

РАСЧЁТ P-p-T СВОЙСТВ CO₂ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ T = 400 К ДО T = 1700 К

Р.А. Магомедов, Э.Н. Ахмедов

*Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
ФГБУН «Объединённый институт высоких температур Российской академии наук»
367030, Россия, Махачкала, пр-т. И. Шамиля, 39А
aen-code@yandex.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.274

Аннотация: В работе представлен расчёт изотерм уравнения состояния диоксида углерода в диапазоне температур от $T = 400$ К до $T = 1700$ К. Методика расчёта представляет собой доработку ранее предложенного подхода на основе фрактального уравнения состояния и программного модуля Fract EOS. Полученные результаты показывают хорошее согласие с экспериментальными данными. Показано, что для диоксида углерода подгоночный параметр α фрактального уравнения состояния не зависит от температуры, а зависимость от плотности можно точно аппроксимировать с помощью полинома, что упрощает расчёты изотерм в широком диапазоне температур. Благодаря этому были рассчитаны изотермы уравнения состояния для температур не представленных в табличных справочных данных. Предложенное уравнение состояния подходит для исследования не только инертных газов, но и для более сложных веществ, таких как диоксид углерода.

Ключевые слова: уравнение состояния, интегро-дифференцирование дробного порядка, соотношения Максвелла, потенциал Гельмгольца, статистическая сумма, диоксид углерода, изотерма, теплофизические свойства.

1. Введение

В настоящее время диоксид углерода (CO₂) продолжает вызывать большой интерес исследователей [1, 2, 3]. Углекислый газ используется во многих областях промышленности: металлургии, машиностроении, химической промышленности, пищевой промышленности, производстве лазеров, а также в медицине и быту. Также CO₂ используется в качестве хладагента R744 в России [4] и за рубежом [5]. В связи с тем, что один из широко используемых хладагентов R-22 является сильным разрушителем озона и сильным парниковым газом, в развитых странах уделяется значительное внимание к тепловым насосам и кондиционерам на основе CO₂ для промышленности и быта [6]. Для CO₂ потенциал глобального потепления (GWP, Global warming potential) равен единице, потенциал разрушения озона (ODP, Ozone depletion potential) равен нулю.

Диоксид углерода, является одним из самых распространенных газов в атмосфере Земли. Однако его избыточное содержание вызывает серьезные проблемы для человека и природы. Экономическое развитие и индустриализация стран увеличивают выбросы углекислого газа, а также сокращение лесных массивов и других природных экосистем, которые могут уменьшать количество углерода в атмосфере. Средняя концентрация

в атмосфере 0,04%. Является парниковым газом из-за того, что хорошо пропускает видимый свет и УФ-излучение от Солнца, но при этом поглощает ИК-излучение от Земли. Это способствует глобальному потеплению. В настоящее время активно ведутся работы в области мониторинга выбросов парниковых газов ($CO_2/CH_4/N_2O/SF_6$) и озоноразрушающих веществ, оценки баланса углерода в природных и антропогенных экосистемах. Строятся карбоновые полигоны (проект Минобрнауки РФ по созданию в России новых технологий [7]) – как основа будущей низкоуглеродной индустрии.

Ввиду выше изложенного, актуальным остаётся вопрос изучения теплофизических свойств углекислого газа, в том числе построения математических моделей, способных с высокой точностью произвести расчёт изотерм уравнения состояния.

2. Метод расчёта

Используя математический аппарат интегро-дифференцирования дробного порядка [8, 9] можно обобщить классическую термодинамику и статистическую физику [10], в том числе и соотношения Максвелла [11]. Для вывода уравнения состояния и последующего расчета теплофизических свойств веществ, используется потенциал Гельмгольца.

