

Исследование поведения объема жидкой фазы бинарной смеси в окрестности критической точки жидкость–газ в рамках флуктуационной теории

В.Д. Куликов*, М.Ю. Беляков

Институт проблем нефти и газа РАН

e-mail: *kulikov@ipng.ru

Аннотация. В рамках теории скейлинга и принципа изоморфизма критических явлений в смесях получено аналитическое выражение для объема жидкой фазы V_L бинарной смеси, находящейся в двухфазном состоянии в окрестности критической точки жидкость–газ. Изучено поведение V_L в ретроградной области на изотермах и изобарах. Построены зависимости V_L от давления на изотермах и, соответственно, от температуры на изобарах, которые имеют характерные максимумы V_L . Его величина уменьшается при приближении к критической температуре и критическому давлению смеси. Получены производные от V_L по давлению (на изотерме) и по температуре (на изобаре). Равенство нулю этих производных дает положения максимумов V_L на изотермах и изобарах. Эти же точки максимумов были найдены альтернативным способом, с помощью уравнений, определяющих положения критической температуры и критического давления на изоплерах (отношение объемов жидкой и газовой фаз на этих кривых остается постоянным). Показано, что оба способа дают одинаковый результат, что говорит о самосогласованности развитого подхода.

Ключевые слова: критическая точка жидкость–газ, теория скейлинга, бинарные смеси, ретроградная область, изотерма, изобара.

Для цитирования: Куликов В.Д., Беляков М.Ю. Исследование поведения объема жидкой фазы бинарной смеси в окрестности критической точки жидкость–газ в рамках флуктуационной теории // Актуальные проблемы нефти и газа. 2019. Вып. 1(24). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art12>

В работе [1] в рамках масштабной теории, гипотезы перемешивания термодинамических полей и принципа изоморфизма критических явлений в смесях было, в частности, получено выражение для объема жидкой фазы бинарной смеси при постоянной средней плотности и исследовано его поведение на различных изохорах. Однако часто возникает необходимость исследовать поведение этой величины и на других термодинамических путях, а именно, на изотермах и изобарах. В рамках классического подхода, т.е. при использовании кубических уравнений состояния, поведение объема жидкой фазы смеси может быть исследовано. Тем не менее, найти аналитическое выражение для объема жидкой фазы смеси в окрестности критической точки жидкость–газ в рамках классических уравнений состояния не представляется возможным, в то время как флуктуационная теория (теория скейлинга) такую возможность предоставляет.

Заметим также, что эта задача имеет практическое значение, так как при разработке газоконденсатных месторождений, у которых пластовые температура и давление близки к их критическим значениям, определение количества выпавшего конденсата при заданном давлении или постоянной температуре является весьма важной задачей.

При движении вдоль изотермы или изобары общее количество вещества (число молей) n и концентрация смеси x остаются неизменными, а средняя плотность системы будет меняться. Пусть n_L, n_G – число молей в жидкой и газовой фазах смеси, а x_L и x_G – концентрация второго компонента в этих фазах. Напишем два балансовых соотношения $n = n_L + n_G$ и $n x = x_L n_L + x_G n_G$, из которых можно выразить количество вещества в жидкой фазе $n_L = n(x - x_G)/(x_L - x_G)$. Учитывая определения $n_L = \rho_L V_L$ и $x_{L,G} = \rho_{2L,G} / \rho_{L,G}$, где $\rho_{L,G}$ – плотности жидкой и газовой фаз, а $\rho_{2L,G}$ – плотности второго компонента в этих фазах, получаем для объема жидкой фазы следующее выражение:

$$V_L = n \frac{(x \rho_G - \rho_{2G})}{\rho_{2L} \rho_G - \rho_{2G} \rho_L}. \quad (1)$$

Аналогичным образом получается выражение для объема газовой фазы V_G :

$$V_G = n \frac{(\rho_{2L} - x \rho_L)}{\rho_{2L} \rho_G - \rho_{2G} \rho_L}. \quad (2)$$

