

СТАТЬЯ

УДК 536.24

**УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ
ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ**

Горбунов А.А., Емельянов В.М., Леднев А.К.

*ФГБУН Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва,
e-mail: icingsugar@mail.ru*

Проведен анализ двух подходов к описанию состояния бинарной газовой смеси вблизи термодинамической критической точки: с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса и закона Дальтона. Первый подход основан на предположении, что смесь подчиняется уравнению состояния того же вида (уравнению Ван-дер-Ваальса), что и для чистых компонент, а коэффициенты уравнения для смеси выражаются через коэффициенты уравнений для чистых компонент и с использованием различных моделей смешения. Вторым подходом основан на предположении, что давление смеси является суммой давлений компонент (закон Дальтона). В рамках первого подхода проведены расчеты критической температуры и давления для конкретных смесей с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса для нескольких значений константы, отвечающей за взаимодействие компонент разного вида. Показано, что при соответствующем выборе модели смешения первый подход дает удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными. Подход, основанный на законе Дальтона, хорошо описывает поведение бинарной смеси вблизи термодинамической критической точки при внесении поправки к давлению, отвечающей за взаимодействие молекул разных компонент между собой. Для ряда смесей определено оптимальное численное значение поправки.

Ключевые слова: критическая термодинамическая точка, бинарная смесь, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, закон Дальтона, численный расчет

**EQUATION OF STATE OF A BINARY MIXTURE NEAR
THE CRITICAL POINT**

Gorbunov A.A., Emelyanov V.M., Lednev A.K.

Institute for Problems in Mechanics RAS, Moscow, e-mail: icingsugar@mail.ru

Two methods of description of the state of binary mixture near the critical point are considered: with the use of the van der Waals equation and Dalton law. The state of binary mixture is analyzed. The first method implies that the form of the mixture equation of state is the same as that of the equation of state (van der Waals) of the pure components of the mixture. The coefficients of the equation of state of the mixture are assumed to be functions of the coefficients of the equations of pure components, so called mixing rules. The second method implies that the pressure of the mixture is the sum of the pressures of the components (the Dalton law). The calculations of critical temperature and pressure for various mixtures are compared with the experiments. It is shown that when a proper mixing rule is used the first method provides good agreement with the experimental data. The second method adequately describes the state of the mixture near the critical point when the pressure is corrected by a value depending on interaction of the molecules of different components. The value of the pressure correction is determined for various mixtures.

Keywords: thermodynamical critical point, binary mixture, van der Waals equation of state, Dalton law, numerical computation

Интерес к газовым смесям вызван их широким распространением в природе и применением в различных отраслях промышленности. Газовые смеси используются при производстве и регенерации катализаторов, в фармацевтической промышленности, при производстве биодизельного топлива (рапс + спирт), при повышении нефтеотдачи (углекислота + нефть), в качестве теплоносителя для ядерных реакторов ($\text{He} + \text{N}_2$), для аккумуляции энергии, полученной от альтернативных источников энергии, и во многих других областях. Среди наиболее востребованных смесей можно назвать смеси углекислого газа с углеводородами, смеси углеводородов, смеси воды с углекислым газом, аммиаком, сероводородом, углеводородами и др.

Важным с научной и практической точки зрения является изучение поведения таких смесей вблизи критической точки и описание состояния смесей с помощью наиболее простого уравнения, члены которого имеют ясный физический смысл, а само оно удобно для моделирования процессов теплопереноса в смеси сверхкритических флюидов (СКФ) [1, 2].

Материалы и методы исследования

В литературе можно найти различные уравнения состояния бинарной смеси, которые учитывают особенности взаимодействия молекул данной пары компонент [3–5]. Как правило, такие уравнения состояния содержат эмпирические константы и предназначены для описания смесей

при решении конкретных технических задач. При этом предполагается, что уравнение состояния для смеси имеет тот же вид, что и уравнения для чистых компонент, составляющих смесь. Такая постановка подразумевает необходимость нахождения законов (mixing rules), связывающих коэффициенты в уравнении для смеси с коэффициентами, входящими в уравнения для индивидуальных компонент. Такой подход, в частности, был предложен в работе [6], где проведен анализ зависимостей коэффициентов уравнения состояния Ван-дер-Ваальса для смеси от коэффициентов уравнений для индивидуальных компонент.

