

УДК 536.71

Особенности расчета термодинамических характеристик сверхкритических флюидов, используемых в скф-технологиях

Канд. техн. наук **Рыков С.В.**, канд. техн. наук **Кудрявцева И.В.**, 165627@niuitmo.ru
д-р техн. наук **Рыков В.А.** rikov.zav.kaf@irbt-itmo.ru
Университет ИТМО
Институт холода и биотехнологий
921002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

Дано физическое обоснование новому уравнению состояния, используемому для расчета равновесных характеристик сверхкритических флюидов (СКФ). Особенностью данного метода является, во-первых, возможность использовать его во всей рабочей области, включая область сильно развитых флуктуаций плотности, во-вторых, простоту расчетной схемы. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что уравнение состояния, лежащее в основе расчетной схемы, в отличие от известных уравнений состояния, удовлетворяющих масштабной гипотезе, не содержит нелинейных индивидуальных параметров.

Ключевые слова: сверхкритические флюиды, диоксид углерода, уравнение состояния, кроссоверная функция, изохорная теплоемкость.

Features of calculation of thermodynamic characteristics of the supercritical fluids used in scf-technologies

Rykov S.V., Kudryavtseva I.V., Rykov V.A.
University ITMO
Institute of Refrigeration and Biotechnologies
191002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

The physical substantiation is given the new equation of state used for calculation of equilibrium characteristics of supercritical fluids. Feature of the given method is, first, possibility to use it in all working area, including area of strongly developed fluctuations of density, secondly, simplicity of the settlement scheme. Last circumstance is caused by that the equation of a condition underlying the settlement scheme, unlike the known equations of a condition satisfying to a scale hypothesis, does not contain nonlinear individual parameters.

Key words: supercritical fluids, carbon dioxide, equation of state, crossover function, isochoric heat capacity.

В работах [1–8] рассмотрены возможные пути решения проблемы расчета равновесных свойств сверхкритических флюидов в широкой области параметров состояния, в том числе в области сильно развитых флуктуаций плотности. Актуальность данной проблемы обусловлена тем, что в последние три десятилетия в пищевой и косметической промышленности все большее развитие получают технологии, в основе которых лежит использование растворяющей способности сверхкритических флюидов. Эти технологии дают возможность извлекать из растительного сырья вкусовые и ароматические компоненты, которые используются в качестве добавок в конечной продукции [9].

Отличительной особенностью критической области является существенное, в разы, изменение ряда теплофизических характеристик, таких как изохорная C_v и изобарная C_p теплоемкости, изотермическая сжимаемость K_T , что, с одной стороны, делает эту область параметров состояния перспективной для разработки инновационных технологий в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, с другой стороны, предъявляет повышенные требования к методам расчета равновесных свойств рабочих тел в этой области.

Как показано в [1–8] на примере расчета термодинамических характеристик диоксида углерода, нашедшего широкое применение при реализации СКФ-технологии в пищевой и косметической промышленности, перспективным является подход, в основе которого лежит идея использовать в качестве исходной термодинамической функции свободную энергию Гельмгольца F , которая в переменных плотность ρ и температура T является характеристической функцией [10–15].

К недостаткам подхода, развитого и реализованного в [1–8] в настоящее время относят только то, что в отличие от методов расчета равновесных свойств индивидуальных веществ на основе параметрических уравнений состояния [16], уравнение состояния, разработанные в рамках метода псевдокритических точек [16–22]:

$$F(\rho, T) = RT_c u_i f(t, \omega) |\Delta\rho|^{\delta+1} a_0 x + F_0(T) + RT \ln \omega + RT \omega \sum_{i=1}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3} C_{ij} \tau_1^j \Delta\rho^i, \quad (1)$$

лежащее в основе метода [1–8], не является физически обоснованным. Последнее утверждение основано на том, что масштабная функция свободной $a_0 x$, входящая в (1), фактически «сконструирована» таким образом, чтобы удовлетворять масштабной гипотезе.

В формуле (1) использованы обозначения: 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; $x = \tau / |\Delta\rho|^{1/\beta}$ – масштабная переменная.