Осталось подставить в эти соотношения выражения для плотностей $\rho_{L,G}$ и $\rho_{2L,G}$, которые в рамках теории скейлинга и принципа изоморфизма критических явлений в смесях можно представить в виде [1–4]:

$$\begin{aligned} \rho_{L,G} &= \rho_c (\varphi_1 + a_{21} \varphi_2) + \rho_c(\mu) + \rho_c d_1 \tau(\mu) \\ \rho_{2L,G} &= \rho_c (a_{12} \varphi_1 + a_{22} \varphi_2) + \rho_{2c}(\mu) + \rho_c d_2 \tau(\mu) \end{aligned} \quad (3)$$

где $\tau(\mu) = T/T_c(\mu) - 1$, a_{12}, a_{21}, a_{22} – так называемые коэффициенты перемешивания [3–5]. Критические температура T_c , плотность ρ_c , давление P_c , а также $\rho_{2c} = \rho_c x_c$ в соответствии с концепцией изоморфизма критических явлений в смесях [3, 6] зависят от так называемого «скрытого поля» – разности химических потенциалов компонентов $\mu = \mu_2 - \mu_1$. В двухфазной области в окрестности критической точки фазового перехода жидкость–газ масштабные плотности φ_1 и φ_2 в уравнениях (3) имеют вид [1, 2, 4]:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \pm B_0 |\tau(\mu)|^\beta (1 + B_1 |\tau(\mu)|^\Delta + B_2 |\tau(\mu)|^{2\Delta} + B_3 |\tau(\mu)|^{3\Delta}), \\ \varphi_2 &= -\frac{A_0}{1-\alpha} |\tau(\mu)|^{1-\alpha} (1 + A_1 |\tau(\mu)|^\Delta + A_2 |\tau(\mu)|^{2\Delta}). \end{aligned} \quad (4)$$

Знак «+» в масштабной плотности φ_1 относится к жидкости, соответственно, знак «-» относится к газу. Универсальные критические индексы β и α , одинаковые для всех жидкостей, равны 0.325 и 0.11, а универсальный индекс неасимптотических поправок Вегнера $\Delta \approx 0.51$. Амплитуды B_i и A_i в выражениях (4) – неуниверсальные параметры, величины которых зависят как от компонентов смеси, так и ее состава. Параметры d_1 и d_2 появляются в (3) из регулярных частей плотностей ρ и ρ_2 . Заметим, что в чистых жидкостях d_1 вместе с коэффициентом перемешивания a_{21} отвечают за асимметрию кривой сосуществования в переменных $T - \rho$, причем d_1 определяет наклон так называемого прямолинейного диаметра кривой сосуществования $(\rho_L + \rho_G)/2$, тогда как a_{21} входит в амплитуду криволинейного диаметра в виде $-a_{21} A_0 |\tau|^{1-\alpha}$.

Подстановка плотностей фаз (3) в соотношение (1) приводит к следующему выражению:

$$V_L = \frac{n}{2\rho_c(x)} \frac{Y}{\Phi}, \quad (5)$$

где

$$Y = (x - x_c(\mu))\rho_c(\mu) + \rho_c(x) \left[(d_2 - x d_1) |\tau(\mu)| + [(a_{12} - x) |\varphi_1| - (a_{22} - x a_{21}) \varphi_2] \right] \quad (6)$$

$$\Phi = |\varphi_1| \left[(a_{12} - x_c(\mu))\rho_c(\mu) - \rho_c(x) \left[(a_{12} d_1 - a_{11} d_2) |\tau(\mu)| + (a_{12} a_{21} - a_{22}) \varphi_2 \right] \right].$$

