

УДК 536.71

Метод расчета равновесных свойств сверхкритических флюидов, используемых в скф-технологиях

Канд. техн. наук Кудрявцева И.В. 165627@niuitmo.ru

Рыков А.В. togg@mail.ru

д-р техн. наук Рыков В.А. togg1@mail.ru

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

Предложена методика построения единого уравнения состояния, удовлетворяющего масштабной теории критических явлений.

Ключевые слова: диоксид углерода, уравнение состояния, кроссоверная функция.

Computational method of equilibrium properties of the supercritical fluids used in scf-technologies

Ph. D. Kudryavtseva I.V., Rykov A.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 procedure of build-up of the uniform equation of state satisfying the scale theories of critical phenomenas is offered.

Key words: carbon dioxide, equation of state, crossover function.

Начиная с 1980-х годов в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности все большее развитие получила технология, основанная на растворяющей способности сверхкритических флюидов (СКФ), позволяющая извлекать из растительного сырья вкусовые и ароматические компоненты, которые используются в качестве добавок в конечной продукции [1]. Из физики критических явлений известно, что теплофизические свойства сверхкритического флюида в окрестности критической

точки (т. е. в области сильно развитых флуктуаций плотности ρ) чрезвычайно чувствительны к изменениям давления p и температуры T , что предъявляет повышенные требования к точности расчета равновесных свойств СКФ вблизи критической точки. Вместе с тем, параметрические уравнения состояния [2], которые качественно верно описывают поведение равновесных свойств жидкости в области сильно развитых флуктуаций, из-за необходимости переходить от криволинейных координат r (характеризует «расстояние» до критической точки) и θ (характеризует «угол» поворота от критической изохоры) к физическим переменным $\rho - T$, являются сложными для практического применения при расчете технологических процессов. Поэтому в последнее время для расчета равновесных свойств СКФ привлекаются непараметрические уравнения состояния в физических переменных [3]. Однако, непараметрические уравнения состояния, предложенные в [3], структурно включают в себя интегралы от дифференциальных биномов, а термические уравнения состояния, полученные в [3], физически обоснованы только в узкой области, прилегающей к критической изотерме [4]. Поэтому в данной работе предложен метод расчета равновесных свойств сверхкритических флюидов на основе фундаментального непараметрического уравнения состояния, описывающего с заданной малой погрешностью как область сильно развитых флуктуаций, так и регулярную часть термодинамической поверхности. Так как в настоящее время в пищевой и косметической промышленности СКФ-технологии в основном работают на сверхкритическом CO_2 , то для апробации методики выбрана двуокись углерода.

В качестве исходного термодинамического равенства выберем выражение для свободной энергии Гельмгольца, которая в переменных $\rho - T$ является характеристической функцией [5–8]:

$$F(\rho, T) = RT_c \sum_{i=0}^{n_1} \sum_{j=1}^{n_2} u_{ij} f_j(t, \omega) |\Delta\rho|^{\delta+1+\Delta_i/\beta} a_i(x) + \\ + F_0(T) + RT \ln \rho + RT \omega \sum_{i=1}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3(i)} C_{ij} \tau_1^j (\Delta\rho)^i. \quad (1)$$

Здесь ρ – плотность; T – абсолютная температура; $\omega = \rho / \rho_c$; $\Delta\rho = \omega - 1$; $t = T / T_c$; $\tau = t - 1$; $\tau_1 = 1 / t - 1$; T_c – критическая температура; ρ_c – критическая

плотность; $f(t, \omega)$ – кроссоверная функция; α и γ – критические индексы изохорной теплоемкости C_v и изотермической сжимаемости K_T , соответственно; β и δ – критические индексы кривой сосуществования и критической изотермы, соответственно; R – газовая постоянная; $F_0(T)$ – идеально-газовая составляющая свободной энергии; $x = \tau / |\Delta p|^{1/\beta}$ – масштабная переменная.

Критические индексы α , β , γ и δ связаны между собой равенствами Гриффитса: $2 - \alpha = \beta\delta + \beta$ и $\gamma = \beta\delta - \beta$.