Покажем, что выражение (1) с масштабной функцией $a_0 x$ в виде [23–26]:

$$a(x) = A(x + x_1)^{2-\alpha} + B(x + x_1)^\gamma + C \quad (2)$$

может быть строго рассчитано на основе феноменологической теории критических явлений [27].

Рассчитаем на основе свободной энергии Гельмгольца (1) и термодинамического равенства $S = - \partial F / \partial T$ ρ выражение для энтропии S :

$$S_{\rho, T} = -Ru_i f \omega |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} a'_0 x - \\ -F'_0 T - R \ln \omega - R\omega \sum_{i=1}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3} C_{ij} \tau_1^j \Delta\rho^i + Rt^{-1} \omega \sum_{i=1}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3} j C_{ij} \tau_1^{j-1} \Delta\rho^i. \quad (3)$$

Выделим в (3) сингулярную составляющую энтропии:

$$\Delta S_{\rho, T} = -|\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} a'_0 x, \quad (4)$$

где

$$\Delta S_{\rho, T} = S - S_{reg} / Rf(\omega), \quad (5)$$

$$S_{r, \rho, T} = -F'_0 T - R \ln \omega - R\omega \sum_{i=1}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3} C_{ij} \tau_1^j \Delta\rho^i + Rt^{-1} \omega \sum_{i=1}^{n_3} \sum_{j=0}^{j_3} j C_{ij} \tau_1^{j-1} \Delta\rho^i. \quad (6)$$

Рассчитаем функцию $a'_0 x$ на основе феноменологической теории критических явлений, согласно которой масштабную гипотезу, по аналогии с [28], можно представить в виде уравнения:

$$\Delta S \cdot C_v^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} = \varphi_0 + \varphi_2 \cdot m^2. \quad (7)$$

Представим параметр m в виде:

$$m = \Delta\rho \cdot C_v^{\frac{\beta}{\alpha}}. \quad (8)$$

Здесь $\Delta S = \rho T_c / p_c s_{\rho, T} - s_0_{\rho, T}$; s – энтропия; $s_0_{\rho, T}$ – регулярная функция температуры; p_c – критическое давление; β – критический индекс кривой сосуществования; $\Delta\rho = \rho / \rho_c - 1$; φ_0 и φ_2 – постоянные коэффициенты.

В асимптотической окрестности критической точки имеем:

$$C_v(\rho, T) = A |\Delta\rho|^{-\alpha/\beta} x + x_1^{-\alpha}, \quad (9)$$

где $x = \tau / |\Delta\rho|^{1/\beta}$ – масштабная переменная; $\tau = T / T_c - 1$; x_1 – параметр линии псевдокритических точек [17], значение которого определяется из уравнения:

$$\frac{T_{C_v}(\rho) - T_c}{T_c} = -x_1 |\Delta\rho|^{1/\beta}. \quad (10)$$

Подставим (8) в уравнение (7) и получим:

$$\frac{\rho T_c}{p_c} s_{\rho, T} - s_0_{\rho, T} = C_v^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \left(\varphi_0 + \varphi_2 \Delta\rho^2 C_v^{\frac{2\beta}{\alpha}} \right). \quad (11)$$

Учитывая зависимость (9), найдем

$$\frac{\rho T_c}{P_c} s_{\rho, T} - s_0 T = A^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} |\Delta\rho|^{1-\alpha/\beta} (x+x_1)^{1-\alpha} \left(\varphi_0 + \varphi_2 A^{\frac{2\beta}{\alpha}} (x+x_1)^{-2\beta} \right). \quad (12)$$

Из (12) найдем выражение для энтропии:

$$\frac{\rho T_c}{P_c} s_{\rho, T} = A^* |\Delta\rho|^{1-\alpha/\beta} (x+x_1)^{1-\alpha} + \varphi_2^* (x+x_1)^{\gamma-1} + \frac{\rho T_c}{P_c} s_0 T, \quad (13)$$

где $A^* = A^{\frac{\alpha-1}{\alpha}} \varphi_0$; $\varphi_2^* = \varphi_2 \cdot A^{\frac{2\beta}{\alpha}} / \varphi_0$.

