

УДК 536.423; 536.422.15; 536.24

## МОДИФИКАЦИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕДЛИХА-КВОНГА-АНГЬЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ СУХОСТИ В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ $CO_2$

А. С. Воробьёва

[vorobyovaanna1610@gmail.com](mailto:vorobyovaanna1610@gmail.com)

ORCID: 0000-0002-4181-8269

Национальный аэрокосмический  
университет «Харьковский  
авиационный институт»  
им. Н. Е. Жуковского,  
61070, Украина, г. Харьков,  
ул. Чкалова, 17

*Степень сухости является важнейшим параметром, определяющим состояние реального газа и термодинамические свойства рабочего тела в двухфазной области. В данной статье приведено модифицированное уравнение состояния Редлиха-Квонга-Ангье для определения степени сухости в двухфазной области реального газа. В качестве исследуемого рабочего тела выбран  $CO_2$ . Результаты провалидированы с помощью уравнения Спана-Вангера, представленного в программе mini-REFPROP и наиболее приближенного к экспериментальным данным в двухфазной области  $CO_2$ . Для предложенного метода исходными данными являются температура и плотность, критические свойства рабочего тела, его коэффициент ацентричности, а также молярная масса. В процессе его решения находятся давление, которое для двухфазной области становится давлением насыщенных паров, объемы газовой и жидкой фаз двухфазной области, плотности газовой и жидкой фаз, а также степень сухости. Давление насыщенных паров найдено методом Ли-Кеслера и Питцера, результаты имеют хорошее совпадение с экспериментальными данными. Объем газовой фазы двухфазной области определен по модифицированному уравнению состояния Редлиха-Квонга-Ангье. В статье предложено корреляционное уравнение для масштабной поправки, использующейся в уравнении состояния Редлиха-Квонга-Ангье для газовой фазы двухфазной области. Объем жидкой фазы найден методом Ямады-Ганна. Объемы обеих фаз были провалидированы с базовыми данными и имеют хорошее совпадение. Полученные результаты для степени сухости также показали хорошее совпадение с базовыми значениями, что обеспечивает применимость предложенной методики во всей двухфазной области, ограниченной температурным диапазоном от 220 до 300 К. Результаты также открывают возможность для развития методики в области тройной точки (216,59–220 К) и в околокритической области (300–304,13 К), а также для определения с большей точностью основных термодинамических параметров  $CO_2$  в двухфазной области, таких, как энтальпия, энтропия, вязкость, коэффициент сжимаемости, удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности для газовой и жидкой фаз. Благодаря простоте формы уравнения состояния и небольшого количества эмпирических коэффициентов полученную методику можно использовать для практических задач вычислительной гидродинамики без большой затраты времени на вычисление.*

**Ключевые слова:** двухфазная область  $CO_2$ , давление насыщенных паров, модифицированное Ангье уравнение состояния Редлиха-Квонга, метод Ли-Кеслера и Питцера, метод Ямады-Ганна, степень сухости.

### Введение

Уравнения состояния нашли широкое применение для оценки термодинамических свойств рабочих тел в двухфазной области. Наиболее простым двухпараметрическим уравнением состояния является уравнение Ван дер Ваальса. В этом уравнении впервые было определено парожидкостное равновесие и двухфазная область. На протяжении более ста лет было представлено значительное количество различных модификаций уравнения Ван дер Ваальса, удобного своей формой и относительной простотой для вычисления. Среди наиболее известных модификаций, используемых в вычислительной гидродинамике, стоит отметить уравнение Редлиха-Квонга [1], в достаточно хорошей степени описывающее газовую и сверхкритическую области чистых веществ и смесей. Модификация Соаве-Редлиха-Квонга нашла наибольшее применение для расчета углеводородных веществ и смесей [2]. Модификация Пен-

Статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Международная.

© А. С. Воробьёва, 2021

га-Робинсона [3] улучшила прогнозирование объема жидкой фазы. Уравнение успешно применяется для расчета некоторых смесей, находящихся в областях высоких давлений. Однако успех этих модификаций ограничивается оценкой давления насыщенных паров. Расчетные объемы насыщенной жидкости не улучшаются и неизменно превышают измеренные данные [4]. Продолжением развития уравнения Пенга-Робинсона стало уравнение состояния Пателя-Тейя, в котором было уточнено предсказание термодинамических свойств вещества на линии насыщения для полярных веществ [5]. В работе [6] представлено сравнение различных уравнений состояния для бинарной смеси  $\text{CO}+\text{CO}_2$ , а также отдельно чистых  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в диапазоне температур от 253,15 до 293,15 К. Авторами проведено исследование, использующее экспериментальную установку для изучения фазового равновесия на основе статико-аналитического метода с отбором проб жидкой фазы. В результате исследования выявлено, что комбинированное уравнение состояния Пенга-Робинсона и Спана-Вагнера (PR-WS/NRTL) [7] более точно описывает парожидкостное равновесие, в сравнении с другими моделями, представленными в работе. Однако данная модель требует большого количества вычислительного времени и наиболее применима для бинарных смесей, имеющих жидкие фазы. Модель Пенга-Робинсона получила развитие также и для прогнозирования плотности бинарных смесей в жидкой фазе и известна под названием Volume-translated Peng-Robinson Equation of State [8].

Модификация Ангье уравнения Редлиха-Квонга позволила уточнить расчет газовой фазы в двухфазной области, благодаря введению в модель уравнения коэффициента ацентричности и дополнительно эмпирического коэффициента, усовершенствовавшего расчет вблизи критической точки [9]. Подобные эмпирические коэффициенты ранее были введены в оригинальное уравнение Редлиха-Квонга также Соаве, Вильсоном [10] и Барнсом-Кингом [11]. Все четыре описанные выше альтернативные формы уравнения Редлиха-Квонга сравнивались с точки зрения погрешностей в прогнозировании давления относительно свойств рабочего тела. Наименьшую погрешность показала модель, предложенная Ангье [9]. Основываясь на описанных в статье прогнозах и валидациях модификации Соаве и Барнса-Кинга имеют ограничение  $P_r > 1$  (где  $P_r$  – отношение текущего давления к критическому давлению рабочего тела), модификация Вильсона имеет ограничение  $P_r > 0.7$ . При этом также указанные модификации не следует использовать для веществ с отрицательным коэффициентом ацентричности. Оригинальное уравнение Редлиха-Квонга и модификация Ангье не имеют подобных ограничений, но при этом модификация Ангье точнее с точки зрения среднеквадратических отклонений примерно на 50% [9]. Наряду с представленными выше уравнениями состояния, модификация Ангье получила широкое применение в ведущих программных обеспечениях для моделирования потока рабочего тела и также известна под названием уравнение состояния Редлиха-Квонга-Ангье [12]. В данной работе модификация Ангье уравнения Редлиха-Квонга будет упоминаться как уравнение состояния Редлиха-Квонга-Ангье и будет выбрано базовым с точки зрения небольшого количества эмпирических коэффициентов и широкой области применимости.

