УДК 544.344.2

***А.В. Троценко*, А.В. Валякина*****
Одесская государственная академия холода, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, Украина, 65026
**e-mail: trotalex@rambler.ru*
***e-mail: avaliakyna@rambler.ru*

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ТРЁХПАРАМЕТРИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АГЕНТОВ

*Изложена методика определения констант чистых веществ трёхпараметрического кубического уравнения состояния. Приведены аналитические соотношения для вычисления псевдокритических параметров смеси, полученные на основе критических условий чистых веществ. Проанализирована зависимость подгоночного параметра рассматриваемого уравнения состояния от коэффициента сжимаемости в критической точке и фактора ацентричности.*
***Ключевые слова:*** *Низкие температуры. Хладагент. Криоагент. Уравнение состояния. Термодинамические свойства. Расчёт.*

***A.V. Trotsenko, A.V. Valiakina***

# DETERMINATION OF CONSTANTS FOR THREE-PARAMETER CUBIC EQUATION OF STATE FOR LOW-TEMPERATURE AGENTS

*The method determining pure substance constant for three-parameter cubic equation of state has been presented. The analytical correlations for calculating pseudocritical mixture parameters obtained on the basis of the critical conditions for pure substance have been given. The fitting parameter for the equation of state dependence on the compressibility coefficient and acentric factor at the critical point has been analyzed.*
***Keywords:*** *Low temperatures. Refrigerant. Cryoagent. Equation of state. Thermodynamic properties. Calculation.*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Используемые наиболее часто единые уравнения состояния кубической формы (КУС) позволяют с достаточной для многих технических задач точностью описывать термодинамические свойства газов и жидкостей. Часто точность математических моделей многих процессов с техническими газами существенно уступает точности описания термодинамических свойств на основе КУС. Достоинством данного вида единых уравнений состояния является возможность использования их для расчёта термодинамических функций смесей как в гомогенных, так и в гетерогенных состояниях. Для них разработаны и апробированы правила комбинирования одноименных параметров, позволяющие рассчитывать равновесные свойства смеси на основе одножидкостных моделей. В настоящее время различные КУС и их модификации активно используются для расчётов фазовых равновесий в отечественных и зарубежных прикладных программах химической и нефтехимической промышленности, газо- и нефтедобыче.

При разработке КУС можно ограничиться минимальным объёмом экспериментальных данных для определения его параметров. Для этого также используют характерные точки термодинамической поверхности. В частности, отдельные параметры многих КУС находятся исходя из критических условий для чистых веществ.

Согласно работе [1], можно выделить следующие три способа определения констант:

1) математическая обработка экспериментальных данных по термодинамическим свойствам вещества;

2) расчёт подгоночных параметров через характерные параметры вещества;

3) многопараметрические корреляции, основанные на законе соответственных состояний.

Один из основных этапов разработки выбранного уравнения состояния для конкретного вещества состоит в выборе констант, подлежащих определению, и создании методики их вычисления. Используемые в литературе термины «константы и параметры» при описании КУС являются синонимами. В данном случае под константами понимаются все подлежащие определению постоянные характеристики чистого вещества, а под параметрами их часть, имеющая размерность объёма. Главное различие между ними заключается в способе определения их значений. Например, критическая температура выбирается исходя из существующих экспериментальных или определённых по специальным методикам значений критических параметров [2]. В то же время подгоночная константа вычисляется из условия наилучшего удовлетворения опытным данным по кривой упругости чистого вещества.

Цель данной работы заключается в описании отдельных этапов и представлении результатов их выполнения при решении задачи определения констант трёхпараметрического кубического уравнения состояния.

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Рассматриваемое трёхпараметрическое КУС, являющееся развитием известного уравнения состояния Редлиха-Квонга и его модификаций, записывается в виде:

$$p=RT\left[\frac{1}{v-b}-\frac{a(T)}{v(v+c)}\right], \qquad (1)$$

где $p$, $v$, $T$ — соответственно давление, объём, температура; $R$ — газовая постоянная; $b$, $c$ — константы; $a(T)$ — температурная функция.

Функция $a(T)$ для чистого вещества представлена как

$$a(T)=a_c\left[1+k\left(\frac{T_c}{T}-1\right)\right], \qquad (2)$$

где $a_c$, $k$ — константы.

В выражениях (2) и далее нижним или верхним индексом $c$ характеризуются значения параметров в критической точке чистого вещества.