Разложим в этих выражениях величины $x_c(\mu)$ и $\rho_c(\mu)$ в окрестности критической точки смеси $\mu = \mu_c$. Ограничиваясь линейным приближением, получаем $x_c(\mu) \approx x + \Delta \hat{\mu}$, $\rho_c(\mu) \approx \rho_c(x) + (d\rho_c/dx) \Delta \hat{\mu}$, где $\Delta \hat{\mu} = (dx_c/d\mu) \Delta \mu$. Здесь было учтено, что $x_c(\mu_c) = x$ и $\rho_c(\mu_c) = \rho_c(x)$. Следуя работам [1, 2], введем так называемый параметр Кричевского $K_1(x) = a_{12} - x$, а комбинацию коэффициентов $(d_2 - x d_1)$ обозначим через $D(x)$. Можно показать, что в главном приближении $D(x) \sim x(1-x)$ (см. [2]), поэтому при переходе к чистому веществу он обращается в ноль. Рассмотрим комбинации коэффициентов $(a_{12} a_{21} - a_{22})$ и $(a_{22} - x a_{21})$, возникающие в (6). Учитывая, что a_{12} и a_{22} можно записать в виде:

$$a_{12} = -\frac{d\mu_{1c}}{d\mu} - a R \frac{dT_c}{d\mu}, \quad a_{22} = -R \frac{dT_c}{d\mu} - a_{21} \frac{d\mu_{1c}}{d\mu}, \quad (7)$$

где R – универсальная газовая постоянная, то $(a_{12} a_{21} - a_{22})$ сводится к величине $-(1 - a a_{21})R dT_c/d\mu$, а комбинация $(a_{22} - x a_{21})$ сводится, в свою очередь, к величине

$-(1 - a a_{21})R dT_c / d\mu + a_{21} K_1$ (последним слагаемым в этой величине обычно можно пренебречь в силу малости коэффициента асимметрии a_{21}) [3, 4]. Кроме того, от множителя $(1 - a a_{21})$ можно избавиться, переопределив амплитуду A_0 в масштабной плотности φ_2 . С учетом всего этого величины Y и Φ можно переписать в более компактном виде:

$$Y(\tau(\mu), \Delta\hat{\mu}) = K_1(x) |\varphi_1| + R \frac{dT_c}{d\mu} \varphi_2 - \Delta\hat{\mu} + D(x) |\tau(\mu)|, \quad (8)$$

$$\Phi(\tau(\mu), \Delta\hat{\mu}) = |\varphi_1| \left[K_1(x) + R \frac{dT_c}{d\mu} \varphi_2 - (1 - K_1(x)K_3(x))\Delta\hat{\mu} + (D(x) - K_1(x) d_1(x)) |\tau(\mu)| \right].$$

Параметры $K_1(x)$ и $K_3(x)$ в соответствии с работами [1–4], определены как

$$K_1(x) = \frac{1}{\rho_c} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc}^c \frac{dT_c}{d\mu} - \frac{dP_c}{d\mu} \right] = \frac{1}{\rho_c} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc}^c - \frac{dP_c}{dT_c} \right] \frac{dT_c}{d\mu} = K_0(x) R \frac{dT_c}{d\mu}, \quad (9)$$

$$K_3(x) = \frac{1}{\rho_c} \frac{d\rho_c}{dx}.$$

Величина $(\partial P / \partial T)_{cxc}^c$ в определении (9) обозначает комбинацию параметров $(\partial P / \partial T)_{cxc}^c = \rho_c (s_c - a R)$, где s_c – значение молярной энтропии смеси в критической точке. В дальнейшем мы будем использовать для этого параметра линейное правило смешения, т.е. $(\partial P / \partial T)_{cxc}^c = (1 - x)(\partial P / \partial T)_{\rho_{c1}}^{(1)} + x(\partial P / \partial T)_{\rho_{c2}}^{(2)}$, в котором параметры $(\partial P / \partial T)_{\rho_{c1,2}}^{(1,2)}$ обозначают наклоны кривых сосуществования чистых компонентов в переменных P – T , взятые в их критических точках. Таким образом, выражения (5), (8) являются базовыми для дальнейшего анализа поведения объема жидкой фазы V_L на различных термодинамических путях. Величина $\tau(\mu) = T/T_c(\mu) - 1$ играет в этих уравнениях роль параметрической переменной.