Среди некубических уравнений состояния известны объединенные уравнения состояния, включающие регулярную и скейлинговскую части и описывающие  $P$ - $p$ - $T$  данные в широком диапазоне температур и давлений. Подобные уравнения описывают околокритическую область, а также область жидкой фазы с большей точностью, чем кубические уравнения. В статье [13] предложено уравнение, представляющее  $P$ - $p$ - $T$  данные вблизи критической точки парообразования и кроссоверную функцию перехода, объединяющую два разных уравнения состояния. В статье [14] используется кроссоверное уравнение состояния Киселева, однако результаты неудовлетворительно воспроизводят свойства рабочего тела как по плотности, так и по изохорной теплоемкости и скорости звука. К недостаткам кроссоверных уравнений состояния относятся большое количество поправочных коэффициентов, а также необходимость в большом количестве вычислительного времени.

Принимая во внимание описанное выше, в данной работе модификация Ангье уравнения состояния Редлиха-Квонга выбрана базовой с точки зрения небольшого количества эмпирических коэффициентов и широкой области применимости для чистого вещества  $\text{CO}_2$ .

### Постановка задачи и цель исследования

Задачей исследования является определение степени сухости с наименьшей погрешностью, в сравнении с экспериментальными данными для  $\text{CO}_2$  в двухфазной области, в широком температурном диапазоне от 220 до 300 К. Степень сухости является важнейшим параметром, от точности определения которого зависит точность дальнейшего определения термодинамических свойств рабочего тела в

двухфазной области. Для представленной задачи предлагается использовать модифицированное автором статьи уравнение состояния Редлиха-Квонга-Ангье. Модификация уравнения состояния заключается в использовании масштабной поправки для определения газовой фазы двухфазной области. Для определения объема жидкой фазы автором статьи предлагается использовать метод Ямады-Ганна. Объем насыщенных паров в двухфазной области, используемый в уравнении состояния, предлагается определять по методу Ли-Кеслера и Питцера.

Целью исследования является снизить погрешность при использовании модифицированного автором уравнения состояния Редлиха-Квонга-Ангье для нахождения объема газовой фазы, доказать целесообразность использования метода Ямады-Ганна для определения объема жидкой фазы и метода Ли-Кеслера и Питцера для нахождения давления насыщенных паров, а также, как итог, снизить погрешность при определении степени сухости в двухфазной области  $\text{CO}_2$  в диапазоне температур от 220 до 300 К.

### Описание методики

Определение степени сухости в двухфазной области  $\text{CO}_2$  условно можно разделить на три этапа: нахождение давления насыщенных паров, прогнозирование объемов жидкой и газовой фаз и непосредственное определение степени сухости.

В качестве давления в двухфазной области используется давление насыщенных паров, найденное по методике Ли-Кеслера [15]. Преимуществом уравнения Ли-Кеслера и Питцера является более точное решение в широком диапазоне двухфазной области чистых веществ, в сравнении с уравнением Клапейрона. Уравнение имеет более простую форму, несмотря на двухпараметрический корреляционный вид, не требует нахождения большого количества коэффициентов, как в уравнении Риделя или Фроста-Колкуорфа-Тодоса, и не имеет табличных констант, индивидуальных для различных веществ, как в уравнении Антуана [15].

**Этап 1.** Метод Ли-Кеслера и Питцера основан на использовании принципа соответственных состояний и состоит из следующих уравнений:

$$\ln P_{vp,r} = f^{(0)}(Tr) + \omega f^{(1)}(Tr), \quad (1)$$

где  $\omega$  – коэффициент ацентричности;  $Tr$  – приведенная температура, отношение расчетной температуры к критической.

Функции  $f^{(0)}$  и  $f^{(1)}$  в разложении Питцера (1) протабулированы в широких интервалах приведенной температуры и представлены Ли и Кеслером в аналитической форме

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{Tr} - 1,28862 \ln Tr + 0,169347 Tr^6;$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{Tr} - 13,4721 \ln Tr + 0,43577 Tr^6.$$

По уравнению Питцера (1) определяется приведенное давление насыщенных паров. Истинное значение находится следующим образом:

$$P_{vp} = P_{vp,r} \cdot P_{cr},$$

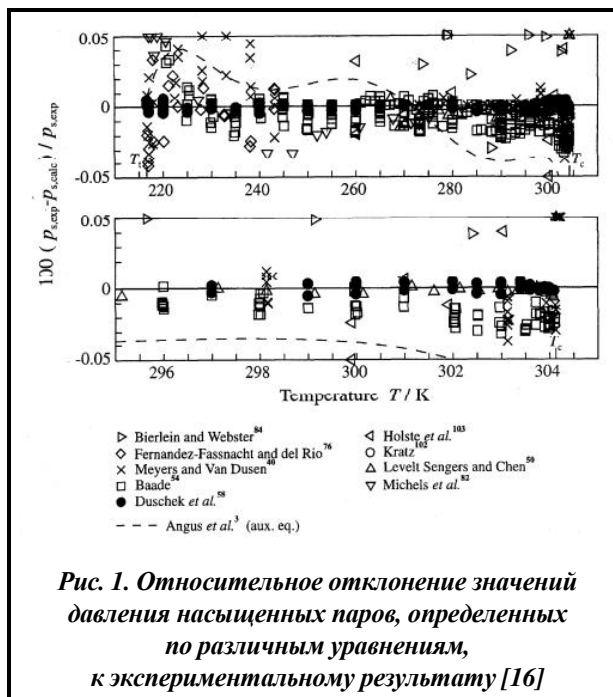
где  $P_{cr}$  – давление рабочего тела в критической точке.