Параметры $a_c$, $b$, $c$ находятся как решение системы уравнений, представляющих собой критические условия для чистого вещества:

$$\begin{cases} p(T_c,v_c,a_c,b,c)-p_c=0; \\ (\partial p/\partial v)^c=0; \\ (\partial^2 p/\partial v^2)^c=0. \end{cases} \qquad (3)$$

Формально критические параметры не входят в выражение для рассматриваемого ЕУС. Однако они должны быть приведены в списке его констант для чистого вещества. Как следует из системы (3), значения $p_c$, $v_c$ используются для нахождения величин $a_c$, $b$, $c$. Это обеспечит совпадение опорных и расчётных критических параметров вещества.

Как показано в работе [3], система уравнений (3) для трёхпараметрического кубического ЕУС приобретает вид:

$$\begin{cases} c-b=RT_c/p_c-3v_c; \\ bc+(c-a_c)RT_c/p_c=-3v_c^2; \\ a_c bRT_c/p_c=v_c^3. \end{cases} \qquad (4)$$

После перехода к безразмерным переменным $a_{cr}=a_c/v_c$, $b_r=b/v_c$, $c_r=c/v_c$ и алгебраических преобразований система уравнений может быть переписана как

$$\begin{cases} c_r=b_r+1/z_c-3; \\ a_{c_r}=z_c/b_r; \\ b_r^3+(2/v-3)b_r^2+[(1/z_c-3)/z_c+3]b_r-1=0, \end{cases} \qquad (5)$$

где $z_c=p_c v_c/(RT_c)$ — коэффициент сжимаемости вещества в критической точке.

Основная трудность нахождения параметров $a_{cr}$, $b_r$, $c_r$ из системы (5) вызвана необходимостью решения её последнего уравнения третьей степени относительно $b_r$ при известном $z_c$. Данное уравнение имеет один действительный корень, который может быть вычислен из аналитического выражения:

$$b_r=1/6z_c[8-36z_c+108z_c{}^2+12\cdot 3^{1/2}(3-14z_c+27z_c{}^2)^{1/2}z_c]^{1/3}-$$
$$-\frac{2/3(-1+3z_c)}{z_c[8-36z_c+108z_c{}^2+12\cdot 3^{1/2}(3-14z_c+27z_c{}^2)^{1/2}z_c]^{1/3}}+$$
$$+\frac{1}{3z_c}(-2+3z_c).$$

Рассмотренное уравнение состояния чистого вещества используется также для решения разнообразных задач, связанных с термодинамическими свойствами смеси. В частности, оно применяется для определения точек максвелловских кривых при прогнозировании и расчётах азеотропных состояний [4]. В связи с этим возникла задача, обратная рассмотренной выше. Она заключается в нахождении псевдокритических параметров смеси $T_{cm}$, $p_{cm}$, $v_{cm}$ из аналога критических условий (3) при известных параметрах смеси $a_{cm}$, $b_m$, $c_m$, которые предварительно рассчитываются из правил комбинирования.

Псевдокритические условия для смеси записываются в виде:

$$\begin{cases} p(T_{cm},v_{cm})-p_{cm}=0; \\ \partial p(T_{cm},v_{cm})/\partial v_{cm}=0; \\ \partial^2 p(T_{cm},v_{cm})/\partial v_{cm}^2=0. \end{cases} \qquad (6)$$

Так как ЕУС при выбранной функции $a(T)$ линейно относительно температуры, то второе и третье уравнения системы (6) не зависят ни от $T_{cm}$, ни от $p_{cm}$. В этом случае возникает отдельная задача нахождения корня $v_{cm}$, удовлетворяющая этим уравнениям. С помощью алгебраических преобразований соотношения (6) сводятся к системе второго порядка:

$$\begin{cases} v_{cm}^3-3bv_{cm}^2-3bcv_{cm}-bc^2=0; \\ z_{cm}=v_{cm}/(3v_{cm}+c-b), \end{cases} \qquad (7)$$

где $z_{cm}$ — коэффициент сжимаемости смеси в псевдокритической точке.

Первое из уравнений системы (7) имеет один действительный корень, который может быть представлен в аналитической форме:

$$v_{cm}=(2b_m^2c_m+b_mc_m^2+b_m^3)^{1/3}-$$
$$-\frac{(-b_mc_m-b_m^2)}{(2b_m^2c_m+b_mc_m^2+b_m^3)^{1/3}}+b_m,$$

где $m$ — нижний индекс, который относит температурную функцию к смеси.