Выражение для сжимаемости, рассчитанное на основе выражения свободной энергии Гельмгольца (1), имеет следующий вид:

$$Z(p, T) = 1 + \omega \sum_{i=0}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3(i)} C_{ij} \tau_1^j (\Delta p)^i (i\omega + \Delta p) + \frac{\omega}{t} \left(u_0 |\Delta p|^\delta g_{00}(x, \omega, t) + u_1 |\Delta p|^{\delta + \Delta/\beta} g_{11}(x, \omega, t) + \sum_{i=2}^4 u_i |\Delta p|^{\delta + \Delta_i/\beta} g_{i2}(x, \omega, t) \right), \quad (2)$$

где

$$g_{ij}(x) = f_j(t, \omega) \text{sign}(\Delta p) h_i(x) + \left(f_j \right)'_{\omega}(t, \omega) a_i(x) \Delta p.$$

Здесь R – газовая постоянная; $h_i(x)$ – масштабные функции химического потенциала: $h_i(x) = (2 - \alpha + \Delta_i) a_i(x) + x_0 a_i'(x)$.

В данной работе, отличие от работ [9–18], используются кроссоверные функции $f_{ij}(t, \omega)$, которые описываются следующими зависимостями [19]:

$$f_{ij}(t, \omega) = \exp\left(-s_j (\Delta p)^2 - l_j \tau^2\right). \quad (3)$$

Масштабные функции $a_i(x)$ выберем в виде [20]:

$$a_{00}(x) = A_1 \left[(x + x_1)^{2-\alpha} - \frac{x_1}{x_2} (x + x_2)^{2-\alpha} \right] + B_1 (x + x_3)^\gamma + C_0, \quad (4)$$

$$a_{11}(x) = A_2 \left[(x + x_4)^{2-\alpha+\Delta} - \frac{x_4}{x_5} (x + x_4)^{2-\alpha+\Delta} \right] + B_2 (x + x_6)^{\gamma+\Delta} + C_1, \quad (5)$$

$$a_{22}(x) = \left((x + x_7)^{2\beta\delta-\alpha} - \frac{x_7}{x_8} (x + x_8)^{2\beta\delta-\alpha} \right) + C_2,$$

$$a_{32}(x) = (x + x_9)^{\gamma+\beta\delta-1} + C_3,$$

$$a_{41}(x) = (x + x_{10})^{\gamma+\beta\delta-1} - (x + x_{11})^{\gamma+\beta\delta-1} + C_4.$$

Коэффициенты A_1 и A_2 находятся из равенств:

$$A_1 = -\frac{k\gamma(\gamma-1)}{2\alpha b^2(2-\alpha)(1-\alpha)(1-x_1/x_2)},$$

$$A_2 = -\frac{k(\gamma+\Delta)}{2b^2(2-\alpha+\Delta)(1-\alpha+\Delta)(1-x_4/x_5)}, \quad (6)$$

$$B_1 = B_2 = \frac{1}{2k}.$$

Здесь

$$k = \left(\left(b^2 - 1 \right) / x_0 \right)^\beta, \quad b^2 = (\gamma - 2\beta) / [\gamma(1 - 2\beta)]. \quad (7)$$

Постоянные C_i , входящие в масштабные функции (4), (5) находятся из равенства $(2 - \alpha + \Delta_i) a_i(x = -x_0) + x_0 a_i'(x = -x_0) = 0$, где $i = 0, 1$ и $\Delta_0 = 0$, $\Delta_1 = \Delta$.

Учитывая результаты [21, 22], для расчета значений параметров масштабных функций (5), используются только критические индексы, которые являются универсальными, и x_0 – значение масштабной переменной x на линии насыщения.

При выборе коэффициентов $C_{i,j}$ следует учесть, что на критической изохоре коэффициент изотермической сжимаемости удовлетворяет степенной зависимости:

$$K_T(\rho_c, T \rightarrow T_c) \approx A |\tau|^{-\gamma}. \quad (8)$$

Накладывая на коэффициенты уравнения (2) условия, следующие из (8) и $\partial^n p / \partial \rho^n = 0$ ($n = 1, 2, 3, 4$), получим следующее уравнение состояния:

$$\begin{aligned}
 Z(\rho, T) = & 1 + \omega y_1 + \omega^2 y_1' + \omega(\omega y_2 + y_2') C_{10} + \omega(\omega y_6 + y_3') C_{20} + \\
 & + \omega \sum_{i=6}^{n_3} C_{i0} (\Delta \rho)^{i-1} (i\omega + \Delta \rho) + \omega \tau_1 (2\omega - 3) C_{11} + \\
 & + \omega^2 \tau_1 (3\omega - 4) C_{21} + \omega \tau_1 \sum_{i=3}^{n_3} C_{i1} (\Delta \rho)^{i-1} (i\omega + \Delta \rho) + \\
 & + \omega \sum_{i=0}^{n_3} \sum_{j=2}^{j_3(i)} C_{ij} \tau_1^j (\Delta \rho)^{i-1} (i\omega + \Delta \rho) + \\
 & + \frac{\omega}{t} \left(u_0 |\Delta \rho|^\delta g_{00}(x, \omega t) + u_1 |\Delta \rho|^{\delta + \Delta/\beta} g_{11}(x, \omega t) + \sum_{i=2}^4 u_i |\Delta \rho|^{\delta + \Delta_i/\beta} g_{i2}(x, \omega t) \right)
 \end{aligned} \tag{9}$$

где функции y_1 , y_2 и y_3 описываются зависимостями:

$$y_1 = -15,4 / 12 + 5,8 / 12 \Delta \rho - 1,1 / 6 (\Delta \rho)^2 + 0,05 (\Delta \rho)^3,$$

$$y_2 = 5 - 4 \Delta \rho + 3 (\Delta \rho)^2 - 2 (\Delta \rho)^3 + (\Delta \rho)^4,$$

$$y_3 = 4 - 3 \Delta \rho + 2 (\Delta \rho)^2 - (\Delta \rho)^3 + (\Delta \rho)^5.$$

Коэффициенты C_{ij} и u_{ij} уравнения (1) определяются на массиве экспериментальной и расчетной информации [19, 23–28] из условия минимума функционала

$$\Phi = \Phi_p + \Phi_{C_v} + \Phi_{p_s - T_s - \rho^\pm} + \Phi_{\mu^{-,+}} + \Phi_B \tag{10}$$

Здесь Φ_p , Φ_{C_v} , $\Phi_{p_s-T_s-\rho^\pm}$, $\Phi_{\mu^{-,+}}$, Φ_B – слагаемые функционала (10) соответственно минимизирующие погрешность описания $p - \rho - T$ -данных; изохорной теплоемкости C_v ; давления и плотности на линии фазового равновесия; выполнение требования равенства химических потенциалов на паровой и жидкостной ветвях линии насыщения; второго вириального коэффициента.

Для расчета идеально-газовых составляющих термодинамических функций использовано уравнение для идеально-газовой составляющей изобарной теплоемкости CO_2 , предложенное в [19]:

$$C_p^0 = R \left(1 + a_3 + \sum_{i=4}^8 a_i (b_i / t)^2 \exp(b_i / t) / (\exp(b_i / t) - 1)^2 \right) \text{ кДж/(кг·К)}.$$

В результате минимизации функционала (10) получены следующие значения параметров термического уравнения состояния (9):

$R=188,92405782$ Дж/(кг·К); $T_c=304,1282$ К; $\rho_c=467,6$ кг/м³; $p_c=7,3765$ МПа; $x_0=0,1124$; $x_1=0,3942$; $x_2=0,6926$; $x_3=0,4752$; $x_4=0,4152$; $x_5=0,6026$; $x_6=0,4133$; $x_7=0,41$; $x_8=0,4$; $x_9=0,45$; $x_{10}=0,47$; $x_{11}=0,4$; $n_1=4$; $n_2=2$; $n_3=23$; $n_4=2$; $s_0=16,0$; $s_1=21,1$; $s_2=27,0$; $l_0=13,095$; $l_1=l_2=1,695$;

$C_{31}=-2,7294282503085$; $C_{41}=-6,0332437477754$; $C_{51}=16,947670094279$;
 $C_{61}=20,105271617204$; $C_{71}=-71,111654707306$; $C_{81}=-20,358258647173$;
 $C_{91}=178,48260671561$; $C_{10,1}=-59,022348874127$; $C_{11,1}=-252,45251032245$;
 $C_{12,1}=216,77268095471$; $C_{13,1}=158,88380772495$; $C_{14,1}=-282,72112611776$;
 $C_{15,1}=33,191007615305$; $C_{16,1}=154,09703899443$; $C_{17,1}=-97,662521031854$;

$C_{18,1}=-8,0076212831607$; $C_{19,1}=33,063360256682$; $C_{20,1}=-15,550599721069$;
 $C_{21,1}=3,1804609730901$; $C_{22,1}=-2,4885699822476$; $C_{6,0}=1,2827701971214E-01$;