Если состояние каждой компоненты описывается уравнением Ван-дер-Ваальса

$$p_i = \frac{R_i \rho_i T}{1 - b_i \rho_i} - a_i \rho_i^2, \quad i = 1, 2 \quad (1)$$

и уравнение для смеси имеет тот же вид

$$p_{см} = \frac{R_{см} \rho_{см} T}{1 - b_{см} \rho_{см}} - a_{см} \rho_{см}^2, \quad (2)$$

то согласно этой работе

$$a_{см} = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2, \quad (3)$$

$$b_{см} = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2. \quad (4)$$

Здесь считается, что коэффициенты a_{12} и b_{12} отвечают за взаимодействие молекул компонент первого типа с молекулами компонента второго типа и являются комбинацией коэффициентов a_1 и a_2 и b_1 и b_2 .

Однако такой подход имеет ряд недостатков. Во-первых, коэффициент, отвечающий за взаимодействие молекул разных компонент, a_{12} , выражается через коэффициенты a_1 и a_2 , которые в принципе не содержат информацию о взаимодействии молекул разных компонент, поскольку определялись тем или иным способом для однокомпонентного газа. Во-вторых, такой подход достаточно разумен только для бинарных смесей, когда возможно проследить за физическим содержанием выражений коэффициентов смеси через исходные коэффициенты для одной и другой компоненты. Для случая трех и более компонент его реализация будет сопряжена с большими трудностями в связи с необходимостью предложить правила смешения, имеющие ясное физическое содержание.

Более того, даже для двухкомпонентного газа полученное таким методом уравнение может давать как завышенное, так и заниженное по сравнению с реальным давлением, что требует введения соответствующей поправки.

Альтернативой описанному может явиться подход, основанный на использовании закона Дальтона, в соответствии с которым давление смеси является суммой давлений компонент. Строго говоря, закон Дальтона справедлив для идеального газа, когда молекулы считаются материальными точками и взаимодействуют друг с другом только при столкновениях. В этом случае в результате суммирования для смеси получается уравнение того же вида (уравнение Клапейрона – Менделеева), что и у исходных компонент с газовой постоянной смеси, выраженной через газовые постоянные компонент.

В случае реального газа, когда необходимо учитывать отталкивание и притяжение молекул, давление смеси может оказаться больше или меньше суммы давлений компонент. А выражение для суммы давлений в общем случае не приводится к виду уравнений для отдельных компонент. В этом случае в выражение для давления должна быть внесена поправка, учитывающая взаимодействие молекул разного типа. Величина этой поправки должна зависеть от конкретного вида потенциала взаимодействия молекул разных типов, входящих в смесь.

Результаты исследования и их обсуждение

В настоящей работе приводится сравнение двух упомянутых подходов для описания состояния бинарной смеси вблизи критической точки. На основе сравнения с экспериментальными данными по конкретным смесям определено оптимальное правило смешения для смеси Ван-дер-Ваальса в рамках первого подхода и найден вид поправки к давлению смеси для второго подхода.

1. Смесь Ван-дер-Ваальса

Согласно [6] значение a_{12} для большинства веществ лежат в диапазоне от нуля до полусуммы значений коэффициентов a_1 и a_2 для чистых компонент

$$0 < a_{12} < \frac{a_1 + a_2}{2}.$$

Пусть

$$a_{12} = \alpha \frac{a_1 + a_2}{2},$$

где α – некоторый коэффициент $0 \leq \alpha \leq 1$, представляющий собой долю полусуммы a_1 и a_2 в значении параметра a_{12} смеси.

В данной работе сделаны расчеты критической температуры и давления смеси с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса (1) для нескольких значений α в сравнении с экспериментальными значениями кри-

тической температуры и давления с целью определить оптимальное значение α .

В качестве примера на рис. 1 приведены данные измерений [7] и результаты расчетов критической температуры смеси CO_2+SF_6 . Видно, что наиболее близки к экспериментальным значениям расчетные значения критической температуры при $\alpha = 0,75$.