Таким образом, из первого уравнения системы (7) может быть найдено значение $v_{cm}$, а из второго — величина $z_{cm}$.

Для того, чтобы определить значение $T_{cm}$, необходимо воспользоваться конкретным видом температурной функции $a(T)$ и правилами её комбинирования для смеси. В результате получится уравнение с одним неизвестным $T_{cm}$.

Далее рассматривается нахождение $T_{cm}$ для температурной функции $i$-го компонента бинарной системы

$$a_i(T)=a_{ci}[1+k_i(T_{ci}/T-1)],\ i=1{,}2$$

и правила комбинирования

$$a_m(T)=x_1^2a_1(T)+2x_1x_2\sqrt{a_1(T)a_2(T)}+x_2^2a_2(T), \qquad (8)$$

где $x_i$ — относительное содержание $i$-го компонента.

При $T=T_{cm}$ справедливо

$$a_m(T_{cm})=a_{cm}, \qquad (9)$$

а температурные функции для компонентов бинарной смеси принимают вид:

$$a_i(T_{cm})=a_{ci}[1+k_i(T_{ci}/T_{cm}-1)],\ i=1{,}2. \qquad (10)$$

Подстановка выражений (9), (10) в равенство (8) приводит к уравнению:

$$a_{cm}=x_1^2a_1(T_{cm})+2x_1x_2\sqrt{a_1(T_{cm})a_2(T_{cm})}+x_2^2a_2(T_{cm}).$$

Оно сводится к квадратному уравнению, корни которого отличаются знаками. Физический смысл имеет, естественно, положительный корень.

После нахождения значения $T_{cm}$ из второго уравнения системы (7) вычисляется величина $p_{cm}$.

Иллюстрацией представленного способа определения псевдокритических параметров смеси являются результаты расчётов для смеси Ar-R23, приведённые в графической форме на рис. 1.

Интересно отметить, что качественно псевдокритические и истинно критические кривые имеют подобный вид. Особенно это касается наличия ярко выраженного максимума у зависимости $p_{cm}(x)$.

Предложенный способ определения псевдокритических параметров смеси, основанный на использовании критических условий чистых веществ, позволяет разделить области термодинамической поверхности кубических уравнений состояния. В одной области имеется один действительный корень зависимости $v(p,T)$ при $T>T_{cm}$, в другой — три действительных корня этой зависимости при $T<T_{cm}$. Это обстоятельство играет существенную роль при анализе фазовой диаграммы смеси, в частности для решения задачи растворимости.

## 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ОБОБЩЕНИЕ ПОДГОНОЧНОЙ КОНСТАНТЫ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ФУНКЦИИ

Более сложной в математическом плане представляется задача определения подгоночной константы $k$. В статьях [3,5] подробно проанализированы вопросы, связанные с её вычислением и касающиеся выбора целевой функции $F(k)$, а также числа, вида и распределения опорных данных по парожидкостному равновесию чистого вещества. Поэтому в данной работе, ориентируясь на результаты указанных выше исследований, значение $k$ находилось путём минимизации функции

$$F(k)=\sum_{i=1}^{n}[P_{si}^{cal}(k)-P_{si}^{bas}]^2,$$

где $n$ — число опорных экспериментальных точек в условиях парожидкостного равновесия; $i$ — номер опорной точки. Верхние индексы $cal$ и $bas$ обозначают, соответственно, расчётные и опорные значения давления насыщения.

Задача поиска минимума функционала $F(k)$ не имеет аналитического решения, так как для каждого значения $i$ необходимо численно решать задачу паро-