Из выражения (13) следует, что с точностью до постоянных коэффициентов A и B мы приходим, если воспользоваться термодинамическим равенством $F = - \int S_{\rho, T} dT$, к масштабной функции свободной энергии Гельмгольца (2).

Таким образом, метод описания равновесных свойств сверхкритических флюидов, предложенный в [1] и апробированный на примере описания термодинамических свойств диоксида углерода, получил физическое обоснование в рамках феноменологической теории критических явлений и гипотезы Бенедика [29]. Следует отметить, что фундаментальное единое уравнение состояния (1) находит широкое применение не только при расчете равновесных свойств сверхкритических флюидов, используемых в СКФ-технологиях, но и для расчета термодинамических характеристик технически важных веществ, используемых в холодильной и криогенной техники [30–38]. Дальнейшее совершенствование рассмотренного в работе метода расчета равновесных свойств СКФ связано с введением в структуру уравнения (1) вместо масштабной переменной x «обобщенной» масштабной переменной \tilde{x} [39] и использованием предложенных в [40–51] моделей линии фазового равновесия, удовлетворяющих масштабной теории.

Литература

1. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Метод расчета равновесных свойств сверхкритических флюидов, используемых в СКФ-технологиях // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2. С. 29.
2. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2008. № 2. С. 6–11.
3. Кудрявцева И.В., Рыков В.А., Рыков С.В., Селина Е.Г., Курова Л.В. Метод расчета плотности и теплоты парообразования двуоксида углерода // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 1. С. 25.
4. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Новое уравнение для «кажущейся» теплоты парообразования // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2. С. 30.
5. Рыков С.В. Выбор структуры масштабных функций асимметричного уравнения состояния // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2009. № 2. С. 1–6.
6. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. К вопросу описания термодинамической поверхности, включая критическую область, уравнениями состояния в физических

- переменных // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 1. С. 4.
7. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков С.В. Анализ структуры непараметрического уравнения состояния скейлингового вида // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 2.
 8. Kozlov A.D., Lysenkov V.F., Popov P.V., Rykov V.A. Single non-analytic equation of R218 chladon state // Инженерно-физический журнал. 1992. Т. 62. № 6. С. 840–847.
 9. 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.
 10. Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. О структуре фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию жидкости и пара // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2009. № 1. С. 35–38.
 11. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в физических переменных // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 25. № 2. С. 345.
 12. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и метод псевдокритических точек // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 4.
 13. Рыков В.А. Уравнение состояния в критической области, построенное в рамках метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2605.
 14. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Непараметрическое масштабное уравнение состояния, не содержащее дифференциальных биномов // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 7.
 15. 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.
 16. 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.
 17. Рыков В.А. О гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1986. Т. 60. № 3.
 18. Rykov V.A. Method of constructing a single equation of state satisfying the requirements of the scaling hypothesis // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 1985. Т. 48. № 4. С. 476–481.
 19. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния в ρ – T –переменных с учетом неасимптотических членов // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 2069.
 20. 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 and Thermophysics. 1985. Т. 48. № 3. С. 341–345.