На рис. 2 приведены данные измерений и расчетные значения критического давления смеси CO_2+SF_6 в зависимости от массовой концентрации SF_6 для тех же значений α . Видно, что, так же как и для случая критической температуры, наиболее близки к измеренным значения критического давления, полученные для $\alpha = 0,75$.

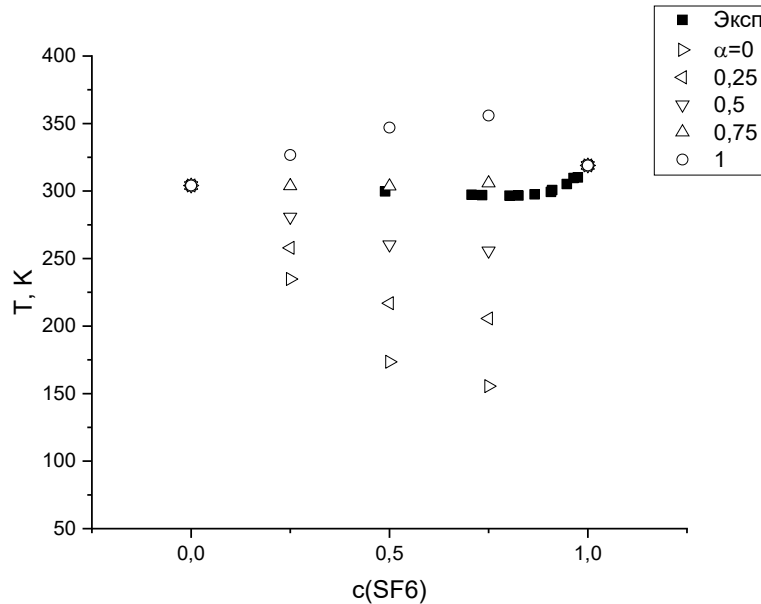


Рис. 1. Расчетная и экспериментальная критические температуры смеси углекислого газа и шестифтористой серы (CO_2+SF_6) при различных значениях массовой концентрации SF_6 . ■ – данные измерений [7]

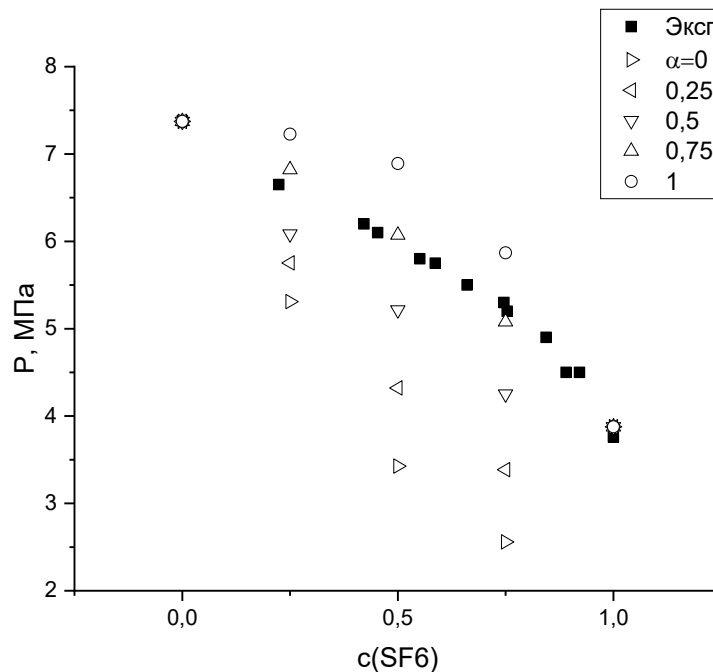


Рис. 2. Критическое давление смеси углекислого газа и шестифтористой серы (CO_2+SF_6) при различных концентрациях SF_6 . ■ – данные измерений [7]

2. Уравнение состояния смеси на основе закона Дальтона

Получим уравнение смеси на основе закона Дальтона. Пусть состояние каждой компоненты описывается уравнением Ван-дер-Ваальса (1).