а) Рассмотрим изотерму $\tau(x) = \text{const}$. Для набора переменных (T, μ_1, μ) плотностью термодинамического потенциала является давление P [3, 4]. Представим его в виде суммы универсальной сингулярной и неуниверсальной регулярной частей с точностью до членов второго порядка $\sim |\tau(\mu)|^2$:

$$P = \rho_c R T_c \frac{A_0 |\tau(\mu)|^{2-\alpha}}{(1-\alpha)(2-\alpha)} + P_c(\mu) - T_c (\partial P / \partial T)_{cxc}^c |\tau(\mu)| + \frac{C_2}{2} |\tau(\mu)|^2. \quad (10)$$

Если ограничиться в давлении линейным приближением, как это было сделано в работах [1, 4], то выражение (10) сильно упростится, поскольку нужно будет оставить

только $P \approx P_c(\mu) + T_c (\partial P / \partial T)_{cxc}^c |\tau(\mu)|$. Далее, раскладывая, как обычно, критическое давление в окрестности критической точки смеси, можно написать в линейном приближении $P_c(\mu) \approx P_c(x) + (dP_c / dx) \Delta\hat{\mu}$. Таким образом, мы имеем:

$$P \approx P_c(x) + (dP_c / dx) \Delta\hat{\mu} - T_c (\partial P / \partial T)_{cxc}^c |\tau(\mu)|. \quad (11)$$

Далее, поскольку $\tau(\mu) = \tau(\mu_c + \Delta\hat{\mu}) \approx \tau(\mu_c) - K_2 \Delta\hat{\mu}$, где $K_2(x) = T_c^{-1} (dT_c / dx)$, и с учетом того, что $\tau(\mu_c) = \tau(x) = T/T_c(x) - 1$, получаем $\Delta\hat{\mu} \approx (\tau(x) + |\tau(\mu)|) / K_2$. Наконец, исключая $\Delta\hat{\mu}$ из уравнения (11) с помощью последнего соотношения, получаем в линейном приближении:

$$P \approx P_c(x) + T_c \frac{dP_c}{dT_c} \tau(x) + T_c \left[\frac{dP_c}{dT_c} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc}^c \right] |\tau(\mu)|. \quad (12)$$

Иначе говоря, в этом приближении параметрическая переменная $|\tau(\mu)|$ и величина $\Delta\hat{\mu}$ выражаются явным образом через измеряемые величины $\tau(x)$ и $\Delta P(x) = P - P_c(x)$:

$$|\tau(\mu)| \approx \frac{dP_c / dT_c \tau(x) - \Delta P(x) / T_c}{(\partial P / \partial T)_{cxc}^c - dP_c / dT_c}, \quad \Delta\hat{\mu} \approx \frac{(\partial P / \partial T)_{cxc}^c \tau(x) - \Delta P(x) / T_c}{K_2 [(\partial P / \partial T)_{cxc}^c - dP_c / dT_c]}. \quad (13)$$

Следовательно, и объем жидкой фазы V_L , определяемый соотношениями (5) и (8), становится на изотерме явной функцией давления.

Используя результаты работы [7] для линий критических точек, построим зависимость $V_L(P)$ на изотерме в соответствии с уравнениями (8) и (13). На рис. 1 показано поведение $V_L(P)$ на различных изотермах в бинарной смеси метан–этан (0.65C1+0.35C2). Из рисунка следует, что в области ретроградного поведения смеси объем жидкой фазы $V_L(P)$ имеет характерный вид: кривая обладает максимумом (за исключением критической изотермы $T=T_c(x)$), величина которого уменьшается (стремится к нулю) при приближении температуры изотермы к критической.

б) Рассмотрим теперь изобару $\Delta P(x) = \text{const}$. Ограничиваясь линейным приближением по давлению, получаем из (11) и (12):

$$\tau(x) = \frac{P - P_c(x)}{T_c (dP_c / dT_c)} + \left[\frac{(\partial P / \partial T)_{cxc}^c}{(dP_c / dT_c)} - 1 \right] |\tau(\mu)|, \quad \Delta\hat{\mu} = \left[\Delta P(x) + T_c \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc}^c |\tau(\mu)| \right] \left(\frac{dP_c}{dx} \right)^{-1}. \quad (14)$$

В этом выражении давление P фиксировано. Таким образом, в области двухфазного сосуществования объем жидкой фазы на изобаре $V_L(T)$ задается уравнениями (8) и (14). Поведение V_L для бинарной смеси метан–этан (0.7C1+0.3C2) на различных изобарах,

