

文章编号: 1000-0364(2004)02-0295-06

超临界 CO₂ 热力学性质的理论计算^{*}

薛卫东¹, 朱正和², 邹乐西³, 张广丰³

(1. 四川师范大学化学系, 成都 610066; 2. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065;
3. 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

摘要: 应用 BWR 方程在温度为 310~600 K、压强为 75~300 bar 范围内拟合的超临界 CO₂ 流体状态方程, 计算了超临界状态下 CO₂ 体系的熵、热容和焓。研究表明, 这些热力学函数具有明显的超临界特性; 与文献值相比, 超临界状态下 CO₂ 熵的相对误差小于 0.4%, 而定压热容的相对误差稍大, 为 2.45% (T: 330~360 K), 其数据为进一步从理论上研究超临界 CO₂ 与金属铀表面反应的热力学行为奠定了基础。

关键词: 超临界二氧化碳; 热力学性质; BWR 方程

中图分类号: O414.12; O513 **文献标识码:** A

Theoretic calculation on thermodynamic character for SCF CO₂

XUE Wei-dong¹, ZHU Zheng-he², ZOU Le-xi³, ZHANG Guang-feng³

(1. Department of Chemistry, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, P. R. China;
2. Atomic and Molecular Physical Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China;
3. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 612900, P. R. China)

Abstract: The entropy, thermal capacity and enthalpy under supercritical fluid were calculated by means of the supercritical fluid CO₂ state equation refined with BWR equation at 310~600 K and 75~300 bar. It was demonstrated that these thermodynamics functions have obvious supercritical fluid character. In comparison with literature results, the relative error of the entropy was lower than 0.4%, but relative error of the thermal capacity was 2.45% (T: 330~360 K), and moreover these results contributed to the theoretical research of the surface reactions between supercritical fluid CO₂ and metal uranium.

Keywords: SCF CO₂; Thermodynamics computation; BWR equation

超临界流体 (Supercritical Fluid, SCF) 是处于临界温度和临界压力以上, 介于气体和液体之间的流体。由于它兼有气体和液体的双重特性, 即密度接近液体, 粘度又与气体相似, 扩散系数为液体的 10~100 倍, 因而具有很强的溶解能力和良好的流动、输运性质。正是基于这些特性, SCF 已被广泛地应用于食品、医药、生物工程、化工、环保、超临界清洗等诸领域。上世纪九十年代初, 美国 Los Alamos 实验室的 Hale 等人^[1,2] 用超临界 CO₂ 对铀、钚表面进行了清洗处理。研究发现, 表面有机污物很容易去除。同时对于铀部件来说, 在处理过程中铀表面并没有发生可观测到的改变, 用俄歇谱分析发现, 金属铀表面氧化膜 UO_x 的

* 收稿日期: 2003-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10076010)

作者简介: 薛卫东 (1963-), 江苏无锡人, 四川师范大学化学系教授, 博士, 主要从事物理化学方面的研究。E-mail: xiesh@swufe.edu.cn。

表面却有化学吸附的 CO_2 。而对于铀部件来说,超临界 CO_2 处理前后其表面氧化层无差别,而是相容的^[3]。但他们没有进一步研究超临界 CO_2 与铀表面的相互作用机理。要研究超临界 CO_2 与铀表面的相互作用机理,超临界状态下 CO_2 的热力学数据显得必不可少。然而,超临界状态下 CO_2 的热力学数据不易查找。而通常采用的计算方法有两种,一种是对理想气体性质引入一校正系数,如压缩因子或逸度系数;另一种方法是在理想气体性质上加一校正项——偏差函数,如偏差熵、偏差焓等。由于这两种计算误差较大、且处理繁琐,本文拟从超临界 CO_2 的状态方法出发,根据热力学原理计算超临界状态下 CO_2 的热力学性质,以期获得满意的数据。