В качестве базовых данных, необходимых для валидации используемого метода, выбраны данные из программы mini-REFPROP – Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties. Mini-REFPROP – бесплатный и сокращенный образец полной версии программы NIST REFPROP. Программа разработана в Национальном институте стандартов и технологий США (NIST), рассчитывает термодинамические свойства только чистых веществ. Для расчета используются наиболее точные и близкие к экспериментальным данным модели. Для  $\text{CO}_2$  mini-REFPROP использует модель Спана-Вагнера [16], описывающую рабочий диапазон  $\text{CO}_2$  с высокой точностью. Уравнение Спана-Вагнера успешно используется в 1D моделировании, к примеру, для расчета течения в лабиринтных уплотнениях [17]. Однако модель Спана-Вагнера имеет недостатки для практического применения в вычислительной гидродинамике 3D расчетов: она требует большого количества времени на вычисление и определение термодинамических взаимосвязей. Методика, основанная на использовании двухпараметрического уравнения состояния, требует меньшего количества расчетного времени и использует меньшее число вспомогательных параметров и коэффициентов. Давление насыщенных паров в модели Спана-Вагнера определяется

по уравнению Душека [18] от тройной точки до критической. На рис. 1 представлено относительное отклонение значений давления насыщенных паров, определенных по различным уравнениям, от экспериментального результата. Как видно из графиков, уравнение Душека дает наиболее близкий к экспериментальному результат. Погрешность возрастает лишь вблизи критической точки.

**Этап 2.** Объемы газовой и жидкой фаз можно найти несколькими простыми способами: путем определения объемов газовой и жидкой фаз из корреляционных уравнений, основанных на экспериментальных данных; путем определения объемов посредством решения двухпараметрического уравнения состояния.

Для решения корреляционных уравнений нет необходимости использовать значения давления насыщенных паров. К примеру, в [19] представлены уравнения для CO<sub>2</sub>, плотность обеих фаз которого зависит только от приведенной температуры



**Рис. 1. Относительное отклонение значений давления насыщенных паров, определенных по различным уравнениям, к экспериментальному результату [16]**

$$\rho_{liquid} = (0,466 + 0,466 \cdot (1,9073793 \cdot (1 - Tr)^{0,347} - 0,38225 \cdot (1 - Tr)^{0,6667} + 0,42897885 \cdot (1 - Tr))) ;$$

$$\rho_{gas} = (0,466 + 0,466 \cdot (-1,7988929 \cdot (1 - Tr)^{0,347} - 0,71728276 \cdot (1 - Tr)^{0,6667} + 1,7739244 \cdot (1 - Tr))) .$$

Подобные корреляционные уравнения дают хорошее совпадение с экспериментальными данными, однако эмпирические коэффициенты специфичны для различных веществ. Более универсальным способом нахождения объемов либо плотностей является применение двухпараметрических уравнений состояния.

Общий вид модели Редлиха-Квонга-Ангье, записанного относительно объема, представлен в уравнении

$$V^3 + a_1V^2 + a_2V + a_3 = 0 ,$$

где

$$a_1 = -\left(c + \frac{RT}{P}\right) ; \quad a_2 = -\left(b' \cdot b_0 + \frac{RTb_0}{P} - \frac{A(T)}{P}\right) ; \quad a_3 = -\frac{A(T) \cdot b'}{P} ; \quad A(T) = \left(\frac{T_{cr}}{T}\right)^n ;$$

$$n = 0,4986 + 1,1735\omega + 0,475\omega^2 ; \quad b_0 = 0,08664 \frac{RT_{cr}}{P_{cr}} ; \quad c = \frac{RT_{cr}}{P_{cr} + \frac{a}{V_{cr} \cdot (V_{cr} + b_0)}} + b_0 - V_{cr} ; \quad b' = b_0 - c ,$$

где  $R$  – газовая постоянная для конкретного вещества;  $T$  – текущее значение температуры;  $\omega$  – коэффициент ацентричности;  $P$  – текущее значение давления (в двухфазной области используется давление насыщенных паров);  $T_{cr}$  – критическая температура вещества;  $P_{cr}$  – критическое давление вещества;  $V_{cr}$  – критический объем вещества.

Кубическое уравнение можно решить методом Кардано-Виета. В результате решения определяются три корня уравнения. Из них наибольший – объем газовой среды, наименьший – объем жидкой среды. В базе данных программы mini-REFPROP объем газовой фазы находится из уравнения состояния Спана-Вагнера. Модель Спана-Вагнера основана на определении энергии Гельмгольца и выглядит следующим образом:

$$A(\rho, T) / (RT) = \varphi(\delta, \tau) = \varphi^0(\delta, \tau) + \varphi^r(\delta, \tau) ,$$

где  $\delta$  – приведенная плотность;  $\tau$  – приведенная температура.

Индексы 0 и  $r$  описывают идеальную газовую часть уравнения энергии Гельмгольца и остаточную часть соответственно. Модель Спана-Вагнера описывает рабочий диапазон CO<sub>2</sub> с достаточной точностью в сравнении с экспериментальными результатами и позволяет использовать модель как базовые данные для валидации объема газовой и жидкой фаз, полученных из уравнения Редлиха-Квонга-Ангье. Результаты валидации описаны далее в статье.

Двухпараметрические уравнения, удобные для практического применения в вычислительной гидродинамике, определяют объем жидкой фазы в двухфазной области со значительной погрешностью. В связи с этим принято решение для нахождения объема жидкой фазы использовать уравнение Ямады-Ганна [20]. Уравнение является корреляционным, однако может применяться для различных неполярных и слабо полярных веществ. Метод дает хорошее совпадение с экспериментальными данными вблизи и непосредственно на линии насыщения

$$V_{liquid} = V_{cr} \cdot (0,29056 - 0,08775 \cdot \omega) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2/7}.$$

В качестве экспериментальной базы данных используется база mini-REFPROP, плотность насыщения для CO<sub>2</sub> в нем находится по уравнению Душека

$$\ln\left(\frac{\rho_{liquid}}{\rho_{cr}}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \left(1 - \frac{T}{T_{cr}}\right)^{t_i},$$

где  $T_{cr}$  – критическая температура;  $\rho_{cr}$  – критическая плотность;  $a$  – эмпирические коэффициенты  $a_1=1,9245108$ ,  $a_2=-0,62385555$ ,  $a_3=-0,32731127$ ,  $a_4=0,39245142$ ;  $t$  – эмпирические коэффициенты  $t_1=0,34$ ,  $t_2=1/2$ ,  $t_3=10/6$ ,  $t_4=11/6$ .