$C_{7,0}=-0,093678986911551$; $C_{8,0}=0,22423095948413$; $C_{9,0}=-0,45797797597044$;
 $C_{10,0}=-0,62302746907005$; $C_{11,0}=2,2922296562861$; $C_{12,0}=-0,096938422425833$;
 $C_{13,0}=-3,8621416714690$; $C_{14,0}=2,0506726026634$; $C_{15,0}=2,7963909889980$;

$C_{16,0}=-2,6702591648778$; $C_{17,0}=-0,56794405449814$; $C_{18,0}=1,3746075441867$;
 $C_{19,0}=-0,28856392421502$; $C_{20,0}=-0,24016962566497$; $C_{21,0}=0,13140105695458$;
 $C_{22,0}=-0,019174857925169$; $C_{22}=3,2146020717128$; $C_{23}=8,6721609314242$;
 $C_{24}=13,648114503649$; $C_{25}=9,8948211462488$; $C_{26}=2,1003742293870$; $C_{32}=2,3749785323578$;

$$\begin{aligned}
C_{33}=2,3319414074909; \quad C_{34}=3,3778087010507; \quad C_{35}=3,3414172268592; \quad C_{42}= & - \\
11,847794529955; \quad C_{43}= -22,199288894921; \\
C_{44}= -22,094747154306; \quad C_{45}= -10,014901451575; \quad C_{52}= -10,435722201906; \\
C_{53}=5,1306131128402; \quad C_{54}=11,232118888125; \quad C_{55}=3,4203453297795; \quad C_{62}=43,692225257054; \\
C_{62}=35,184217267388; \quad C_{62}=5,4528658149259; \quad C_{72}=30,311257700597; \quad C_{73}= & - \\
9,6224993044866; \quad C_{74}= -5,8640037383124; \\
C_{82}= -122,27377182758; \quad C_{83}= -53,932992990670; \quad C_{84}= 1,2797302218717; \\
C_{92}= -31,930751582802; \quad C_{93}=31,528801197460; \quad C_{10,2}=215,27173883340; \\
C_{10,3}=41,775221120279; \quad C_{11,2}= -16,743574656053; \quad C_{11,3}= -45,453874784831; \\
C_{12,2}= -234,62879049045; \quad C_{12,3}= -0,34910653904526; \quad C_{13,2}=79,194053690568; \\
C_{13,3}=18,335750229301; \quad C_{14,2}=154,47890001607; \quad C_{14,3}= -8,9981652922050; \\
C_{15,2}= -91,832583774319; \quad C_{15,3}=1,3980124344684; \quad C_{16,2}= -49,727009328086; \\
C_{17,2}=49,892290118222; \quad C_{19,2}= -10,383720758499; \quad C_{20,2}=2,7937994403319; \\
C_{21,2}=0,022030214323824; \quad C_{23,2}= -0,019887875798359; \quad C_{02}= -1,7770320964208; \\
C_{03}= -3,7572254229147; \quad C_{04}= -6,9943781967703; \quad C_{05}= -6,4980264479100; \\
C_{06}= -2,2221061653330; \quad C_{07}=0,065644370054033; \quad u_{00}=0,90954009835730; \\
u_{10}= -8,4691324268072; \quad u_{20}=78,012331034248; \quad u_{30}=5,3562271713089; \\
u_{40}=324,98303314936; \quad C_{11}=0,84207468032193; \quad C_{21}=0,73561136955402; \\
C_{10}=0,0042578812733255; \quad C_{20}=0,070298530106307; \quad C_{18,2}= 0; \quad C_{22,2}= 0; \\
\alpha=0,11; \quad \Delta=0,51; \quad \Delta_2 = \beta\delta - \alpha - \beta; \quad \Delta_3 = \Delta_4 = \beta\delta - 1.
\end{aligned}$$

Отклонения значений ρ , рассчитанных по уравнению состояния (9), от опытных и расчетных данных [19, 24, 25, 28] представлены на рис. 1–4. Видно, что точность описания ρ и C_v соответствует экспериментальной. Следует особо отметить, что уравнение состояния (9) хорошо описывает данные о C_v как в регулярной части термодинамической поверхности, так и окрестности критической точки. Значения плотности на линии насыщения рассчитаны с использованием уравнения линии упругости $P_s(T)$ двуокиси углерода, предложенной в [23].