1 计算方法

本文以标准状态(O点:298.15 K, 101.3 KPa)为积分路线的起点,先计算等压升温过程(O点→A点,即 $P_0 = 101.3 \text{ KPa}$, 温度为 298.15→400 K)的熵、热容和焓值。然后计算等温升压过程(A点→B点,即温度为 400 K, 压力:101.3 KPa→10 MPa)的热力学值。标准状态的熵、热容和焓数值采用 Gaussian 98 程序在 B3LYP/6-311G** 水平上的计算值^[4],超临界状态下 CO_2 的状态方程用 BWR 方程,于是超临界 CO_2 的热力学性质可分别用下述公式计算。

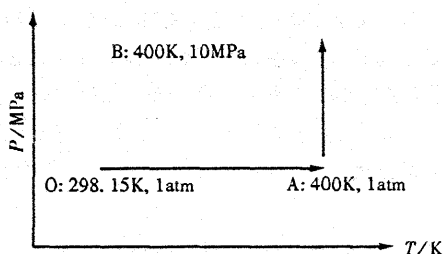


图 1 积分路线示意图
Fig. 1 Sketch of integral line

1.1 超临界 CO_2 体系熵的计算公式

选 P 、 T 为独立变量,则

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_P dP \quad (1)$$

由于 $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, 代入(1)式得

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (2)$$

因为 BWR 方程为 $P = f(T, V)$ 形式,由 $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1$, 得

$$- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV_T$$

于是,(2)式可改写为

$$dS = \frac{C_P}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV_T \quad (3)$$

按上述积分路线,对(3)式积分得超临界状态下体系熵的计算公式

$$S = S_0 + \left[\int_{T_0}^T C_P \frac{dT}{T} \right]_{P_0} + \left[\int_{V_A}^{V_B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right]_T \quad (4)$$

式中, S_0 、 T_0 和 P_0 为标准状态时的值, V_A 、 V_B 分别是温度为 T_0 和 T 时的体积, $C_P = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2$, CO_2 在 101.3 KPa 下的热容温度参数 a 、 b 、 c 和 d 分别为 $44.141 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $9.037 \text{ JK}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-8.535 \text{ JK} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 0。

1.2 超临界 CO₂ 体系热容的计算公式

因 Gaussian 98 程序所得的热容是定容热容^[4],由关系式 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$ 积分得

$$C_V = C_{V,A} + \left[\int_{V_A}^{V_B} T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV \right]_T \quad (5)$$

式中, $C_{V,A}$ 为 101.3 KPa、400 K 时的值。

利用 C_P 和 C_V 的关系式,经变换可得

$$C_P = C_V - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad (6)$$

1.3 超临界 CO₂ 体系生成焓的计算公式

首先,CO₂ 体系经历的等压($P_0 = 101.3$ KPa)升温过程(即 O 点 → A 点)的焓变为

$$\Delta H_{f,A} = \Delta H_{f,0} + \int_{T_0}^{T_A} C_P dT \quad (7)$$

然后恒定温度为 400 K,体系压力从 101.3 KPa 升高到 10 MPa,此时体积从 V_A 变化到 V_B ,该过程的焓变为

$$\Delta H_{f,B} = \Delta H_{f,A} + \int_{V_A}^{V_B} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV + PV_B - P_0 V_A \quad (8)$$

将(7)、(8)两式合并,则得到 $\Delta H_f = f(T, V)$ 的形式

$$\Delta H_{f,B} = \Delta H_{f,0} + \left[\int_{T_0}^{T_A} C_P dT \right]_{P_0} - \left\{ \int_{V_A}^{V_B} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV \right\}_T + PV_B - P_0 V_A \quad (9)$$