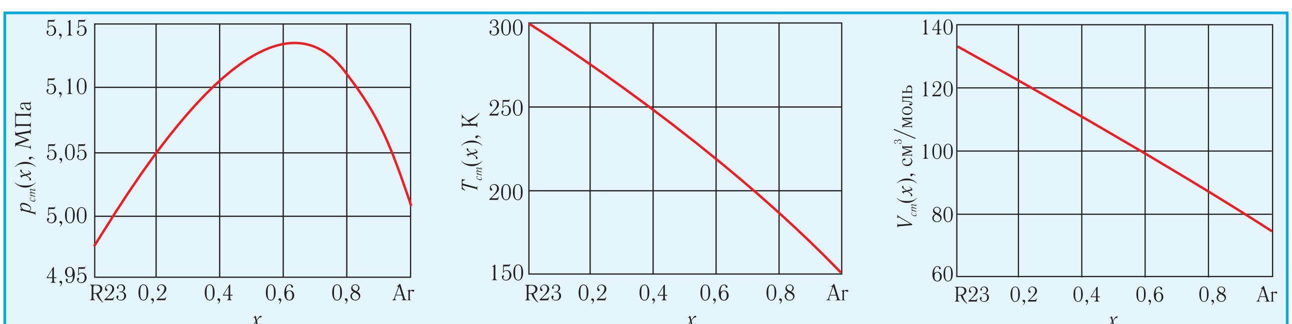


***Рис. 1.*** *Псевдокритические свойства смеси Ar-R23*

жидкостного равновесия. Однако, как показывают все проведённые вычисления функции, $F(k)$ является унимодальной. Характерный вид зависимости $F(k)$ представлен на рис. 2. Непосредственно расчёт значений параметра $k$ сводится к определению интервала его изоляции при использовании метода золотого сечения [6].

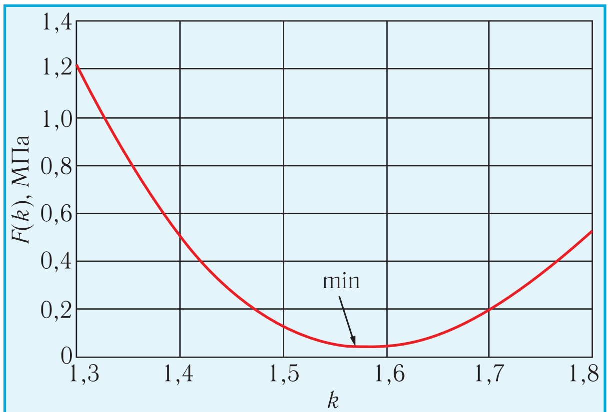


***Рис. 2.*** *Вид целевой функции $F(k)$ для азота [2]*

В данной работе была предпринята попытка получить обобщенные зависимости для подгоночной константы $k$ как функции фактора ацентричности $\omega$ и коэффициента сжимаемости $z$. Получение таких зависимостей представляет интерес для моделирования термодинамических свойств малоисследованных веществ. Результаты этой попытки представлены на рис. 3.

Графические данные на рисунках 3,а и 3,б позволяют сделать вывод об отсутствии в общем случае корреляции между $k$ и $z_c$ и наличии слабой корреляции между $k$ и $\omega$. Для наиболее представительного из рис. 3,б диапазона $z_c$=0,28±0,016 наблюдается близкая к линейной зависимость между $k$ и $\omega$. Это отражено точками на рис. 3,в. С точностью, достаточной для инженерных расчётов, зависимость $k(\omega)$ для указанного выше диапазона аппроксимирована выражением

$$k=1{,}472+1{,}396\omega, \qquad (11)$$

коэффициенты которого определялись по методу наименьших квадратов. На рис. 3,в соотношение (11) представлено прямой линией.

Значения параметров рассматриваемого кубического уравнения состояния для ряда технических газов опубликованы в работе [3]. Ниже в таблице приведены его параметры для перспективных хладагентов.