В соответствии с законом Дальтона давление смеси равно сумме давлений компонентов

$$p_{\text{см}} = \frac{R_1 \rho_1 T}{1 - b_1 \rho_1} - a_1 \rho_1^2 + \frac{R_2 \rho_2 T}{1 - b_2 \rho_2} - a_2 \rho_2^2. \quad (5)$$

Используя соотношения

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho_{\text{см}} c, \\ \rho_2 &= \rho_{\text{см}} (1 - c), \end{aligned}$$

где c – массовая концентрация первого компонента, уравнение (5) может быть приведено к виду

$$\begin{aligned} p_{\text{см}} &= \left[\frac{R_1 c}{1 - b_1 c c_{\text{см}}} + \frac{R_2 (1 - c)}{1 - b_2 (1 - c) c_{\text{см}}} \right] c_{\text{см}} T - \\ &- \left[a_1 c^2 + a_2 (1 - c)^2 \right] c_{\text{см}}^2. \quad (6) \end{aligned}$$

По этой формуле были проведены расчеты для определения критического давления смеси. При этом критическая плотность смеси вычислялась на основе зависимости, предложенной в [6]. Критическая температура смеси бралась из опытных данных.

Расчет по уравнению (6), которое не учитывает взаимодействия молекул раз-

ных компонент, даёт завышенные значения критического давления по сравнению с экспериментом. Ранее ([3]) для коррекции давления, полученного с помощью модифицированного уравнения состояния Бенедикта – Вебба – Рабина, была предложена поправка, учитывающая взаимодействие молекул компонент, пропорциональная произведению молярной концентрации $x(1-x)$ и коэффициентом пропорциональности, зависящим от квадрата плотности. Это дало возможность привести расчетные данные в соответствие с экспериментом. С учетом этого в данной работе вводится аналогичная поправка в виде

$$A_{12} c(1 - c) \rho_{\text{см}}^2,$$

где A_{12} – коэффициент, отвечающий за взаимодействие компонент разного вида. При этом уравнение для смеси будет иметь вид

$$\begin{aligned} p_{\text{см}} &= \left[\frac{R_1 c}{1 - b_1 c c_{\text{см}}} + \frac{R_2 (1 - c)}{1 - b_2 (1 - c) c_{\text{см}}} \right] c_{\text{см}} T - \\ &- \left[a_1 c^2 + A_{12} c(1 - c) + a_2 (1 - c)^2 \right] c_{\text{см}}^2. \quad (7) \end{aligned}$$

На рис. 3 приведены зависимости критического давления от концентрации для смеси углекислого газа и шестифтористой серы, полученные в эксперименте [7] и рассчитанные по уравнению без поправки (6) и с поправкой (7) при различных значениях коэффициента A_{12} .

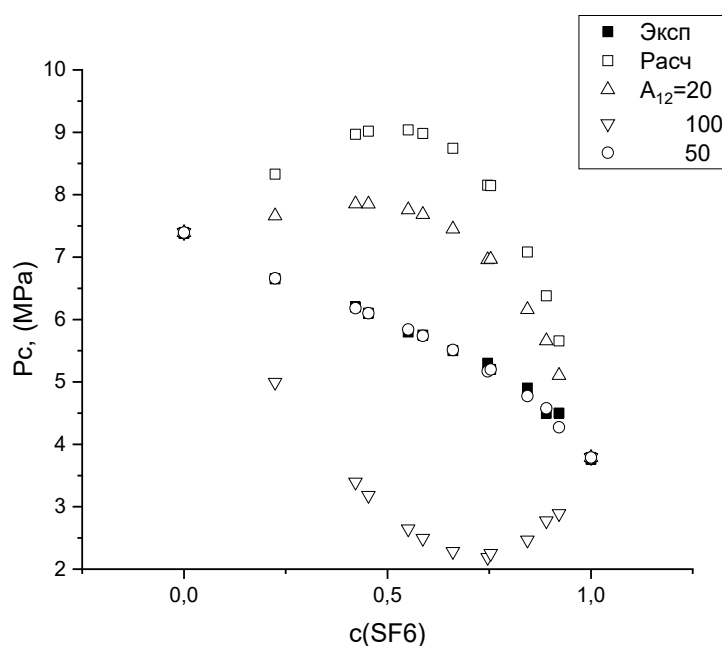


Рис. 3. Критическое давление смеси углекислого газа и шестифтористой серы ($\text{CO}_2 + \text{SF}_6$) в зависимости от массовой концентрации SF_6 в смеси: ■ – эксперимент [7]