Исходя из производных дробного порядка для полного дробного дифференциала потенциала Гельмгольца получим выражение для давления

$$d^\alpha F = -\frac{P \cdot V^{1-\alpha}}{\Gamma(2-\alpha)} dV^\alpha, \quad (1)$$

$$P = -\frac{\Gamma(2-\alpha)}{V^{1-\alpha}} \frac{\partial^\alpha F}{\partial V^\alpha} \Big|_T. \quad (2)$$

Здесь α – показатель производной дробного порядка ($0 < \alpha \leq 1$), $F = -kT \ln Z$ – потенциал Гельмгольца, $Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i / kT)$ – статистическая сумма [10].

Производная дробного порядка определяется выражением

$$\frac{\partial^\alpha F(V)}{\partial V^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial V} \int_0^V \frac{F(v)}{(V-v)^\alpha} dv. \quad (3)$$

Для $\alpha = 1$ выражения (1)-(2) совпадают с соответствующими выражениями традиционной термодинамики. Для $\alpha \neq 1$, исходя из выражения для статистической суммы газа и выражения (2), можно получить следующее однопараметрическое фрактальное уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом для реальных газов [12]:

$$P = \rho RT \left\{ 1 + \rho B + (1-\alpha) \left[\ln \left(\frac{eM}{\rho N_A} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right) + \psi(1) - \psi(2-\alpha) - \rho B \right] \right\}. \quad (4)$$

Здесь P – давление, ρ – плотность, R – универсальная газовая постоянная,

T – температура, B – второй вириальный коэффициент, e – экспонента, M – молярная масса, N_A – число Авогадро, m – масса молекулы (атома), k – постоянная Больцмана, \hbar – постоянная Планка, $\psi(x) = \Gamma'(x)/\Gamma(x)$ – логарифмическая производная Гамма-функции [13]. При $\alpha = 1$ уравнение (4) преобразуется в классическое уравнение состояния реального газа. Можно утверждать, что переход к дробной производной в термодинамике означает неявный учет взаимодействия между частицами, поскольку уравнение состояния (4) является фрактальным уравнением состояния, отличным от уравнения состояния идеального газа.

Подробно вывод уравнения состояния приведён в работах [12, 14].

3. Результаты и обсуждение

Расчёты проведём для диоксида углерода (молярная масса $M(\text{CO}_2) = 44,01 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, молекулярная масса $m(\text{CO}_2) = 7,308 \cdot 10^{-26}$ кг) для различных температур в диапазоне от $T = 400$ К до $T = 1700$ К. На рис. 1 представлены расчётные изотермы уравнения состояния диоксида углерода в интервале температур от $T = 400$ К до $T = 1700$ К. Символами показаны экспериментальные значения из [15]. Пунктирными линиями показаны расчётные значения для соответствующих температур. Для температур $T = 1500$ К (штрихпунктирная линия) и $T = 1700$ К (штрих два пунктира) показан только расчёт, так как экспериментальные значения в [15] для данных температур не представлены. Как видно из рис. 1, расчётные результаты хорошо согласуются с экспериментом. Следует отметить, что в нашей модели подгоночным является только показатель производной дробного порядка α . Однако он зависит не только от температуры, но и от плотности. То есть, α нужно подгонять для каждой экспериментальной точки изотермы. В результате для каждой температуры мы имеем целое семейство немного отличающихся расчётных изотерм. Примечательным является тот факт, что характер зависимости α от плотности и температуры меняется в зависимости от исследуемого вещества.

На рис. 2 представлена зависимость второго вириального коэффициента B от температуры T . Кружками показаны данные из литературы [16]. Пунктирная линия представляет собой аппроксимацию литературных данных. Общий вид полинома, использованного для аппроксимации литературных значений следующий:

$$f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^{b_0}. \quad (5)$$

Переменная x в данном случае означает температуру T , а $f(x)$ – второй вириальный коэффициент $B(T)$. Значения подгоночных констант для аппроксимации $B(T)$ следующие: $a_0 = 10,9442 \cdot 10^{-4}$, $a_1 = -2,11498 \cdot 10^{-8}$,