Оценка точности метода Душека в сравнении с экспериментальными данными представлена на рис. 2.

Как видно из зависимостей на рисунке, метод Душека имеет хорошее совпадение с экспериментальными значениями и может использоваться в дальнейшем для валидации метода Ямады-Ганна.

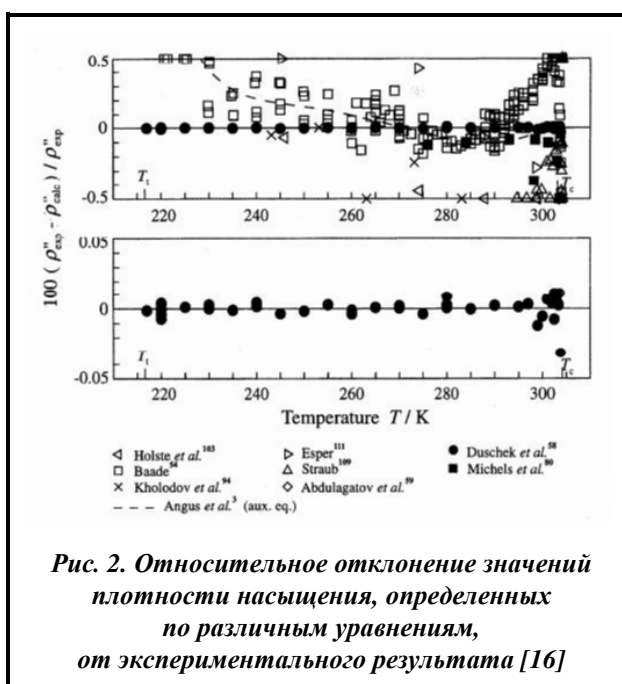


Рис. 2. Относительное отклонение значений плотности насыщения, определенных по различным уравнениям, от экспериментального результата [16]

**Этап 3.** Определение степени сухости CO<sub>2</sub> в двухфазной области в температурном диапазоне от 220 до 300 К.

Степень сухости легко найти с помощью определенных на этапе 2 объемов газовой и жидкой фаз

$$Quality = \frac{\rho_{gas} \cdot \rho_{liquid}}{\rho \cdot (\rho_{liquid} - \rho_{gas})} - \frac{\rho_{gas}}{(\rho_{liquid} - \rho_{gas})}, \tag{2}$$

где плотности газовой и жидкой фаз определяются как

$$\rho_{liquid} = \frac{1}{V_{liquid}}, \quad \rho_{gas} = \frac{1}{V_{gas}}. \tag{3}$$

### Результаты и обсуждение

Далее представлены результаты валидации методики, описанной в предыдущем разделе.

#### Результаты для этапа 1. Определение давления насыщенных паров CO<sub>2</sub>

Численное сравнение базовых значений давления насыщенных паров, взятых из mini-REFPROP и полученных по методу Ли-Кеслера и Питцера в двухфазной области, дает хорошее совпадение (относительная погрешность менее 1%) и представлено на рис. 3 и в табл. 1.



Рис. 3. Валидация метода Ли-Кеслера и Питцера с базовыми данными из mini-REFPROP

Таблица 1. Численное сравнение результатов для давления насыщенных паров, определенных по методу Ли-Кеслера и Питцера и базовых данных из mini-REFPROP

| Температура T, К | mini-REFPROP, давление насыщенных паров, Па | Метод Ли-Кеслера и Питцера, давление насыщенных паров, Па | Относительная погрешность, % |
|------------------|---|---|------------------------------|
| 216,60           | 518140                                      | 519104,66   | 0,186                        |
| 226,60           | 783110                                      | 783726,06   | 0,079                        |
| 236,60           | 1138200                                     | 1137680,18  | -0,046                       |
| 246,60           | 1600400                                     | 1597345,16  | -0,191                       |
| 256,60           | 2187400                                     | 2180354,74  | -0,322                       |
| 266,60           | 2918400                                     | 2906419,44  | -0,411                       |
| 276,60           | 3814300                                     | 3798655,70  | -0,410                       |
| 286,60           | 4900000                                     | 4885532,28  | -0,295                       |
| 296,60           | 6208400                                     | 6203605,78  | -0,077                       |
| 300,00           | 6713100                                     | 6712583,40  | -0,008                       |
| 304,12           | 7375900                                     | 7375792,32  | -0,001                       |

**Результаты для этапа 2. Определение объема газовой и жидкой фаз в двухфазной области CO<sub>2</sub>**

Численное сравнение объемов газовой фазы, определенных из уравнения состояния Редлиха-Квонга-Ангье и базовых значений, полученных из mini-REFPROP, представлено на рис. 4 и в табл. 2.