Оптимальные значения параметров a_{12} , A_{12} и α для различных смесей

Смесь	Ван-дер-Ваальс		Дальтон	
	a_{12} , м ⁵ /кг·с	α	A_{12} , м ⁵ /кг·с	α
CO ₂ +SF ₆	62,07	0,75	50	0,60
CO ₂ +CH ₄	363,49	0,88	160	0,39
CO ₂ +C ₂ H ₆	221	0,75	200	0,68
C ₂ H ₆ +C ₃ H ₆	464,34	1,15	343	0,85
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	481,30	1,25	350	0,90

Из рисунка видно, что значения критического давления, полученные по уравнению (6), лежат значительно выше экспериментальных значений. При введении поправки можно добиться хорошего совпадения расчетных и опытных данных. В данном случае наилучшее совпадение имеет место при $A_{12} = 50$ м⁵/с·кг.

Так же как и для случая газа Ван-дер-Ваальса, параметр A_{12} можно связать с параметрами a_1 и a_2 для чистых компонент

$$A_{12} = \alpha \frac{a_1 + a_2}{2}.$$

Лучше всего расчетные и экспериментальные данные совпадают при $\alpha = 0,6$.

В таблице представлены оптимальные значения параметров a_{12} , A_{12} и коэффициента α для различных смесей для расчетов по уравнению Ван-дер-Ваальса смеси и при использовании гипотезы Дальтона с внесением соответствующей поправки.

Заключение

Проведен анализ двух подходов к описанию состояния бинарной смеси, компоненты которой подчиняются уравнению состояния Ван-дер-Ваальса. Первый подход основан на предположении, что смесь также подчиняется уравнению состояния Ван-дер-Ваальса, а коэффициенты уравнения для смеси выражаются через коэффициенты уравнений для чистых компонент. Второй подход основан на предположении, что давление смеси является суммой давлений компонент (закон Дальтона).

В рамках первого подхода проведены расчеты критической температуры и давления для конкретных смесей с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса для нескольких значений константы a_{12} . Проведено сравнение с экспериментальными значениями критической температуры и давления

и определено оптимальное значение константы a_{12} для ряда конкретных смесей.

В рамках второго подхода проведены расчеты критического давления с помощью уравнения состояния, полученного суммированием уравнений состояния компонент с соответствующей поправкой к давлению, содержащей константу A_{12} , отвечающую за взаимодействие молекул разных компонент.

Из сравнения с опытными данными определены оптимальные значения константы A_{12} для ряда смесей. Анализ полученных результатов показывает, что оба подхода удовлетворительно описывают состояние смеси вблизи критической точки и могут быть использованы при моделировании динамики и теплопереноса бинарных смесей.

Работа выполнена в рамках задания по госбюджетной теме № АААА-А20-120011690131-7.

Список литературы

1. Zhan-Chao Hu. Coupled Heat and Mass Transfer in Binary Mixtures at Supercritical Pressures. Springer. 2022. 169 p. DOI: 10.1007/978-981-16-7806-6.
2. Prud'homme R., Vincent S. Fluid Mechanics at Interfaces 1. Methods and Diversity. Wiley, 2022. 235 p.
3. Jaubert J.-N., Privat R. Thermodynamic Models for Chemical Processes. Design, Develop, Analyse and Optimise. Elsevier, 2021. 198 p.
4. Bakker R. J. Thermodynamic Properties and Applications of Modified van-der-Waals Equations of State, Thermodynamics – Fundamentals and Its Application in Science, Chapter 7. IntechOpen, 2012. P. 163–190. DOI: 10.5772/50315.
5. Kontogeorgis G.M., Privat R., Jaubert J.-N. Taking Another Look at the van der Waals Equation of State—Almost 150 Years Later. J. Chemical & Engineering Data. 2019. No. 64. P. 4619–4637. DOI: 10.1021/acs.jced.9b00264.
6. Ван дер Ваальс И.Д., Констант Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, Гл. ред. хим. л-ры, 1936. 453+439 с.
7. Horstmann S., Fischer K. Measurement and Calculation of Critical Points for Binary and Ternary Mixtures. AIChE Journal. 2002. Vol. 48. No. 10. P. 2350–2356. DOI:10.1002/aic.690481024.