$$a_2 = -5,38253, b_0 = -1,30157.$$

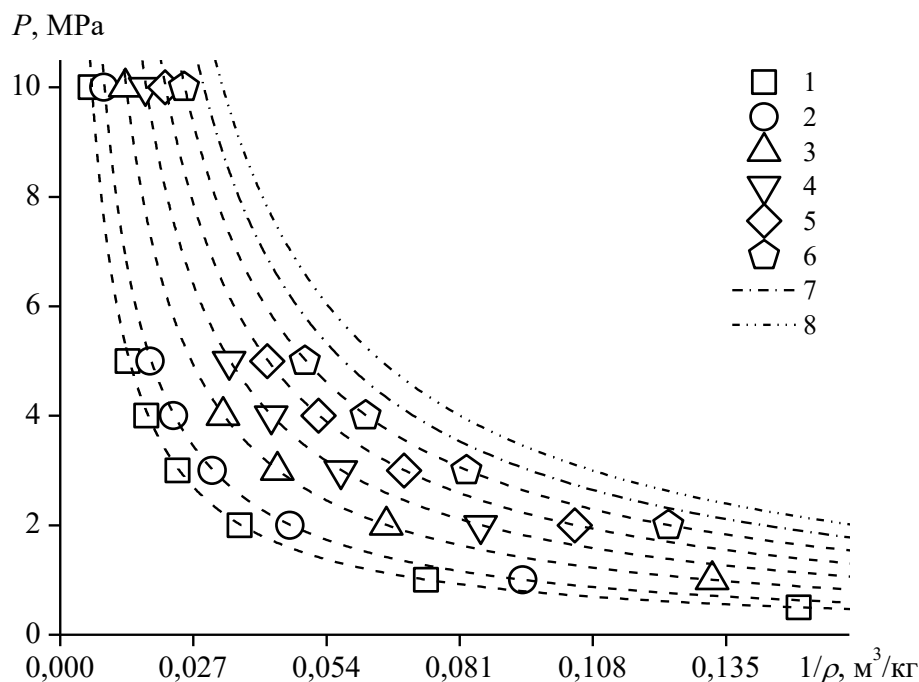


Рис. 1. Расчётные изотермы уравнения состояния CO_2 для различных температур в сравнении с экспериментом. 1 – $T = 400$ К, 2 – $T = 500$ К, 3 – $T = 700$ К, 4 – $T = 900$ К, 5 – $T = 1100$ К, 6 – $T = 1300$ К, 7 – $T = 1500$ К, 8 – $T = 1700$ К. Значения, отвечающие кривым 1-6 данные из [15], линии 7-8 построены на основе расчётных данных.

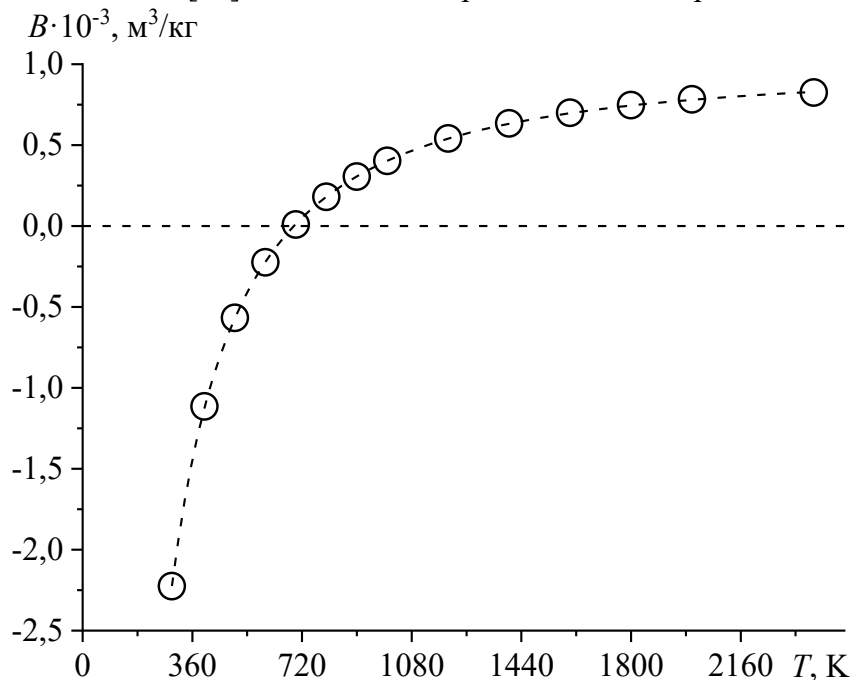


Рис. 2. Зависимость второго вириального коэффициента от температуры CO_2 [16].