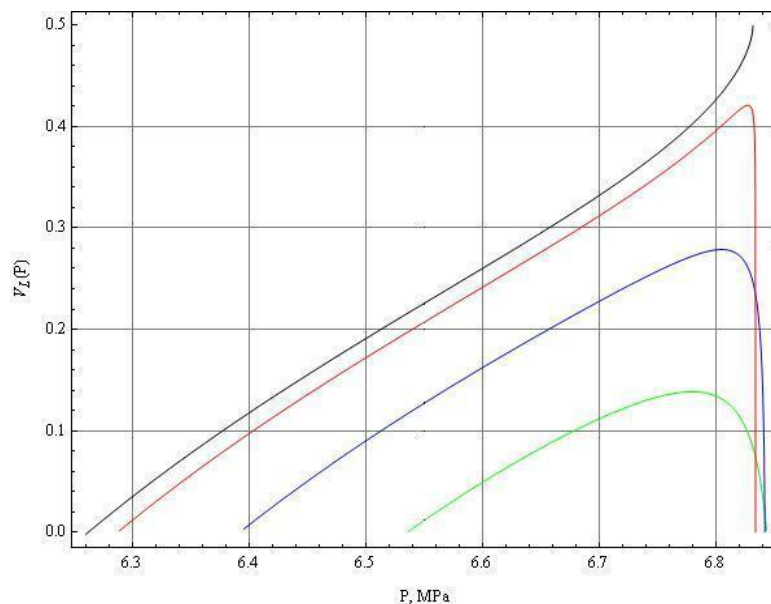


Рис. 1. Поведение объема жидкой фазы $V_L(P)$ (размерный множитель $n/\rho_c(x)$ был опущен) в ретроградной области бинарной смеси 0.65C1+0.35C2 на различных изотермах, построенных по уравнениям (8), (13): черная линия – критическая изотерма $\tau(x) = 0$; красная линия – изотерма $\tau(x) = 10^{-3}$; синяя линия – изотерма $\tau(x) = 5 \cdot 10^{-3}$; зеленая линия – изотерма $\tau(x) = 10^{-2}$

относящихся к области ретроградного поведения, показано на рис. 2. Как следует из рисунка, зависимость $V_L(T)$ в ретроградной области имеет максимум (за исключением критической изобары $P = P_c(x)$), величина которого уменьшается (стремится к нулю) при приближении давления к криконденбару.

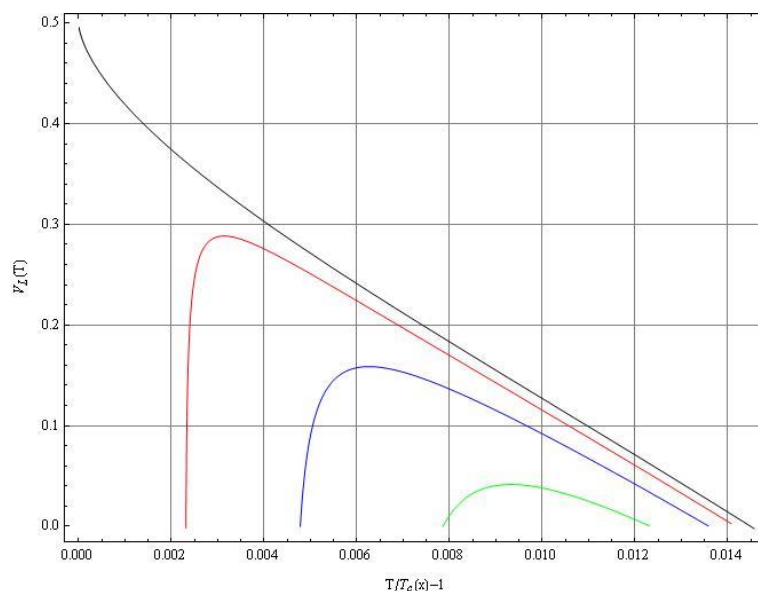


Рис. 2. Поведение объема жидкой фазы $V_L(T)$ (размерный множитель $n/\rho_c(x)$ был опущен) в ретроградной области бинарной смеси 0.7C1+0.3C2 на различных изобарах, построенных по уравнениям (8), (14): черная линия – критическая изобара $\Delta P = 0$; красная линия – изобара $\Delta P = 0.01$; синяя линия – изобара $\Delta P = 0.02$; зеленая линия – изобара $\Delta P = 0.03$, где $\Delta P = P - P_c(x)$