Непараметрическое уравнение состояния (9), разработанное на основе метода псевдокритических точек [29–32], с кроссоверной функцией (3) качественно и количественно верно передает характерные особенности термодинамической как в регулярной области, так и в окрестности критической точки. Следует обратить внимание, что дальнейшее совершенствование предложенного метода связано, во-первых, с учетом в структуре уравнения (9) асимметричных составляющих [33–36], обеспечивающих учет

асимметрии термодинамической поверхности относительно критической изохоры, во-вторых, с включением в структуру фундаментального уравнения состояния (1) обобщенной масштабной переменной \tilde{x} (см. [42]), обеспечивающей описание линии фазового равновесия в соответствии с результатами, полученными в [38–44], в-третьих, с возможностью уточнить второй вириальный коэффициент $B T$ по методике [45, 46]. Результаты работы могут быть использованы при подготовке программ для дистанционного обучения по программам бакалавриата и магистратуры [47, 48].

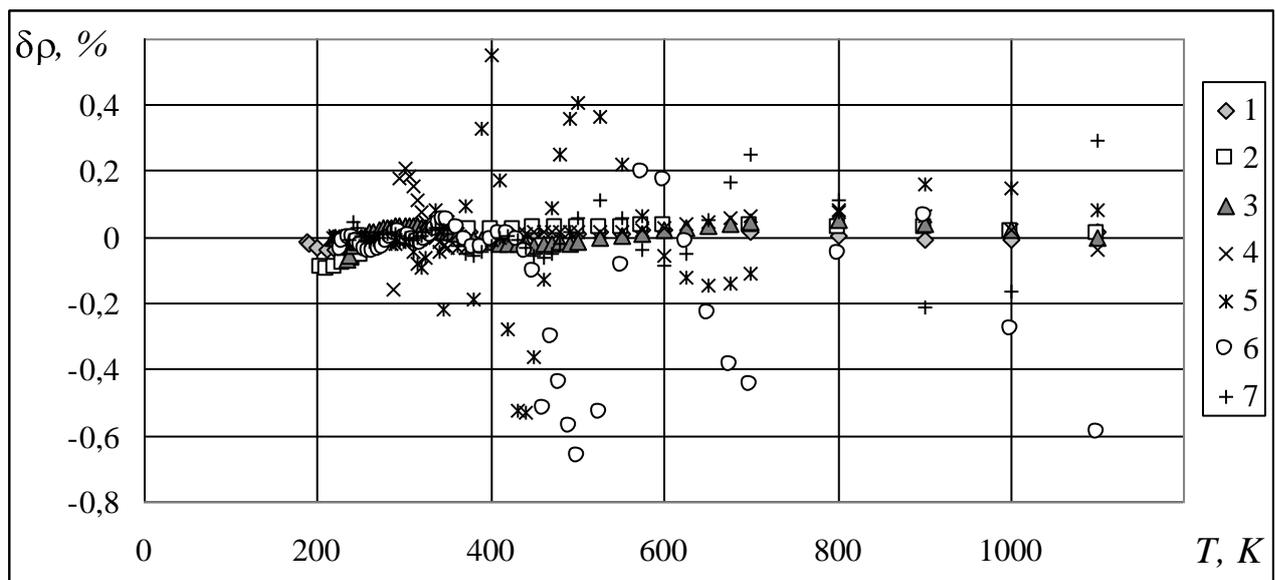


Рис. 1. Отклонения значений плотности в однофазной области, рассчитанных по уравнению (14), от расчетных данных [19]. Изобары: 1 – 0,05 МПа; 2 – 0,2 МПа; 3 – 1 МПа; 4 – 5 МПа; 5 – 20 МПа; 6 – 50 МПа; 7 – 100 МПа.