式中, $\Delta H_{f,0}$ 为标准生成焓。

2 结果与讨论

2.1 超临界 CO₂ 流体的状态方程

在计算纯物质的热力学性质时,描述其 $P-V-T$ 关系的状态方程起着关键的作用,状态方程的好坏直接影响着热力学性质计算的准确度。目前,纯物质的状态方程有数百个,直到现在仍然不断有新的方程提出。原则上,人们可根据物质的微观结构、用统计力学的方法导出状态方程。但由于物质结构复杂多样,至今没有一个完全用理论方法建立的精度高且适用范围广的状态方程。现广泛使用的状态方程主要是依据实测数据,用经验或半经验方法建立的。本文采用的 Benedict-Webb-Rubin(BWR) 方程^[5] 为 Beattie-Brideman(BB) 方程的改进形式,共有八个参数。BWR 方程的形式为:

$$P = \frac{RT}{v} + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{v^2} + (bRT - a) \frac{1}{v^3} + \frac{aa}{v^6} + \frac{c(1 + \gamma/v^2)}{T^2 v^3} e^{-\gamma/v^2} \quad (10)$$

其中 P 表示压强, T 为温度, v 为摩尔体积。 A_0 、 B_0 、 C_0 、 a 、 b 、 c 、 α 和 γ 均为经验参数,可以从多种文献中得到。本文根据实验数据^[6],采用非线性最小二乘法进行拟合,得到的参数列于表 1 中。

对于拟合带参数的状态方程来说,模型的选择是非常重要的,如果选择的模型不能反映数据的客观变化规律,根本就不可能得到正确的方程和参数。本文所用 BWR 方程因其参数较多且含摩尔体积高次方

项,对气体的适用范围较广。此外,参与拟合的原始数据也很重要。原则上是参与拟合的数据越多越好,但如果个别数据点远离整体数据的变化趋势,应将这些数据点舍去,避免形成假收敛。同时不同的测量者的测量数据之间的差异也会影响收敛结果。为了避免这些问题,参与拟合的数据全部选用于同一本手册。我们通过调节初始参数,使整体误差逐渐减小,最后选出整体误差最小的参数作为最后的拟合结果,如表 1 所示。

表 1 超临界 CO₂ 流体 BWR 方程参数
Table 1 Parameters for BWR equation of SCF CO₂

A_0 (cm ³ gmol ⁻¹) ² dar	B_0 cm ³ gmol ⁻¹	C_0 (cm ³ gmol ⁻¹) ² K ² dar	a (cm ³ gmol ⁻¹) ³ dar
2.527 30 × 10 ⁶	4.329 45 × 10 ¹	1.432 15 × 10 ¹¹	1.307 65 × 10 ⁸
b (cm ³ gmol ⁻¹) ²	c (cm ³ gmol ⁻¹) ³ K ² dar	α (cm ³ gmol ⁻¹) ³	γ (cm ³ gmol ⁻¹) ²
4.189 26 × 10 ³	1.331 25 × 10 ¹³	6.478 00 × 10 ⁴	4.482 66 × 10 ³

拟合方程和参数质量的好坏须回代全部数据点进行检验。利用 BWR 方程和表 2 中的参数(T, V),我们对参与拟合的全部数据点进行了计算。依据具体实验选择范围,这些数据涉及的温度区域为 310~600 K,压强为 7.5~30 MPa(共有 300 个数据点),限于篇幅,我们把此范围的部分数据点的计算值、实验值为及误差一同列于表 2 之中,实际上,误差较大的点都在临界温度附近区域内,这是因为临界点附近密度随压强的变化很敏感,使得密度的测量不够准确,再对压强进行拟合时,也使得压强的误差增大。整个范围的最大误差为 1.42%,而全局平均误差仅为 0.15%,远小于文献所载的 0.35%,这在工程上和实验测量上是可以接受的。通过回代计算说明 BWR 方程和我们拟合出的参数是可靠的,可以适用这一温度范围大、压强区域较宽的情况。利用 BWR 方程和我们拟合的参数进行这一区域内任意点的 $P-V-T$ 的计算或在确定其中两个量的基础上进行第三量的内插值都是可靠的。当然在温度接近临界温度附近的误差稍大一些,如果只针对这一区域的数据进行拟合,会获得更好的效果。

表 2 超临界流体 CO₂ 压强的计算结果($T=310\sim 600$ K)
Table 2 Calculated $P(\text{bar})$ values for SCF CO₂ ($T=310\sim 600$ K)