Следует отметить, что, например, в работе [1] используется около 10 подгоночных параметров, в то время как в нашей модели подгоночным является только показатель производной дробного порядка α .

В Таблице 1 представлены точные значения второго вириального коэффициента, использованные для расчёта.

Таблица 1. Значения второго вириального коэффициента, использованные в расчёте.

$T, \text{ К}$	400	500	700	900
$B \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3/\text{кг}$	-1,11498	-0,568103	0,00865232	0,305228
$T, \text{ К}$	1100	1300	1500	1700
$B \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3/\text{кг}$	0,479044	0,590525	0,667255	0,722472

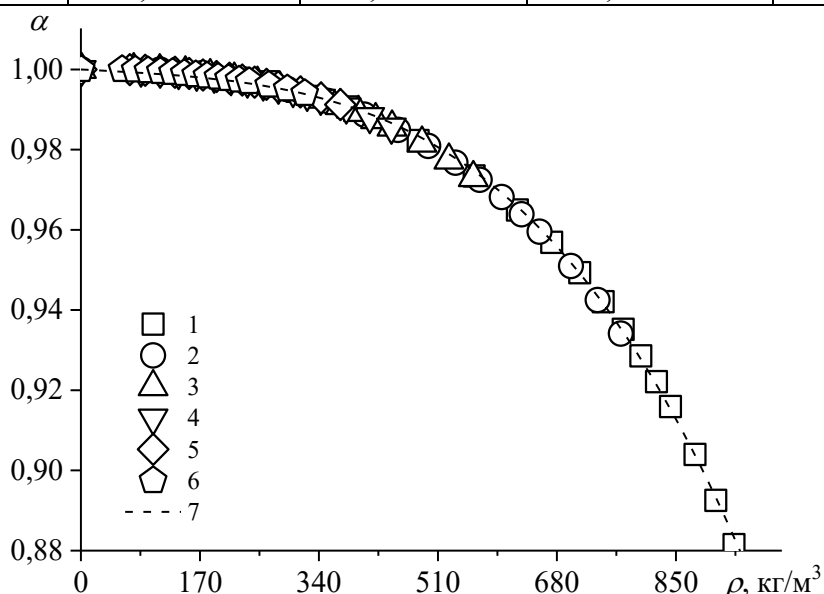


Рис. 3. Зависимость подгоночного параметра от плотности CO_2 . 1 – $T = 400 \text{ К}$, 2 – $T = 500 \text{ К}$, 3 – $T = 700 \text{ К}$, 4 – $T = 900 \text{ К}$, 5 – $T = 1100 \text{ К}$, 6 – $T = 1300 \text{ К}$, 7 – аппроксимация.

На рис. 3 представлена зависимость параметра α от плотности ρ диоксида углерода. Символами показаны значения, полученные путём подгона α под экспериментальные точки изотермы для различных температур. Пунктиром показана аппроксимационная линия. Как видно из рис. 3, все значения α вне зависимости от температуры ложатся на одну линию, то есть α зависит только от плотности. Такое поведение параметра α является уникальным для CO_2 . Например, в случае расчёта уравнения состояния воды [17], было выяснено, что α зависит не только от плотности, но и от температуры. Исходя из предположения, что для CO_2 α не зависит от температуры, зависимость $\alpha(\rho)$ можно аппроксимировать полиномом, и затем использовать его при расчете изотерм уравнения состояния в широком диапазоне температур. Для аппроксимации зависимости $\alpha(\rho)$ использован полином (5). В данном случае переменная x означает плотность ρ , а $f(x)$ – показатель производной дробного порядка $\alpha(\rho)$. Точные значения коэффициентов полинома (5), использованные для расчёта, следующие:

$$a_0 = 0,999995, \quad a_1 = -9,45736 \cdot 10^{-6}, \quad a_2 = -1,52417 \cdot 10^{-11}, \quad b_0 = 3,31645.$$