Приведённые в таблице характеристики крити-

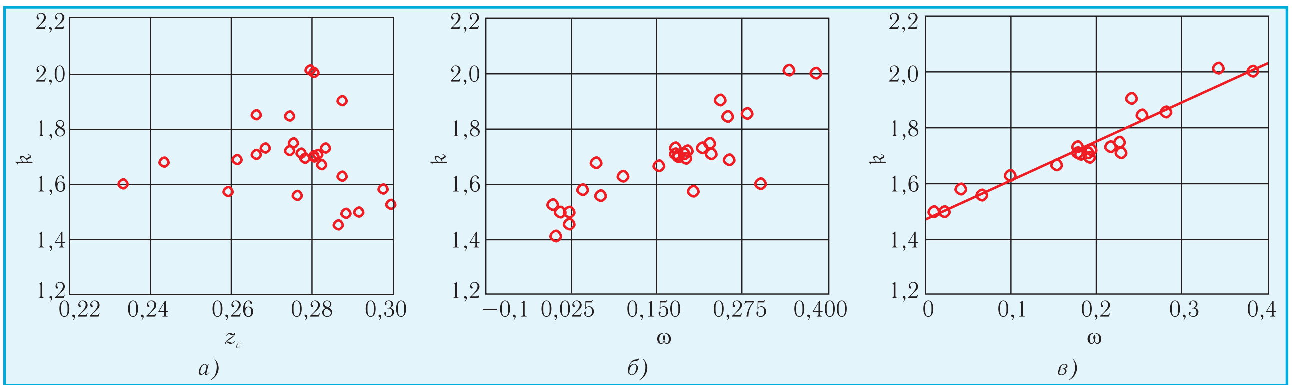


***Рис. 3.*** *Зависимости подгоночной константы для ряда холодильных и криогенных агентов*

*Параметры трёхпараметрического КУС для озонобезопасных хладагентов [7]*

| Хладагент | $T_c$, К | $p_c$, МПа | $v_c$, см³/моль | $a_c$, см³/моль | $b$, см³/моль | $c$, см³/моль | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CFC-114 | 418,78 | 3,25 | 296,7 | 487,94 | 50,02 | 230,44 | 1,942 |
| HCF-C123 | 456,94 | 3,67 | 278,1 | 477,91 | 43,50 | 243,36 | 1,920 |
| HCFC-124 | 395,65 | 3,64 | 243,8 | 416,51 | 38,54 | 210,05 | 1,920 |
| HCFC-141B | 477,30 | 4,46 | 253,7 | 400,49 | 45,82 | 174,50 | 1,980 |
| HCFC-142B | 410,25 | 4,04 | 225,3 | 391,47 | 34,62 | 202,70 | 1,900 |
| HFC-23 | 298,98 | 4,82 | 133,1 | 243,19 | 18,80 | 135,20 | 1,880 |
| HFC-32 | 351,56 | 5,83 | 123,1 | 242,59 | 15,33 | 147,43 | 1,820 |
| HFC-134 | 391,74 | 4,62 | 190,4 | 325,70 | 30,01 | 164,67 | 1,910 |
| HFC-125 | 339,40 | 3,63 | 209,8 | 358,20 | 33,20 | 180,43 | 1,920 |
| HFC-134A | 374,26 | 4,07 | 198,0 | 360,13 | 28,20 | 198,97 | 1,869 |
| HFC-143A | 346,25 | 3,81 | 193,6 | 357,43 | 26,89 | 201,34 | 1,860 |
| HFC-152A | 386,44 | 4,52 | 179,5 | 338,95 | 24,00 | 196,36 | 1,846 |
| HFC-236EA | 412,38 | 3,41 | 269,1 | 465,41 | 41,66 | 239,32 | 1,920 |
| HCFC-225CA | 478,00 | 2,97 | 330,3 | 644,27 | 41,87 | 387,17 | 1,822 |
| HCFC-225CB | 484,85 | 3,01 | 342,8 | 633,56 | 47,50 | 357,49 | 1,861 |

ческой точки также должны рассматриваться как параметры, поскольку их значения определяют другие величины этой таблицы.

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные выше задачи отражают лишь основные этапы определения параметров и исследования единого уравнения состояния. Вероятны иные постановки этих задач, зависящие от формы используемой модели термодинамических свойств. Возможно, необходимо также решение других проблем, связанных с дополнительными требованиями к моделям уравнения состояния. В частности, последнее касается определения подгоночных констант, входящих в правила комбинирования для смесей.

Особенностью разработки КУС, как показывает наш опыт, является то, что решение некоторых задач может быть получено аналитически. По этой причине целесообразно первоначально использовать современные программные средства для проведения символьных вычислений.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **Спиридонов Г.А., Квасов И.С.** Эмпирические и полуэмпирические уравнения состояния газов и жидкостей// Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. — М.: ИВТАН, 1986. — № 1(57). — С. 45-116.
2. **Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия. Ленингр. отд., 1982. — 592 с.
3. **Троценко А.В.** Уравнение состояния технических газов// Технические газы. — 2002. — № 2. — С. 57-62.
4. **Trotsenko A.V.** Prediction and calculation of azeotropic behaviour from an equation of state// Fluid Phase Equilibria. — 1997. — Vol. 127. — P. 123-127.
5. **Троценко А.В.** Моделирование термодинамических свойств малоисследованных веществ// Технические газы. — 2002. — № 3. — С. 33-39.
6. **Уайлд Д.Дж.** Методы поиска экстремума. — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1967. — 268 с.
7. **Троценко А.В., Валякина А.В.** Моделирование термодинамических свойств рабочих тел на основе трёхпараметрических кубических уравнений состояния// Холодильная техника и технология. — 2007. — № 2(106). — С. 38-42.