T/K	$V/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$P_{\text{ref}}^{[6]}/\text{bar}$	$P_{\text{cal}}/\text{bar}$	$\Delta P/\%$	T/K	$V/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$P_{\text{ref}}^{[6]}/\text{bar}$	$P_{\text{cal}}/\text{bar}$	$\Delta P/\%$
310.00	173.01	75.0	74.421	0.77	400.00	382.38	75.0	75.055	-0.07
310.00	133.00	80.0	78.868	1.42	400.00	354.74	80.0	80.051	-0.06
310.00	71.494	90.0	89.876	0.14	400.00	308.76	90.0	90.036	-0.04
310.00	64.102	100.0	100.84	-0.84	400.00	272.10	100.0	100.01	-0.01
310.00	51.353	200.0	199.73	0.13	400.00	115.54	200.0	199.92	0.04
310.00	47.696	300.0	302.91	-0.97	400.00	78.317	300.0	300.27	-0.09
320.00	216.62	75.0	74.618	0.51	500.00	526.60	75.0	74.913	0.12
320.00	189.60	80.0	79.440	0.70	500.00	492.16	80.0	79.907	0.12
320.00	140.08	90.0	88.886	1.24	500.00	434.87	90.0	89.891	0.12
320.00	97.919	100.0	98.745	1.25	500.00	389.14	100.0	99.880	0.12
320.00	54.798	200.0	199.82	0.09	500.00	187.16	200.0	199.86	0.07
320.00	49.799	300.0	299.55	0.15	500.00	124.88	300.0	300.41	-0.14
350.00	292.83	75.0	74.939	0.08	600.00	654.73	75.0	74.815	0.25
350.00	267.84	80.0	79.885	0.14	600.00	613.33	80.0	79.798	0.25
350.00	225.95	90.0	89.741	0.29	600.00	544.40	90.0	89.763	0.26
350.00	192.26	100.0	99.543	0.46	600.00	489.34	100.0	99.729	0.27
350.00	71.540	200.0	201.55	-0.78	600.00	244.00	200.0	199.55	0.23
350.00	57.944	300.0	297.96	0.68	600.00	165.05	300.0	300.08	-0.03

2.2 超临界状态下 CO₂ 的熵

由(4)式可得温度为 310~400 K、压力为 75~300 bar 范围内 CO₂ 的熵值(见图 2 所示)。从图中各等压线可见,高压部分曲线变化比较平缓,而压力在 75~300 bar 范围内,温度越低体系熵值的变化越大,从

而表现了 CO₂ 在超临界点附近的熵特性。

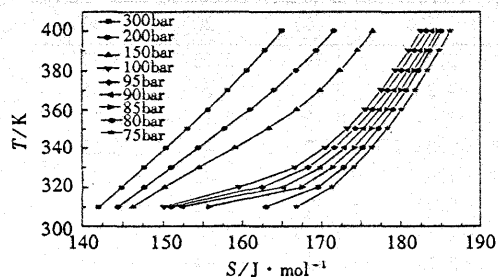


图 2 超临界状态下 CO₂ 的温度与熵关系图

Fig. 2 $T \sim S$ relationship of SCF CO₂

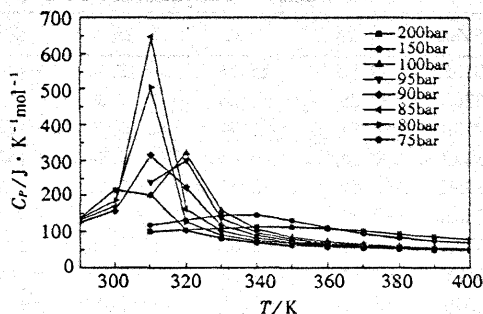


图 3 超临界状态下 CO₂ 的定压热容与温度关系图

Fig. 3 $C_p \sim T$ relationship of SCF CO₂

表 3 超临界 CO₂ 的熵与文献值^[6]的计算误差 (%)

Table 3 The calculated error of entropy for SCF CO₂ and the literature results^[6]

