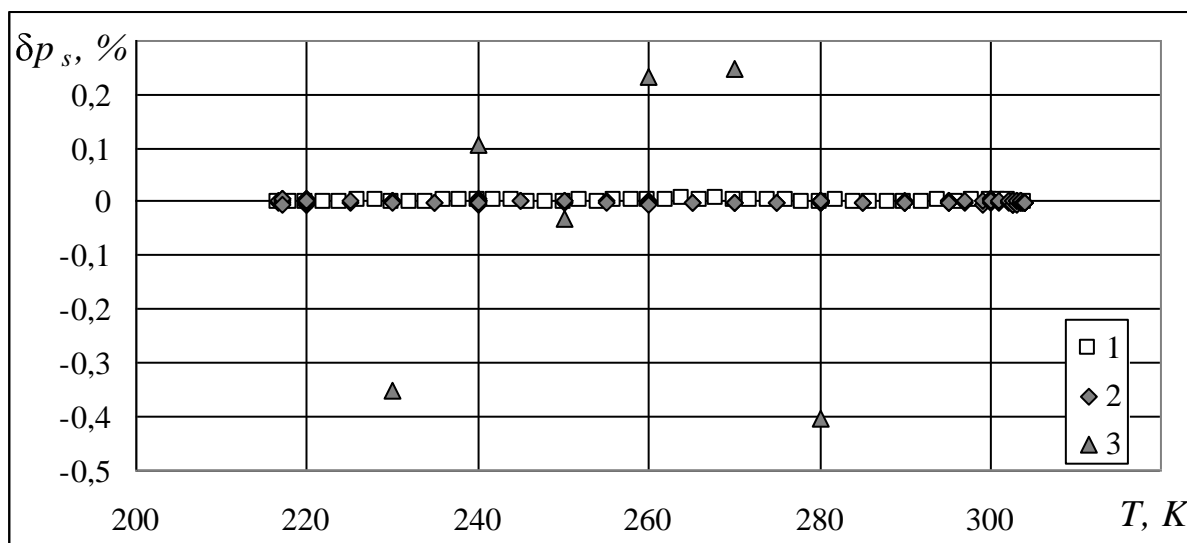
где  $Q_{x, j}^*$  – вес  $j$ -точки.

Параметрам, входящим в уравнения (3), (4), (5), (7) присвоены следующие значения:

$$\begin{aligned}T_c &= 304,1282 \text{ К}; \rho_c = 467,6 \text{ кг/м}^3; p_c = 7,3773 \text{ МПа}; \alpha = 0,11; \beta = 0,325; \gamma = 1,24; \\ \delta &= 4,8154; \Delta = 0,51; a_1 = 7,011579113; a_2 = -28,80668575; a_3 = 10,77882999; \\ a_4 &= -0,8804677242; a_5 = 34,42942562; a_6 = 9,129869724; n(i) = 1; 2; 3; 5; \\ d_0 &= 11,2018744370; d_1 = 448,468225745; d_2 = -691,231568374; \\ d_3 &= -278,756409795; d_4 = -52,6654294805; d_5 = -101,559248058; \\ d_6 &= -97,5110023069; m \ i = 2; 3; 4; A_3 = -91,1734839401; A_4 = -32,0746047291; \\ A_5 &= -2,49130577749; A_6 = -2,11934657780, n(i) = 2; 3.\end{aligned}$$