Положения максимумов объема жидкой фазы на изотермах и изобарах можно получить, если предварительно найти выражения для производных $(dV_L/dP)_T$ или $(dV_L/dT)_P$. Кроме того, анализ этих величин дает возможность понять скорость изменения объема жидкой фазы при движении вдоль этих путей. Таким образом, имеем:

$$\left. \frac{dV_L}{dP} \right|_T = \frac{dV_L}{d|\tau(\mu)|} \frac{d|\tau(\mu)|}{dP} \Big|_{\tau(x)} = - \frac{1}{\rho_c RT_c} \frac{1}{K_0(x)} \frac{dV_L}{d|\tau(\mu)|} \Big|_{\tau(x)}, \quad (15)$$

$$\left. \frac{dV_L}{dT} \right|_P = \frac{dV_L}{d|\tau(\mu)|} \frac{d|\tau(\mu)|}{dT} \Big|_{\Delta P} = \frac{1}{\rho_c RT_c} \frac{1}{K_0(x)} \frac{dP_c}{dT_c} \frac{dV_L}{d|\tau(\mu)|} \Big|_{\Delta P(x)}. \quad (16)$$

Производные $(dV_L/d|\tau(\mu)|)_{\tau(x)}$ и $(dV_L/d|\tau(\mu)|)_{\Delta P}$ получаются при дифференцировании общего выражения (5), в котором $Y(\tau(\mu), \Delta\hat{\mu})$ и $\Phi(\tau(\mu), \Delta\hat{\mu})$ берутся из соотношений (8), причем для изотермы вместо $\Delta\hat{\mu}$ необходимо подставить $\Delta\hat{\mu} = (|\tau(\mu)| + \tau(x))/K_2$. В случае если фиксировано давление, то при вычислении производной $(dV_L/d|\tau(\mu)|)_{\Delta P}$ величину $\Delta\hat{\mu}$ следует взять из (14). Приравняв к нулю эти производные, мы получим уравнения, определяющие положения максимумов объема жидкой фазы на изотерме или изобаре. Численное решение этих уравнений дает значения $|\tau(\mu)|$, соответствующие максимумам V_L на изотерме или изобаре, которые затем нужно подставить в уравнение изоплеры, полученное в [1, 2]:

$$\tau(x) = \frac{T}{T_c(x)} - 1 = -\omega K_1(x)K_2(x)|\varphi_1| + K_2(x)R \frac{dT_c}{d\mu} \varphi_2 - (1 - D(x)K_2(x))|\tau(\mu)|, \quad (17)$$

для того чтобы найти значения $\tau(x)$, соответствующие максимумам V_L .

Есть достаточно простой способ, позволяющий убедиться в самосогласованности предлагаемого подхода, а именно, воспользоваться уравнениями, полученными авторами в работе [2], определяющими положение криконденбары и крикондентермы на изоплерах (кривых, при движении вдоль которых отношение объемов жидкой V_L и газовой V_G фаз остается постоянным). Легко понять, что крикондентермы на изоплерах являются одновременно точками, в которых отношение $\lambda = V_L/V_G$ достигает максимального значения при движении вдоль изотермы, т.е. в этой точке $(d\lambda/dP)_T = 0$. На изобарах с давлениями большими P_c величина λ будет достигать максимума в криконденбаре на изоплере, и, соответственно, в этой точке $(d\lambda/dT)_P = 0$, при условии, что критическая точка смеси находится левее криконденбары на пограничной кривой. Если же критическая точка смеси находится правее криконденбары на пограничной кривой, то при движении вдоль

изобар с давлениями $P > P_c$ отношение V_L/V_G будет минимально в крикконденбаре изоплеры. Рис. 3 и 4 иллюстрируют эти утверждения.