P/bar	75	80	85	90	95	100	150	200	300
310K	-0.04	0.01	-0.10	-0.24	-0.29	-0.33	-0.39	-0.39	-0.39
320K	-0.04	-0.08	-0.07	-0.05	-0.07	-0.10	-0.29	-0.28	-0.25
330K	-0.06	-0.06	-0.06	-0.07	-0.07	-0.07	-0.21	-0.20	-0.15
340K	-0.01	-0.02	-0.02	-0.03	-0.04	-0.05	-0.14	-0.14	-0.08
350K	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	-0.07	-0.09	-0.02
360K	0.07	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	-0.01	-0.02	0.03
370K	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.05	0.02	0.08
380K	0.14	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.10	0.08	0.12
390K	0.17	0.18	0.17	0.18	0.18	0.18	0.15	0.13	0.15
400K	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.18	0.19

表 3 中显示,拟合温度的中间区域(340~360 K)的误差小,而低温高压区域的误差较大。总的来说,由 BWR 方程计算得到的超临界状态下 CO₂ 熵值与文献值相比,其相对误差非常小,小于 0.4%,这表明用该方法来计算超临界状态下 CO₂ 的熵是可行的。

2.3 超临界状态下 CO₂ 的定压热容

图 3 是不同温度所对应体系定压热容的等压线,而图 4 是不同压力所对应体系定压热容的等温线。由图 3 可见,每条等压线都有一个极大峰,低压线比高压线峰值大;并且随着压力的增大,等压线的波峰逐渐向温度升高方向移动。

在图 4 中,不同压力所对应体系定压热容的等温线与图 3 中的等压线有类似的特征。在临界点附近,压力的微小变化都可使 CO₂ 体系的定压热容发生剧烈改变,即在超临界点附近,定压热容值改变量很大,在图中表现为有一尖锐的极大峰,并且在超临界点上(304.2 K, 72.85 atm)定压热容值最大。

表 4 显示,由(6)式计算的超临界 CO₂ 的定压热容值与文献值^[6]的计算误差,在拟合温度的中间区域(330~360 K)较小;而在拟合温度的边界(310 K 或 400 K),特别是接近临界点的附近误差很大,如 310 K、80 bar 时的相对误差为 15.16%。这表明:用(6)式算得的临界点附近的定压热容值,在精确计算超临界 CO₂ 的热力学性质中无实际意义。而实际处理金属铀表面时,所用超临界 CO₂ 流体的温度一般在 330~360 K 温度范围内,因此使用该方法的计算值,仍具有一定的价值。

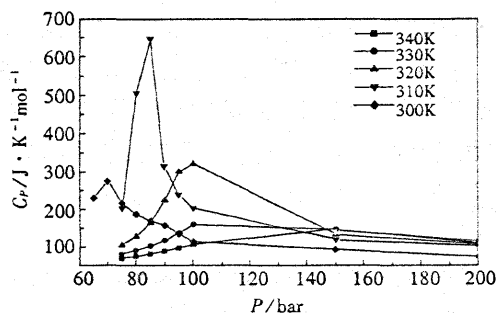


图 4 超临界状态下 CO₂ 的定压热容与压力关系图

Fig. 4 $C_p \sim P$ relationship of SCF CO₂

表 4 超临界 CO₂ 的定压热容与文献值^[6]的计算误差 (%)
Table 4 The calculated error of C_p for SCF CO₂ and the literature results^[6]

P/bar	75	80	85	90	95	100	150	200	300
310K	-0.56	15.16	-13.66	-4.93	1.49	3.79	4.39	3.72	3.17
320K	0.28	-0.04	1.39	3.08	3.12	-4.26	3.60	2.51	1.65
330K	0.54	0.79	0.59	1.40	2.02	1.69	-0.19	2.11	0.78
340K	0.24	0.45	0.74	1.04	1.40	2.04	-4.22	0.48	0.19
350K	-0.64	-0.42	-0.04	0.39	0.65	1.02	-2.56	-1.42	-0.20
360K	-1.79	-1.43	-1.20	-0.78	-0.44	-0.04	-1.12	-2.45	-0.70
370K	-3.08	-2.83	-2.36	-2.17	-1.74	-1.43	-0.35	-2.50	-1.31
380K	-4.39	-4.12	-3.70	-3.47	-3.10	-2.76	-0.89	-2.44	-1.93
390K	-5.68	-5.35	-5.09	-4.75	-4.47	-4.10	-1.90	-2.53	-2.64
400K	-6.80	-6.66	-6.27	-6.15	-5.79	-5.55	-3.15	-2.94	-3.31