На рис. 3 расчёт полинома с данными коэффициентами показан пунктирной линией. Как видно из рисунка, предложенный полином хорошо описывает зависимость $\alpha(\rho)$, что позволяет с высокой точностью рассчитать изотерму уравнения состояния.

4. Заключение

Таким образом, произведён расчёт изотерм уравнения состояния CO_2 , в том числе для температур $T=1500$ К и $T=1700$ К, не представленных в таблицах ГССД [15]. Полученные расчётные результаты для температур от $T=400$ К до $T=1300$ К хорошо согласуются с экспериментальными данными, что делает возможным применение фрактального однопараметрического уравнения состояния для исследования не только простых веществ, таких как инертные газы, но и для более сложных, таких как диоксид углерода.

Показано, что для CO_2 подгоночный параметр α фрактального уравнения состояния в исследуемом диапазоне температур зависит только от плотности и не зависит от температуры. Плотностная зависимость α аппроксимирована с помощью полинома. Используя данный полином с предложенными коэффициентами для определения подгоночного параметра в уравнении, и, исходя из предположения, что α для CO_2 не зависит от температуры, возможно с высокой точностью рассчитать изотермы уравнения состояния в широком диапазоне температур. Следует отметить, что применяемое уравнение состояния, основано на уравнении состояния идеального газа, поэтому хорошо подходит для расчёта изотерм при больших температурах. При приближении к температуре линии насыщения (к жидкой фазе) точность расчёта будет резко уменьшаться. Это связано тем, что вклад потенциальной энергии не учитывается.

Все расчёты проведены с помощью программного обеспечения [18].

Библиографический список:

1. Каплун, А.Б. Метод расчета термодинамических свойств диоксида углерода в области давлений до 200 МПа / А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – Вып. 9. – С. 1289-1296. DOI: 10.1134/S0044453719090085.
2. Lees, E.W. Gas diffusion electrodes and membranes for CO_2 reduction electrolyzers / E.W. Lees, B.A.W. Mowbray, F.G.L. Parlane, C.P. Berlinguette // Nature Reviews Materials. – 2022. – V. 7. – I. 1. – P. 55-64. DOI: 10.1038/s41578-021-00356-2.
3. Al Rowaihi, I. A two-stage biological gas to liquid transfer process to convert carbon dioxide into bioplastic / I. Al Rowaihi, B. Kick, S.W. Grötzinger et al. // Bioresource Technology Reports. – 2018. – V. 1. – P. 61-68. DOI: 10.1016/j.biteb.2018.02.007.
4. Хладагенты. Система обозначений: ГОСТ ISO 817-2014; введ. 2015.09.01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 10 с.
5. Refrigerants – Designation system: ISO 817:2005; valid 01.01. 2005. – Geneva, Switzerland: International Organisation for Standardization, 2005. – 10 p.
6. Khanam, M. A regional technology roadmap to enable the adoption of CO_2 heat pump water heater: A case from the Pacific Northwest USA / M. Khanam, T.U. Daim // Energy Strategy Reviews. – 2017. – V. 18.

– P. 157-174. DOI: 10.1016/j.esr.2017.09.019.

7. О полигонах для разработки и испытаний технологий контроля углеродного баланса: Приказ Минобрнауки Российской Федерации от 5 февраля 2021 г. № 74.

8. Самко, С.Г. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения / С.Г. Самко, А.А. Килбас, О.И. Маричев. – Минск: Наука и техника, 1987. – 688 с.