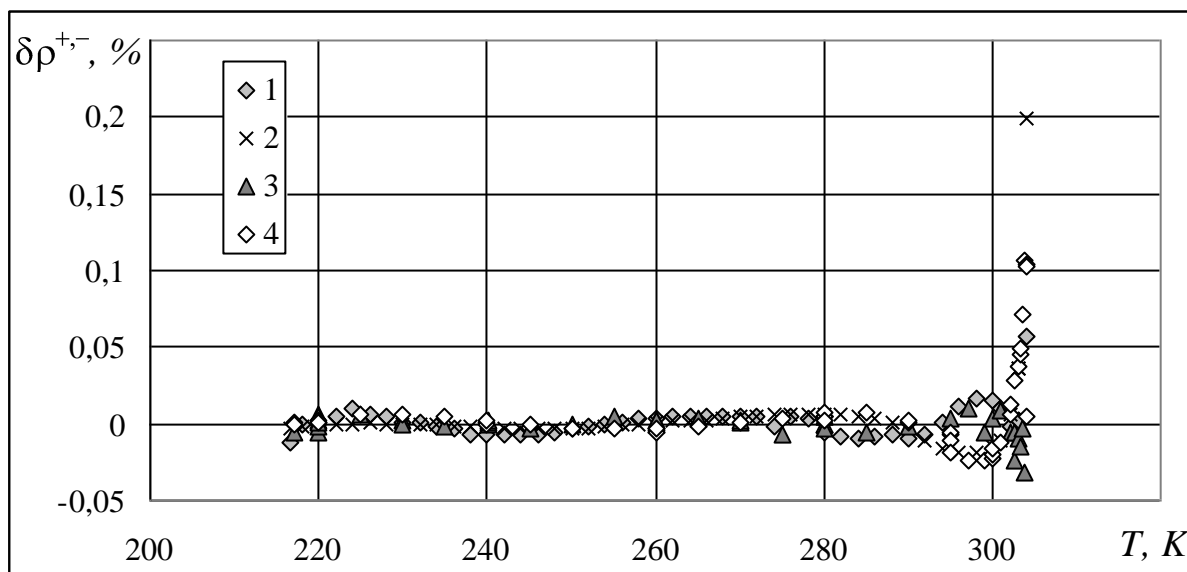
На рис. 1–2 представлены отклонения значений  $p_s$ ,  $\rho^-$ ,  $\rho^+$ , рассчитанных по уравнениям (3), (4), (5), (7) от соответствующих данных [14, 15, 19].

Предложенную методику можно использовать также для расчета линии насыщения при построении масштабных [20–28] и широкодиапазонных уравнений состояния [29–42], в структуре которых линия насыщения выполняет роль опорной кривой.



$$\delta p_s = \left( p_s^e - p_s^r \right) / p_s^e \cdot 100\%$$

Рис. 1. Отклонения давления  $p_s^r$ , рассчитанного по уравнению (5) от данных: 1 – [19]; 2 – [15]; 3 – [14].



$$\delta \rho^{\pm} = \left( \rho_e^{\pm} - \rho_r^{\pm} \right) / \rho_e^{\pm} \cdot 100\%$$

Рис. 2. Отклонения плотности пара  $\rho_r^-$  – 1, 3 и жидкости  $\rho_r^+$  – 2, 4 на линии насыщения, рассчитанных по уравнению (3), (4), (7) от данных: 1, 2 – [19]; 3, 4 – [15]

## Список литературы:

1. Анисимов М.А. Холодная и переохлажденная вода как необычный сверхкритический флюид // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 2. С. 19–37.

2. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения: проблемы и некоторые решения // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 30-55.

3. Wegner F.J. Correction to scaling laws // Phys. Rev. 1972. V 5B, № 11. P. 4529–4536.

4. Алиев А.М., Раджабов Г.К., Степанов Г.В. Компонентный состав экстракта шишкоягод можжевельника продолговатого, полученного экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 20–29.

5. Лифшиц С.Х., Чалая О.Н., Зуева И.Н. Экстракция углеводов из углесодержащего сырья сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 12–19.

6. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств вещества на линии насыщения: перспективы и ограничения // Вестник Московского энергетического института. 2011. № 6. С. 167–179.

7. Устюжанин Е.Е., Шишаков В.В., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Рыков В.А., Френкель М.Л. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения: проблемы и некоторые решения // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. С. 30–55.

8. Рыков А.В. и др. Уравнение линии насыщения, удовлетворяющее модифицированному правилу криволинейного диаметра / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2013. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

9. Кудрявцева И.В. и др. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуокиси углерода / Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В., Селина Е.Г., Курова Л.В.

// Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

10. Рыков С.В., Самолетов В.А., Рыков В.А. Линия насыщения аммиака // Вестник Международной академии холода. 2008. № 4. С. 20–21.

11. Рыков В.А. Термодинамические свойства R23 на линии насыщения в диапазоне температур от 180 до 298 К // Вестник Международной академии холода. 2000. № 4. С. 30–32.

12. Рыков В.А. Термодинамические свойства R218 на линии насыщения // Известия СПбГУНиПТ. 2000. № 1. С. 145–149.

13. Устюжанин Е.Е., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Шишаков В.В., Рыков В.А. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на линии насыщения: характеристики и критерии // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. 2009. № 36. С. 110–112.

14. Magee J.W., Ely J.F. Specific heats ( $C_v$ ) of saturated and compressed liquid and vapor carbon dioxide // Int. J. of Thermophysics. 1986. Vol.7. № 6. P.1163–1182.