2.4 超临界状态下 CO₂ 的焓

图 5 是由(9)式计算得到的,在不同压力下,超临界 CO₂ 的焓随温度变化的关系曲线。由于超临界状态下 CO₂ 生成焓的实验值无法查获,因而由(9)式算得焓的误差大小也无法计算。不过根据图 5 显示,超临界状态下 CO₂ 的焓同样也有与熵相类似的超临界特性。即在超临界点附近,温度的微小变化,都可导致体系焓的剧烈改变。因此可用于近似计算在超临界状态下体系的热力学函数。

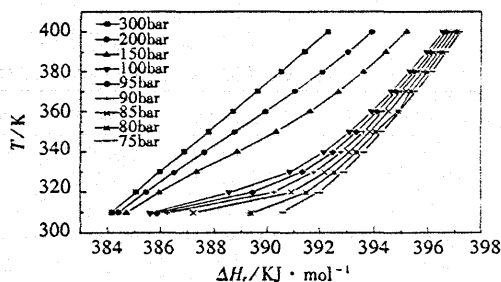


图 5 超临界状态下 CO₂ 的焓与温度关系图
Fig. 5 $\Delta H \sim T$ relationship of SCF CO₂

3 结论

本文将 BWR 方程应用于超临界 CO₂ 流体,采用非线性最小二乘法,精选参与拟合的实验数据和初始参数,拟合出适用于温度为 310~600 K、压强为 7.5~30.0 MPa 范围的超临界 CO₂ 流体的有关参数,同时用所拟合的参数做了全部的 P-V-T 回代计算。通过计算值与文献值的比较可知,使用这套参数在所选定的温度压力区域内,两者符合得很好,全局平均误差仅为 0.15%,这说明用该方程和我们所拟合出的参数能很好的描述超临界 CO₂ 流体在所选区域内的 P-V-T 行为。进而根据热力学公式计算了超临界状态下 CO₂ 体系的熵、热容和焓。分析发现,这些热力学函数具有明显的超临界特性,对比超临界状态下 CO₂ 熵的计算值与文献值,其相对误差小于 0.4%,而定压热容的相对误差稍大,为 2.45% (T 为 330~360 K),其数据为进一步从理论上研究超临界 CO₂ 与金属铀表面反应的热力学行为奠定了基础。

参考文献

- [1] Hale S J. Supercritical fluid carbon dioxide cleaning of plutonium parts[R]. LA-UR-93-3103, 1993.
- [2] Craig M V, Taylor L S and Rubin J B. Supercritical fluid carbon dioxide cleaning of nuclear weapon components[R]. LA-UR-97-4420, 1997.
- [3] Russdick E M, Poulter G A, Adkins C L J, et al. Corrosive effects of supercritical carbon dioxide and cosolvents on metals [R]. DE94-012921, 1994.
- [4] Xue W D, Zhu Z H, Zou L X, et al. Theoretic calculation on thermodynamic character for carbon dioxide[J]. Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics, 2002, 19(1): 24~26.
- [5] 薛卫东, 朱正和, 邹乐西, 等. 二氧化碳热力学性质的理论计算[J]. 原子与分子物理学报, 2002, 19(1): 24~26.
- [6] Benedict M, Webb G B, Rubin L C. An empirical equation for thermodynamics properties of light hydrocarbons and their mixtures[J]. Chem. Phys., 1940, 8: 334~345.
- [6] Angus S, Armstrong B, Reuck K M de. International thermodynamic tables of the fluid state carbon dioxide[M]. Pergamon, 1976: 108~156.