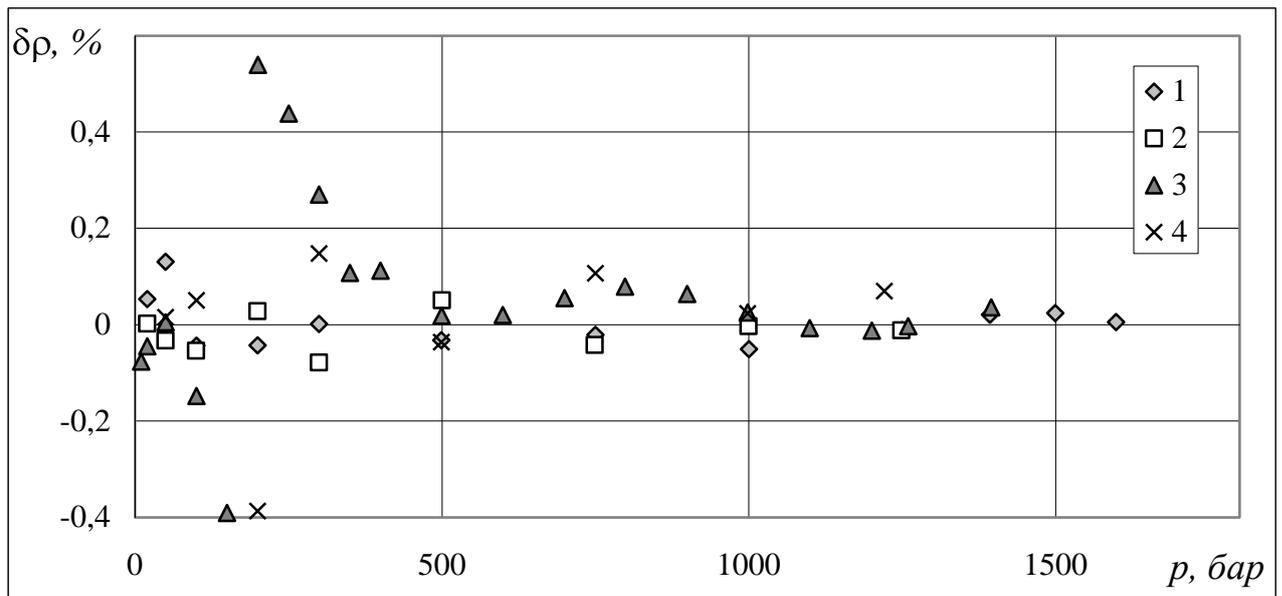


Рис. 2. Отклонения значений плотности в однофазной области, рассчитанных по уравнению (14), от опытных данных [28]. Изотермы: 1 – 310 К; 2 – 350 К; 2 – 400 К; 4 – 450 К.