Таблица 2. Численное сравнение результатов для значений объема газовой фазы в двухфазной области CO<sub>2</sub>

| Температура T, К | mini-REFPROP, объем газовой фазы, м <sup>3</sup> /кг | Редлих-Квонг-Ангье, объем газовой фазы, м <sup>3</sup> /кг | Относительная погрешность, % |
|------------------|--|--|------------------------------|
| 220              | 0,06322  | 0,06365  | 0,67                         |
| 240              | 0,03003  | 0,03042  | 1,29                         |
| 260              | 0,01552  | 0,01587  | 2,20                         |
| 280              | 0,00821  | 0,00850  | 3,44                         |
| 300              | 0,00372  | 0,00396  | 6,33                         |

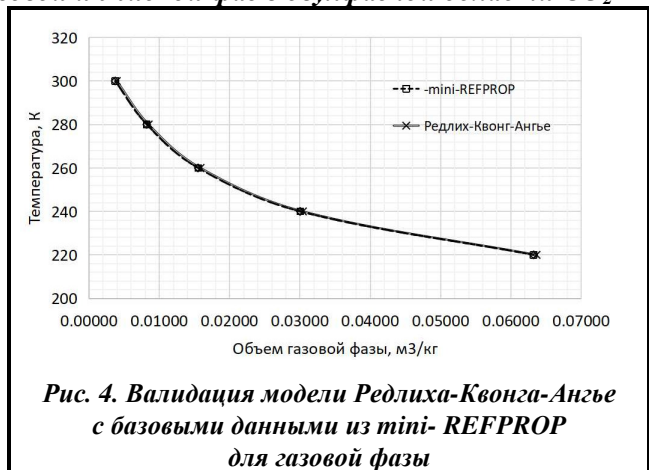


Рис. 4. Валидация модели Редлиха-Квонга-Ангье с базовыми данными из mini-REFPROP для газовой фазы

Как видно из табл. 2, погрешность между базовыми данными и значениями, определенными из уравнения состояния Редлиха-Квонга-Ангье, возрастает при приближении к окологкритической области.

Температурные диапазоны от тройной точки ( $T=216,59$  К) до температуры 220 К и от температуры 300 и до критической точки ( $T=304,13$  К) в данной работе рассматриваться не будут. Для уточнения значений объемов газовой фазы во всем рассматриваемом температурном диапазоне в уравнение коэффициента  $A(T)$  модели Редлиха-Квонга-Ангье была введена масштабная поправка  $n_{2p}$ . Распределение значений масштабной поправки для температурного диапазона от 220 до 300 К приведено на рис. 5. Модифицированное уравнение коэффициента  $A(T)$  представлено ниже

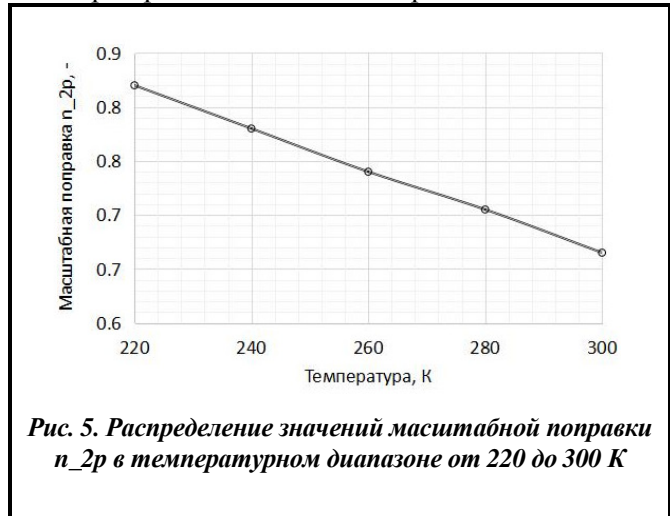


Рис. 5. Распределение значений масштабной поправки  $n_{2p}$  в температурном диапазоне от 220 до 300 К

$$A(T) = a \cdot \left( \frac{T_{cr}}{T} \right)^{n_{2p}}$$

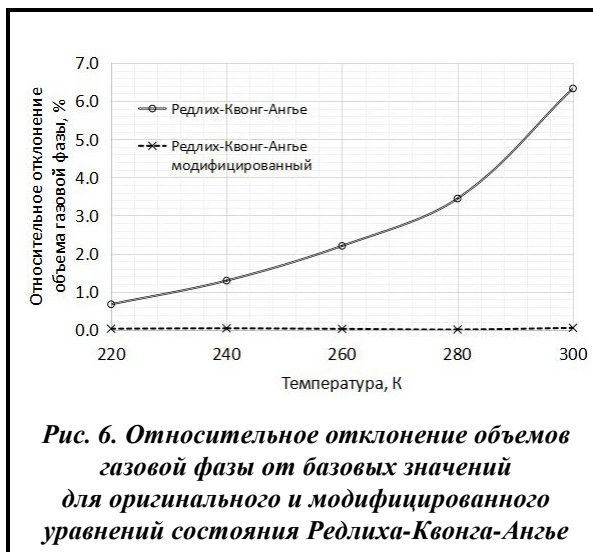
где масштабная поправка  $n_{2p}$  дана в виде корреляционного уравнения и имеет вид

$$n_{2p} = -3,416687 + 0,029098 \cdot T + 0,0002418 \cdot T^2 - 2,86799 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 9,3607 \cdot 10^{-9} \cdot T^4 - 1,0205347 \cdot 10^{-11} \cdot T^5$$

Численное сравнение базовых данных для объемов газовой фазы с модифицированным уравнением состояния Редлиха-Квонга-Ангье представлено в табл. 3. Оценка изменения погрешностей на исследуемом температурном диапазоне дана на рис. 6 для оригинального и модифицированного уравнений состояния Редлиха-Квонга-Ангье.

**Таблица 3 Численное сравнение результатов для значений объема газовой фазы в двухфазной области CO<sub>2</sub>**

| Температура T, К | mini-REFPROP, объем газовой фазы, м <sup>3</sup> /кг | Редлих-Квонг-Ангье, объем газовой фазы, м <sup>3</sup> /кг | Относительная погрешность, % |
|------------------|--|--|------------------------------|
| 220              | 0,06322  | 0,06324  | 0,03                         |
| 240              | 0,03003  | 0,03005  | 0,04                         |
| 260              | 0,01552  | 0,01553  | 0,03                         |
| 280              | 0,00821  | 0,00821  | 0,01                         |
| 300              | 0,00372  | 0,00373  | 0,05                         |



**Рис. 6. Относительное отклонение объемов газовой фазы от базовых значений для оригинального и модифицированного уравнений состояния Редлиха-Квонга-Ангье**

Как видно из табл. 3 и рис. 6, введение масштабной поправки  $n_{2p}$  в уравнение Редлиха-Квонга-Ангье существенно снизило погрешность на всем исследуемом температурном диапазоне, что позволит в дальнейшем снизить погрешность при определении коэффициента сухости.