9. Kilbas, A.A. Theory and applications of fractional differential equations / A.A. Kilbas, H.M. Srivastava, J.J. Trujillo. – North-Holland, Amsterdam: Elsevier, 2006. – 540 p.

10. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика в 10 т. Т. 5, Ч. 1: Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2002. – 616 с.

11. Сивухин, Д.В. Общий курс физики: в 5 т. Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. – М.: Физматлит, 2005. – 544 с.

12. Meilanov, R.P. Thermodynamics in fractional calculus / R.P. Meilanov, R.A. Magomedov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014. – V. 87. – I. 6. – P. 1521-1531. DOI: 10.1007/s10891-014-1158-2.

13. Янке, Е. Специальные функции и формулы, графики, таблицы / Е. Янке, Ф. Эдме, Ф. Лёш; пер. с 6-го перераб. нем. изд. под ред. Л.И. Седова. – М.: Наука, 1964, 344 с.

14. Magomedov, R.A. Generalization of thermodynamics in of fractional-order derivatives and calculation of heat-transfer properties of noble gases / R.A. Magomedov, R.R. Meilanov, R.P. Meilanov et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V. 133. – I. 2. – P. 1189-1194. DOI: 10.1007/s10973-018-7024-2.

15. Алтунин, В.В. Таблицы стандартных справочных данных. Диоксид углерода жидкий и газообразный: ГСССД 96-86 / В.В. Алтунин. – М.: Издательство стандартов, 1986, 25 с.

16. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергия. 1991. – 1232 с.

17. Магомедов, Р.А. Расчёт P - ρ - T свойств водяного пара в диапазоне температур от 773 К до 1673 К / Р.А. Магомедов, Э.Н. Ахмедов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 298-306. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.298.

18. Свидетельство № 2021661219 Российская Федерация. Fract EOS / Э.Н. Ахмедов, Р.А. Магомедов, А.А. Аливердиев; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук. – № 2021617802; заявл. 24.05.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 07.07.2021. – 1 с.

References:

1. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Calculating the thermodynamic properties of carbon dioxide in the range of pressures up to 200 MPa, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019, vol. 93, no. 9, pp. 1641-1648. DOI: 10.1134/S0036024419090073.

2. Lees E.W., Mowbray B.A.W., Parlange F.G.L., Berlinguette C.P. Gas diffusion electrodes and membranes for CO₂ reduction electrolyzers, *Nature Reviews Materials*, 2022, vol. 7, no. 1, pp. 55-64. DOI: 10.1038/s41578-021-00356-2.

3. Al Rowaihi I., Kick B., Grötzinger S.W. et al. A two-stage biological gas to liquid transfer process to convert carbon dioxide into bioplastic, *Bioresource Technology Reports*, 2018, vol. 1, pp. 61-68. DOI: 10.1016/j.biteb.2018.02.007.

4. GOST ISO 817-2014. *Khladagenty. Sistema oboznachenij [Refrigerants. Notation system]*. Moscow: Standartinform, Publ., 2014, 10 p. (In Russian).

5. ISO 817:2005. Refrigerants – Designation system. Geneva, Switzerland, International Organisation for Standardization Publ., 2005, 10 p.

6. Khanam M., Daim T.U. A regional technology roadmap to enable the adoption of CO₂ heat pump water heater: A case from the Pacific Northwest USA, *Energy Strategy Reviews*, 2017, vol. 18, pp. 157-174. DOI: 10.1016/j.esr.2017.09.019.

7. *O poligonakh dlya razrabotki i ispytaniy tekhnologiy kontrolya uglerodnogo balansa* [About testing grounds for the development and testing of carbon balance control technologies], Order of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation no. 74 on February 05, 2021. (in Russian).

8. Kilbas A.A., Samko S.G. *Integraly i proizvodnye drobnogo poryadka i nekotorye ikh prilozheniya* [Fractional integrals and derivatives and some of their applications]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1987, 688 p. (In Russian).

9. Kilbas A.A., Srivastava H.M., Trujillo J.J. *Theory and applications of fractional differential equations*. North-Holland, Amsterdam, Elsevier, 2006, 540 p.

10. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Teoreticheskaya fizika. Tom 5, Chast' 1: Statisticheskaya fizika* [Theoretical

- physics. Vol. 5, Part 1: Statistical physics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002, 616 p. (In Russian).
11. Sivukhin D.V. *Obschiy kurs fiziki. Tom 2: Termodinamika i molekulyarnaya fizika* [General course of physics. Vol. 2: Thermodynamics and molecular physics]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2005, 544 p. (In Russian).
12. Meilanov R.P., Magomedov R.A. Thermodynamics in fractional calculus, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2014, vol. 87, issue 6, pp. 1521-1531. DOI: 10.1007/s10891-014-1158-2.
13. Jahnke E., Edme F., Lösch F. *Tafeln, höherer funktionen seschste auflage neubearbeitet*. Stuttgart, Verlagsgesellschaft, 1960, XII+318 s.
14. Magomedov R.A., Meilanov R.R., Meilanov R.P. et al. Generalization of thermodynamics in of fractional-order derivatives and calculation of heat-transfer properties of noble gases, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 133, issue 2, pp. 1189-1194. DOI: 10.1007/s10973-018-7024-2.
15. Altunin V.V. GSSSD 96-86. *Tablitsy standartnykh spravochnykh dannykh. Dioksid ugleroda zhidkij i gazoobraznyj* [Tables of standard reference data. Carbon dioxide liquid and gaseous]. Moscow, IPK Standartov Publ., 1986, 25 p. (In Russian).
16. *Fizicheskie velichiny. Spravochnik* [Physical quantities. Handbook], ed. by I.S. Grigor'eva, E.Z. Mejlikhova, Moscow, Energiya Publ., 1991, 1232 p. (In Russian).
17. Magomedov R.A., Akhmedov E.N. Raschet P-p-T svoistv vodyanogo para v diapazone temperature ot 773 K do 1673 K [Water vapor P-p-T properties calculation in the temperature range from 773 K to 1673 K], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 446-452. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.298. (In Russian).
18. Akhmedov E.N., Magomedov R.A., Aliverdiev A.A. Fract EOS. Certificate RF, no 2021661219, 2021. (In Russian).

Original paper

**CALCULATION OF CO₂ P-ρ-T PROPERTIES IN THE TEMPERATURE RANGE FROM
T = 400 K TO T = 1700 K**

R.A. Magomedov, E.N. Akhmedov

Institute for Geothermal Researches and Renewable Energy,

The Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.274

Abstract: Calculation of the carbon dioxide state equation isotherms in the temperature range from $T = 400$ K to $T = 1700$ K is presented. Implemented calculation method is a refinement of the previously proposed approach based on the fractal state equation and specially developed software Fract EOS. The calculation results are in good agreement with the experimental data. It is shown, that the fitting parameter α of the fractal state equation for carbon dioxide does not depend on temperature. The density dependence can be accurately approximated using the polynomial. This fact simplifies the calculation of isotherms in a wide temperature range, and allowed to make the calculation for temperatures, that are not presented in the tabular reference data. The obtained results show that the proposed equation of state is suitable for studying not only simple substances like noble gases, but also for more complex substances, such as carbon dioxide.

Keywords: *equation of state, integral-differentiation of fractional order, Maxwell relations, Helmholtz potential, partition function, carbon dioxide, isotherm, thermophysical properties.*

Магомедов Рамазан Абдуллаевич – старший научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ФГБУН «Объединённый институт высоких температур Российской академии наук»

Ахмедов Энвер Нариманович – научный сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ФГБУН «Объединённый институт высоких температур Российской академии наук»

Ramazan A. Magomedov – Senior Researcher, Institute for Geothermal Researches and Renewable Energy, The Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences

Enver N. Akhmedov – Researcher, Institute for Geothermal Researches and Renewable Energy, The Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 12.06.2023; после рецензирования/revision: 04.07.2023; принята/accepted: 11.07.2023.