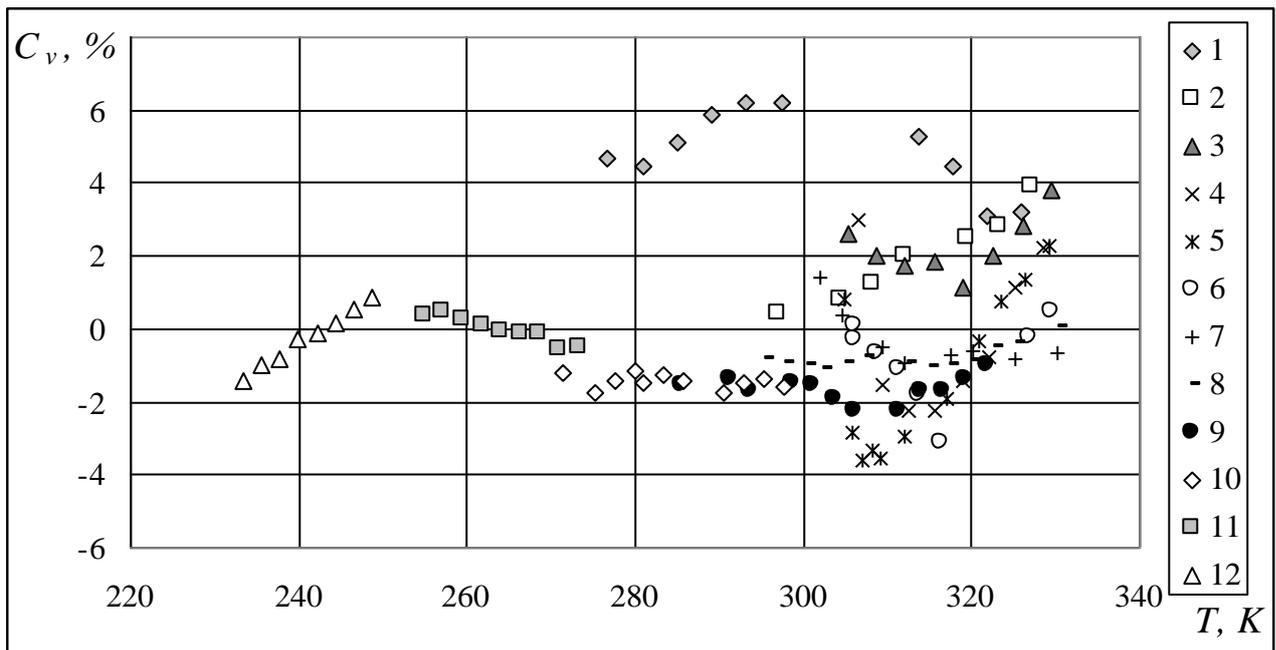


Рис. 3. Отклонения значений изохорной теплоемкости CO_2 , рассчитанных соответственно по уравнению состояния (10) от опытных данных [24]: 1 – 88,3 кг/м³; 2 – 181 кг/м³; 3 – 265 кг/м³; 4 – 368 кг/м³; 5 – 533 кг/м³; 6 – 615 кг/м³; 7 – 710 кг/м³; 8 – 792 кг/м³; 9 – 880 кг/м³; 10 – 972 кг/м³; 11 – 1050 кг/м³; 12 – 1140 кг/м³.

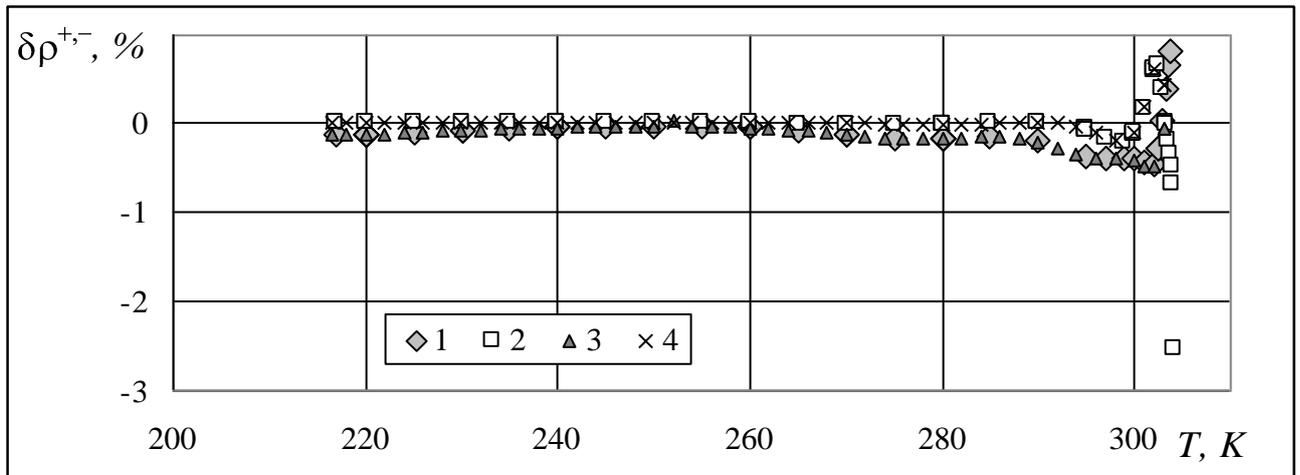


Рис. 4. Отклонения значений плотности ρ^- и ρ^+ , рассчитанных по уравнению (14), от данных [19,25]: 1 и 3 – $\rho < \rho_c$ [25] и [19], соответственно; 2 и 4 – $\rho > \rho_c$ [25] и [19], соответственно.

Список литературы:

1. 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.
2. Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Параметрические масштабные уравнения состояния для асимптотической окрестности критической точки. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ // ТФЦ – М.: ИВТАН. 1992. № 1 (93). С. 3–80.
3. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Описание поведения SF в области состояний от тройной точки до сверхкритического флюида // Теплофизика и аэромеханика. 2012. Т. 19. Вып. 6. С. 781–791.
4. Рыков А.В. и др. К вопросу описания термодинамической поверхности, включая критическую область, уравнениями состояния в физических переменных / А.В. Рыков, И.В. Кудрявцева, В.А. Рыков // Научный журнал НИУ ИТМО [Электронный ресурс]. – Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

5. 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.
6. 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.
7. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. Единое уравнение состояния R717, учитывающее особенности критической области // *Вестник Международной академии холода*. 2009. № 4. С. 29–32.
8. 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.
9. Козлов А.Д., Лысенков В.Ф., Попов П.В., Рыков В.А. Единое неаналитическое уравнение состояния хладагента 218 // *Инженерно-физический журнал*. 1992. Т. 62. № 6. С. 840–847.
10. Рыков В.А., Рыкова И.В. Единое уравнение состояния хладагента R134a, учитывающее особенности критической области // *Вестник Международной академии холода*. 2000. № 3. С. 29.
11. Кудрявцева И.В. и др. О структуре фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию жидкости и пара / Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. // *Научный журнал НИУ ИТМО*, 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>
12. 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.
13. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Ассимметричное единое уравнение состояния R134a // *Вестник Международной академии холода*. 2008. № 2. С. 36–39.
14. 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. Серия «Холодильная техника и кондиционирование»*, 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>
15. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Аммиак. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость

звука в диапазоне температур 196-606 К и давлений 0,001-100 МПа. ГСССД 227-2008. Деп. в ФГУП Стандартиформ 15.05.2008 г., № 837-2008 кк.

16. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Хладон R23. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 235...460 К и давлений 0,01...25 МПа. ГСССД 214-06. Деп. в ФГУП Стандартиформ 08.06.2006 г., № 816-06 кк.

17. Рыков В.А., Устюжанин Е.Е., Попов П.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Хладон R-218. Плотность, энтальпия, энтропия, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука в диапазоне температур 160...470 К и давлений 0,001...70 МПа. ГСССД 211-05. Деп. в ФГУП Стандартиформ 08.12.2005 г., № 813-05 кк.

18. Рыков С.В., Кудрявцева И.В. Выбор структуры асимметричных масштабных функций свободной энергии в физических переменных // Вестник Международной академии холода. 2009. № 1. С. 43–45.

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. С. 1509–1596.

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

21. Рыков В.А. Масштабные функции свободной энергии Ar, C₂ H₆, CO₂, Xe, N₂, O₂. // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. Вып. 3. С. 792.

22. Рыков В.А. Описание широкой окрестности критической точки с помощью масштабной функции свободной энергии // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2349–2350.

23. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В., Селина Е.Г., Курова Л.В. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуокиси углерода // Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 1. С. 25.

24. 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.

25. 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.

26. Nicola G. Di., Giuliani G., Polonara F., Stryjek R. *PVTx* measurements for the R125 + CO₂ system by the Burnett method // *Fluid Phase Equilibria*. 2002. Vol. 199. P. 161–174.
27. 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.
28. 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.
29. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // *Журнал физической химии*. 1986. Т. 60. № 3. С. 789–793.
30. 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.
31. Рыков В.А. Методика выбора масштабной функции свободной энергии // *Журнал физической химии*. 1984. Т. 58, № 11. С. 2852–2853.
32. Рыков В.А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств $(\partial T/\partial S)_V = 0$ и $(\partial V/\partial p)_T = 0$ // *Журнал физической химии*. 1985. Т. 59. № 11. С. 2905–2906.
33. Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Метод расчета асимметричных составляющих свободной энергии и уравнения состояния // Тезисы докладов XXII международной конференции «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество», 2007. С. 175–176.
34. Рыков С.В. Метод построения асимметричных составляющих свободной энергии // Сборник «Проблемы пищевой инженерии», СПбГУНиПТ. СПб. 2006 г., Деп. в ВИНТИ 23.06.06. № 833-B2006. с. 53–56.
35. 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-B2006.
36. Кудрявцева И.В. Асимметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента R134a // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2007, – 143 с.
37. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния, верно воспроизводящее метастабильную область // *Инженерно-физический журнал*. 1985. Т. 49, № 3. С. 506–507.
38. 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.

39. 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.

40. 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.

41. 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>

42. Рыков В.А. Метод расчета p - T параметра спинодали // Инженерно-физический журнал. 1986. Т. 50. № 4. С. 675–676.

43. Кудрявцева И.В. и др. Модифицированное уравнение линии насыщения, удовлетворяющее требованиям масштабной теории / Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2013. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

44. 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>

45. Клецкий А.В., Метропов В.В. Второй вириальный коэффициент метана // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 38–40.

46. Клецкий А.В., Метропов В.В. Соотношение между эффектом Джоуля-Томсона и вторым вириальным коэффициентом // Вестник Международной академии холода. 2012. № 2. С. 19–20.

47. Арет В.А. и др. О подготовке учебных материалов для обучения инженеров в интернете / Арет В.А., Кулаев Д.Х., Малявко Д.П., Морозов Е.А. // Научный журнал

НИУ ИТМО. Серия «Холодильная техника и кондиционирование», 2006. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru>

48. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Селина Е.Г., Рыков В.А., Курова Л.В. Современные технологии обучения на примере освоения методов расчета равновесных свойств индивидуальных веществ // Материала XIX Международной научно-методической конференции “Современное образование: содержание, технологии, качество”. Санкт-Петербург, 24 апреля 2013 г. Т. 1. С. 103–104.