Перейдем к оценке объема жидкой фазы двухфазной области CO<sub>2</sub> в температурном диапазоне от 220 до 300 К. В табл. 4 приведено сравнение для значений, определенных по оригинальному и модифицированному уравнениям Редлиха-Квонга-Ангье с базовыми данными из mini-REFPROP. Значения масштабной поправки одинаковы и для газовой, и для жидкой фаз.

**Таблица 4. Численное сравнение результатов для значений объема жидкой фазы в двухфазной области CO<sub>2</sub>**

| T, К | mini-REFPROP, объем жидкой фазы, м <sup>3</sup> /кг | Редлих-Квонг-Ангье, объем жидкой фазы, м <sup>3</sup> /кг | Погрешность, % | Редлих-Квонг-Ангье, модификация, объем жидкой фазы, м <sup>3</sup> /кг | Относительная погрешность, % |
|------|---|---|----------------|--|------------------------------|
| 220  | 0,00086   | 0,00092   | 6,94           | 0,00090  | 4,39                         |
| 240  | 0,00092   | 0,00100   | 8,56           | 0,00097  | 5,09                         |
| 260  | 0,00100   | 0,00112   | 11,44          | 0,00107  | 6,88                         |
| 280  | 0,00113   | 0,00132   | 16,56          | 0,00125  | 10,88                        |
| 300  | 0,00147   | 0,00186   | 26,35          | 0,00177  | 20,17                        |

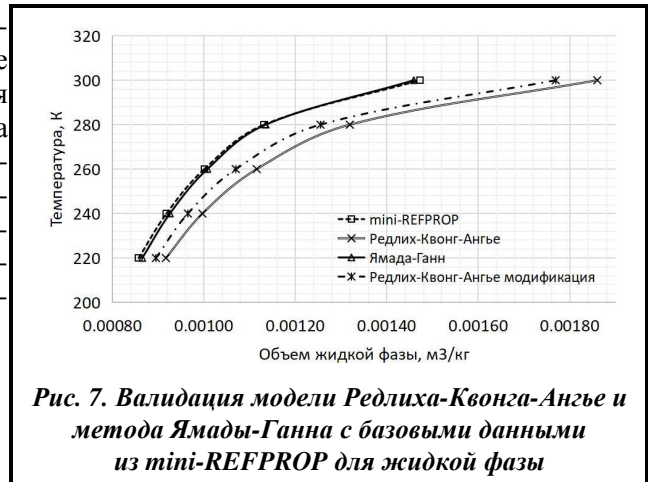
Модификация уравнения состояния Редлиха-Квонга-Ангье позволила снизить погрешность при определении объема жидкой фазы, однако тенденция в увеличении погрешности при приближении к окологкритической области сохраняется. Подбор новой масштабной поправки для жидкой области не является целесообразным, так как это приведет к добавлению новых коэффициентов и усложнению модели Редлиха-Квонга-Ангье. Как было описано выше, для определения объема жидкой фазы двухфазной области может использоваться уравнение Ямады-Ганна. В табл. 5 приведены сравнительные результаты для этого метода.

**Таблица 5. Численное сравнение результатов для значений объема жидкой фазы в двухфазной области CO<sub>2</sub>**

| T, К | mini-REFPROP, объем жидкой фазы, м <sup>3</sup> /кг | Редлих-Квонг-Ангье, объем жидкой фазы, м <sup>3</sup> /кг | Погрешность, % | Ямада-Ганн, объем жидкой фазы, м <sup>3</sup> /кг | Относительная погрешность, % |
|------|---|---|----------------|---|------------------------------|
| 220  | 0,00086   | 0,00090   | 4,39           | 0,00087   | 0,92                         |
| 240  | 0,00092   | 0,00097   | 5,09           | 0,00093   | 0,82                         |
| 260  | 0,00100   | 0,00107   | 6,88           | 0,00101   | 0,67                         |
| 280  | 0,00113   | 0,00125   | 10,88          | 0,00114   | 0,32                         |
| 300  | 0,00147   | 0,00177   | 20,17          | 0,00145   | -0,89                        |

На рис. 7 представлено сравнение результатов для объемов жидкой фазы, определенных по оригинальному и модифицированному уравнениям Редлиха-Квонга-Ангье, по методу Ямады-Ганна. Расчетные результаты провалидированы с базовыми значениями, взятыми из mini-REFPROP. Метод Ямады-Ганна дает наилучшее совпадение с базовыми значениями.

Таким образом, для нахождения объема газовой фазы в двухфазной области предпочтительнее использовать модификацию уравнения состояния Редлиха-Квонга-Ангье, а для нахождения объема жидкой фазы – метод Ямады-Ганна. Другими словами, при решении модифицированного кубического уравнения Редлиха-Квонга-Ангье значение наибольшего корня будет соответствовать объему газовой фазы, а для объема жидкой фазы будет использоваться непосредственно метод Ямады-Ганна.



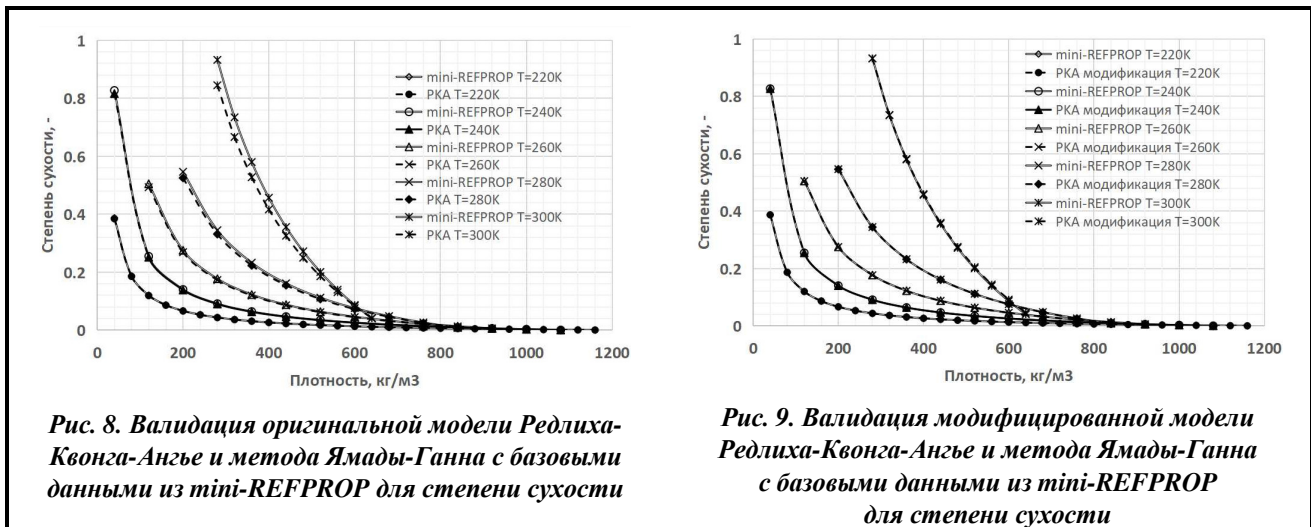
**Результаты для этапа 3. Определение степени сухости в двухфазной области CO<sub>2</sub>**