21. Рыков В.А. Структура сингулярных членов свободной энергии, верно воспроизводящих неасимптотические поправки термодинамических функций // Инженерно-физический журнал. 1985. Т. 49. № 6. С. 1027–1033.
22. 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 and Thermophysics. 1986. Т. 49. № 6. С. 1502-1508.
23. Лысенков В.Ф., Рыков В.А., Яковлева М.В. Рабочая область асимптотических масштабных уравнений состояния // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28. № 5. С. 1034.
24. Рыков А.В., Кудрявцев Д.А., Рыков В.А. Метод расчета параметров масштабной функции свободной энергии // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. № 5. С. 50–53.
25. Рыков В.А. Уравнение «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 10.
26. Рыков В.А. Анализ масштабного уравнения состояния, основанного на гипотезе «псевдоспинодальной» кривой // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2354.
27. Мигдал А.А. Уравнение состояния вблизи критической точки // ЖЭТФ. 1972. Т. 62. № 4. С. 1559–1573.
28. Берестов А.Т. Исследование уравнения состояния в широкой окрестности критической точки // Дис. на соискание уч.ст. канд. физ.-мат. наук. –М.: – 1977. – 103 с.
29. Бенедек Дж. Спектроскопия оптического смещения и ее применения к задачам физики, химии, биологии и техники // УФН. 1972. Т. 106. С. 481–504.
30. Носков А.Н., Петухов В.В. Изменение параметров состояния пара хладагента в элементарном рабочем процессе маслозаполненного холодильного винтового компрессора // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2007. № 1. С. 10–14.
31. Докукин В.Н., Емельянов А.Л., Носков А.Н. Результаты испытаний маслозаполненного винтового компрессора малой производительности в высокотемпературных режимах // Вестник Международной академии холода. 2009. № 1. С. 6–8.
32. Носков А.Н., Петухов В.В., Чернов Н.П. Результаты испытаний маслозаполненного винтового компрессора малой производительности // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2007. № 1. С. 15–18.
33. Носков А.Н., Зимков А.А. Расчет процесса сжатия маслозаполненного холодильного винтового компрессора // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 1. С. 3.
34. Носков А.Н., Зимков А.А. Расчет процесса всасывания маслозаполненного холодильного винтового компрессора // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2012. № 1. С. 2.
35. Бараненко А.В., Кириллов В.В., Сивачев А.Е. О выборе хладоносителя для систем косвенного охлаждения // Вестник Международной академии холода. 2010. № 2. С. 22–24.

36. Ховалыг Д., Бараненко А.В. Методы расчета градиента давления двухфазного потока при течении в малых каналах // Вестник Международной академии холода. 2012. № 1. С. 3–10.
37. Бараненко А.В., Кириллов В.В. Разработка хладоносителей на основе электролитных водно-пропиленгликолевых растворов // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2007. № 3. С. 38–41.
38. Цветков О.Б. Исследования теплофизических свойств холодильных агентов в Санкт-Петербургском государственном университете низкотемпературных и пищевых технологий // Вестник Международной академии холода. 2011. № 1. С. 8–9.
39. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий. Санкт-Петербург, 2009.
40. Кудрявцева И.В., Камоцкий В.И., Рыков С.В., Рыков В.А. Расчет линии фазового равновесия диоксида углерода // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2. С. 31.
41. 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.
42. Ustyuzhanin E. E., Shishakov V. V., Abdulagatov I. M., Popov P. V., Rykov V. A., Frenkel M. L. Scaling Models of Thermodynamic Properties on the Coexistence Curve: Problems and Some Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2012. Vol. 6. N 8. P. 912–931.
43. Устюжанин Е.Е., Абдулагатов И.М., Попов П.В., Шишаков В.В., Рыков В.А. Скейлинговые модели для описания термодинамических свойств на пограничной кривой: характеристики и критерии // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. 2008. № 34-35. С. 159–171.
44. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. Модифицированное уравнение линии насыщения, удовлетворяющее требованиям масштабной теории // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 3.
45. Рыков В.А. Термодинамические свойства R23 на линии насыщения в диапазоне температур от 180 до 298 К // Вестник Международной академии холода. 2000. № 4.
46. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков С.В. Описание метастабильной области непараметрическими уравнениями состояния скейлингового вида // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 6.
47. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Рыков В.А. Описание метастабильной области в рамках параметрического представления масштабной теории // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Холодильная техника и кондиционирование. 2013. № 2. С. 5.
48. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Рыков В.А. Непараметрическое уравнение состояния скейлингового вида и расчет равновесных свойств сверхкритических флюидов //

Научный журнал НИУ ИТМО. Серия: Процессы и аппараты пищевых производств. 2013. № 2. С. 28.

49. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния хладона R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.
50. Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А., Рыков С.В. Единое неаналитическое уравнение состояния перфторпропана, удовлетворяющее масштабной теории критических явлений // Вестник Международной академии холода. 2013. № 3. С. 22–26.
51. Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков С.В. Уравнения линии насыщения и упругости хладона R218 // Вестник Международной академии холода. 2013. № 4. С. 54–57.