15. Duschek W., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide. II. Saturated-liquid and saturated-vapor densities and vapor pressure along the entire coexistence curve // J. Chem. Thermodynamics. 1990. Vol. 22. P. 841–864.

16. Nicola G. Di., Giuliani G., Polonara F., Stryjek R.  $PVT_x$  measurements for the R125 + CO<sub>2</sub> system by the Burnett method // Fluid Phase Equilibria. 2002. Vol. 199. P. 161–174.

17. Nicola G. Di., Polonara F., Stryjek R. Burnett measurements for the difluoromethane + carbon dioxide system // J. Chem. Eng. Data 2002. Vol. 47. P. 876–881.

18. Mantilla I. D., Cristancho D. E., Ejaz S., Hall K. R. P-G-T Data for Carbon Dioxide from (310 to 450) K up to 160 MPa // J. Chem. Eng. Data. 2010. Vol. 55. P. 4611–4613.

19. Span R., Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. Vol. 25. № 6. P. 1509–1596.

20. Рыков В.А. Уравнение состояния в критической области, построенное в рамках метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых // Журнал физической химии. 1985. Т. 59, № 10. С. 2605–2607.

21. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1986. Т. 60. № 3. С. 789–793.

22. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 25, № 2. С. 345.

23. Rykov V.A., Varfolomeeva G.B. Method of determining a structural form of the free energy satisfying the requirements of the scaling hypothesis // Journal of Engineering Physics. 1985. Т. 48. № 3. С. 341–345.

24. Rykov V.A. Structure of the singular terms in the free energy correctly reproducing the nonasymptotic corrections to the thermodynamic functions // Journal of Engineering Physics. 1986. Т. 49. № 6. С. 1502–1508.

25. Рыков С.В. Выбор структуры масштабных функций асимметричного уравнения состояния // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2009. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

26. Рыков С.В. и др. Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура / Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2008. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

27. Рыков С.В., Багаутдинова А.Ш., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния // Вестник Международной академии холода. 2008. № 3. С. 30–32.

28. Рыков А.В. Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.

29. Клецкий А.В., Голубев И.Ф., Перельштейн И.И. Аммиак жидкий и газообразный. Плотность, энтальпия, энтропия и изобарная теплоемкость // ГССД 91 -85. – М.: Изд-во стандартов, 1986.

30. Митропов В.В., Клецкий А.В. Способы включения опытных данных в программу построения взаимосогласованных уравнений состояния // Известия СПбГУ-НиПТ, 2006. № 2.

31. Рыков А.В. и др. К вопросу описания термодинамической поверхности, включая критическую область, уравнениями состояния в физических переменных / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

32. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Асимметричное единое уравнение состояния R134a // Вестник Международной академии холода. 2008. № 2. С. 36–39.



33. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Метод расчета асимметричных составляющих свободной энергии в физических переменных // Вестник Международной академии холода. 2009. № 1. С. 43–45.

34. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ. 2009.

35. Кудрявцева И.В., Багаутдинова А.Ш., Рыков С.В. Построение фундаментального уравнения состояния на основе совместного анализа степенных функционалов и законов масштабной теории // Известия Санкт-Петербургского государственного университета низкотемпературных и пищевых технологий. 2009. № 1. С. 50–52.

36. Рыков С.В. и др. Метод построения фундаментального уравнения состояния, учитывающего особенности критической области / Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Курова Л.В. // Научный журнал НИУ ИТМО, 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

37. Рыков А.В. и др. Анализ экспериментальной информации о равновесных свойствах R218 на основе неаналитического уравнения состояния / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

38. Борзенко Е.И. и др. Расчёт теплофизических свойств криопродуктов на линии насыщения с повышенной точностью / Борзенко Е.И., Зайцев А.В., Кудашова Н.В. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2011. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

39. Рыков С.В. Метод построения асимметричных составляющих свободной энергии // Сборник «Проблемы пищевой инженерии», СПбГУНиПТ. СПб. 2006 г., Деп. в ВИНТИ 23.06.06. № 833-В2006. с. 53–56.

40. Кудрявцева И.В. Асимметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента R134a // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2007, – 143 с.

41. Кудрявцева И.В. Структура единого асимметричного уравнения состояния жидкости и газа, воспроизводящего окрестность критической точки // Сборник «Проблемы пищевой инженерии», СПбГУНиПТ. СПб. 2006 г., Деп. в ВИНТИ 23.06.06. № 833-В2006.

42. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ. 2009. 198 с.