Способ определения степени сухости описан выше – уравнениями (2), (3). Ниже представлены графики распределения степени сухости в зависимости от плотности для всего исследуемого температурного диапазона. На рис. 8 приведены значения степени сухости, для определения которых использовалось оригинальное уравнение состояния Редлиха-Квонга-Ангье (для нахождения объемов газовой фазы) и метод Ямады-Ганна (для определения объемов жидкой фазы).

На рис. 9 представлены значения степени сухости, для определения которых использовалось модифицированное уравнение состояния Редлиха-Квонга-Ангье (для нахождения объемов газовой фазы) и метод Ямады-Ганна (для определения объемов жидкой фазы). Расчетные результаты имеют хорошее совпадение с базовыми значениями, полученными из mini-REFPROP для всего исследуемого температурного диапазона.

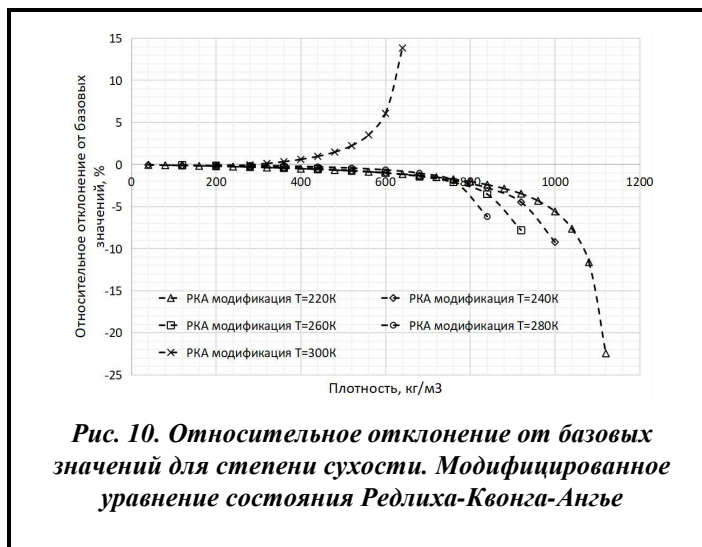
Для более детального анализа рассмотрим распределение погрешностей для методики с использованием модифицированного уравнения состояния Редлиха-Квонга-Ангье и методики Ямады-Ганна в зависимости от плотности (рис. 10).

Рис. 10 демонстрирует малую погрешность для плотностей от 40 до 800 кг/м<sup>3</sup> для диапазона температур от 220 до 280 К. Погрешность увеличивается при приближении CO<sub>2</sub> к линии насыщения (стремление степени сухости к нулю и степени влажности к 1 соответственно), особенно для температуры, близкой к температуре тройной точки (220 К) и для околкритической температуры (300 К).





Линия насыщения является фазовым переходом первого рода и требует более точного описания, чем предложено в методике данной работы. Погрешность для температуры 300 К имеет другую тенденцию, отличную от остальных, представленных на графике. Подобное поведение может объясняться эффектами, происходящими в околоскритическом регионе, вблизи фазового перехода второго рода. Как и для линии насыщения, околоскритическую область следует описывать более точно, чем предложено в методике данной работы. Следует отметить, однако, что предложенная в работе методика с достаточной точностью описывает большую часть температурного диапазона в широкой области плотностей.



## Выводы

Предложенная в работе методика определения степени сухости в двухфазной области  $\text{CO}_2$ , использующая за основу модифицированное уравнение состояния Редлиха-Квонга-Ангье и метод Ямады-Ганна, позволяет получить значения объемов газовой и жидкой фаз с хорошей точностью в сравнении с базовыми значениями. Полученные результаты для степени сухости показали хорошее совпадение с базовыми значениями, что обеспечивает применимость предложенной методики во всей двухфазной области, ограниченной температурным диапазоном от 220 до 300 К. Результаты также открывают возможность для развития методики в области тройной точки (216,59–220 К) и в околоскритической области (300–304,13 К). Благодаря простоте формы уравнения состояния и небольшого количества эмпирических коэффициентов полученную методику можно использовать для практических задач вычислительной гидродинамики без большой затраты времени на вычисление.

## Литература

1. Redlich O., Kwong J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. reviews*. 1949. Vol. 44. Iss. 1. P. 233–244. <https://doi.org/10.1021/cr60137a013>.
2. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. eng. sci.* 1972. Vol. 27. Iss. 6. P. 1197–1203. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).
3. Peng D. Y., Robinson D. B. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1976. Vol. 15. Iss. 1. P. 59–64. <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
4. Haghtalab A., Mahmoodi P., Mazloumi S. H. A modified Peng–Robinson equation of state for phase equilibrium calculation of liquefied, synthetic natural gas, and gas condensate mixtures. *The Canadian J. Chem. Eng.* 2011. Vol. 89. Iss. 6. P. 1376–1387. <https://doi.org/10.1002/cjce.20519>.
5. Thamanavat K., Sun T., Teja A. S. High-pressure phase equilibria in the carbon dioxide+ pyrrole system. *Fluid Phase Equilibria*. 2009. Vol. 275. Iss. 1. P. 60–63. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.09.019>.
6. Chapoy A., Ahmadi P., de Oliveira Cavalcanti Filho V., Jadhawar P. Vapour-liquid equilibrium data for the carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ )+ carbon monoxide (CO) system. *The J. Chem. Thermodynamics*. 2020. Vol. 150. Paper 106180. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106180>.
7. Renon H., Prausnitz J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 1968. Vol. 14. Iss. 1. P. 135–144. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>.
8. Abudour A. M., Mohammad S. A., Robinson Jr R. L., Gasem A. M. Volume-translated Peng-Robinson equation of state for liquid densities of diverse binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 2013. Vol. 349. P. 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.04.002>.
9. Aungier R. H. A fast, accurate real gas equation of state for fluid dynamic analysis applications. *J. Fluids Eng.* 1995. Vol. 117. Iss. 2. P. 277–281. <https://doi.org/10.1115/1.2817141>.
10. Wilson G. M. Calculation of enthalpy data from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Advances in Cryogenic Eng.* 1966. Vol. 11. P. 392–400. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0522-5\\_43](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0522-5_43).
11. King C. J., Foss A. S., Grens E. A., Lynn S., Rudd, D. F. Chemical Process Design and Engineering. *Chem. Eng. Education*. 1973. Vol. 7. Iss. 2. P. 72–74.

12. ANSYS FLUENT 12.0 User's Guide [https://www.afs.enea.it/project/neptunius/docs/fluent/html/ug/main\\_pre.htm](https://www.afs.enea.it/project/neptunius/docs/fluent/html/ug/main_pre.htm).
13. Безверхий П. П., Мартынец В. Г., Матизен Э. В. Уравнение состояния  $^4\text{He}$ , включающее регулярную и скейлинговскую части. *Физика низких температур*. 2009. Т. 35. № 10. С. 947–955.
14. Рыков С. В., Багаутдинова А. Ш. Численный анализ кроссоверного уравнения состояния. *Науч. журн. НИУ ИТМО. Сер. Холодильная техника и кондиционирование*. 2009. Т. 1. С. 1–24.
15. Lee B. I., Kesler M. G. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE J.* 1975. Vol. 21. Iss. 3. P. 510–527. <https://doi.org/10.1002/aic.690210313>.
16. 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. and Chem. Reference*. 1996. Vol. 25. Iss. 6. P. 1509–1596. <https://doi.org/10.1063/1.555991>.
17. Zhu Y., Jiang Y., Liang S., Guo C., Guo Y., Cai H. One-dimensional computation method of supercritical  $\text{CO}_2$  labyrinth seal. *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10. Iss. 17. Paper 5771. <https://doi.org/10.3390/app10175771>.
18. Gilgen R., Kleinrahm R., Wagner W. Supplementary measurements of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide in the homogeneous region at temperatures from 220 K to 360 K and pressures up to 13 MPa. *The J. Chem. Thermodynamics*. 1992. Vol. 24. Iss. 12. P. 1243–1250. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(05\)80264-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(05)80264-2).
19. Anwar S., Carroll J. J. Carbon Dioxide Thermodynamic Properties Handbook: Covering Temperatures from  $-20^\circ$  to  $250^\circ$  C and Pressures Up to 1000 Bar. John Wiley Sons. 2016. 608 p. <https://doi.org/10.1002/9781119083948>.
20. Yamada T., Gunn R. D. Saturated liquid molar volumes. Rackett equation. *J. Chem. and Eng.* 1973. Vol. 18. Iss. 2. P. 234–236. <https://doi.org/10.1021/je60057a006>.

Поступила в редакцию 07.09.2021

### Модифікація рівняння стану Редліха-Квонга-Анг'є для визначення ступеня сухості в двофазній області $\text{CO}_2$

Г. С. Воробйова

Національний аерокосмічний університет «Харківський авіаційний інститут» ім. М.С. Жуковського, 61070, м. Харків, вул. Чкалова, 17

Ступінь сухості є найважливішим параметром, що визначає стан реального газу і термодинамічні властивості робочого тіла в двофазній області. У статті наведено модифіковане рівняння стану Редліха-Квонга-Анг'є визначення ступеня сухості в двофазній області реального газу. Як досліджуване робоче тіло обрано  $\text{CO}_2$ . Результати провалідовані за допомогою рівняння Спана-Вангера, наведеного у програмі mini-REFPROP та найбільш наближеного до експериментальних даних у двофазній області  $\text{CO}_2$ . Для запропонованого методу вхідними даними є температура і густина, критичні властивості робочого тіла, його коефіцієнт ацентричності, а також молярна маса. У процесі його розв'язання знаходяться тиск, який для двофазної області стає тиском насиченої пари, об'єми газової і рідкої фаз двофазної області, густина газової і рідкої фаз, а також ступінь сухості. Тиск насиченої пари визначено методом Лі-Кеслера і Пітцера, результати добре збігаються з експериментальними даними. Об'єм газової фази двофазної області знайдено за модифікованим рівнянням стану Редліха-Квонга-Анг'є. У статті запропоновано кореляційне рівняння для масштабної поправки, що використовується в рівнянні стану Редліха-Квонга-Анг'є для газової фази двофазної області. Об'єм рідкої фази знайдено методом Ямади-Ганна. Об'єми обох фаз були провалідовані з базовими даними і добре збігаються. Отримані результати для ступеня сухості також показали хороши збіг з базовими значеннями, що забезпечує можливість застосування запропонованої методики у всій двофазній області, обмеженої температурним діапазоном від 220 до 300 К. Результати також відкривають можливість для розвитку методики в області потрібної точки (216,59–220 К) і в навколкритичній області (300–304,13 К) та для визначення з більшою точністю основних термодинамічних параметрів  $\text{CO}_2$  в двофазній області, таких, як ентальпія, ентропія, в'язкість, коефіцієнт стиснення, питома теплоємність і коефіцієнт теплопровідності для газової і рідкої фаз. Завдяки простоті форми рівняння стану і невеликій кількості емпіричних коефіцієнтів отриману методику можна використовувати для практичних задач обчислювальної гідродинаміки без великої затрати часу на обчислення.

**Ключові слова:** двофазна область  $\text{CO}_2$ , тиск насиченої пари, рівняння стану Редліха-Квонга-Анг'є, метод Лі-Кеслера і Пітцера, метод Ямади-Ганна, ступінь сухості.