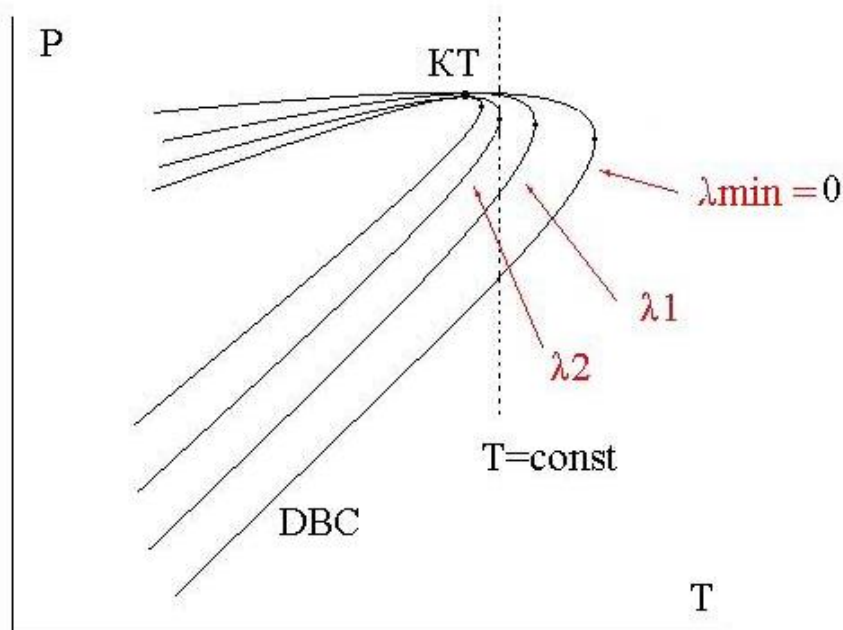


Рис. 3. Изотерма пересекает пограничную линию (DBC), изоплеру λ_1 и проходит через криккондентеру изоплеры λ_2 , значение $\lambda_2 > \lambda_1$

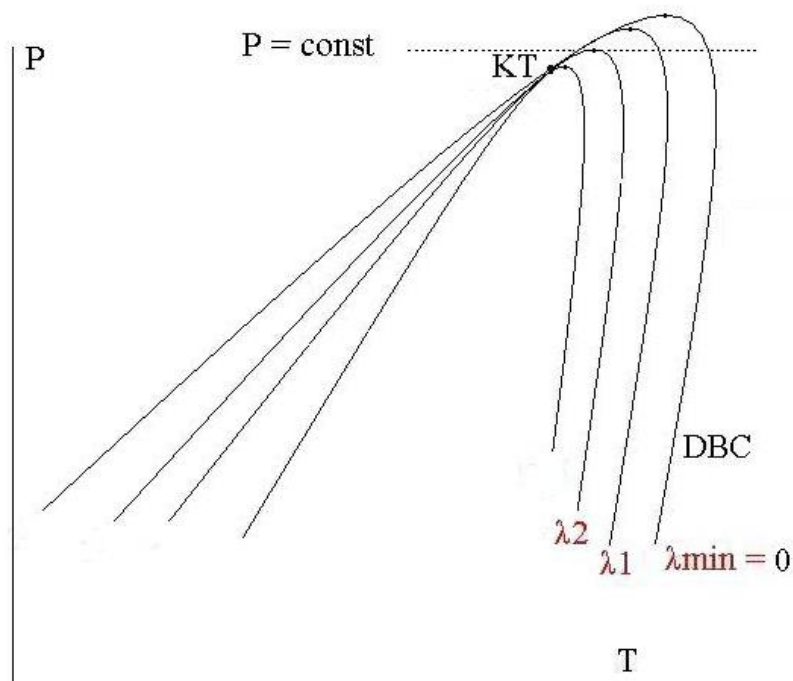


Рис. 4. Изобара пересекает пограничную линию (DBC), изоплеру λ_1 и проходит через крикконденбару изоплеры λ_2 , значение $\lambda_2 > \lambda_1$

Найдем выражение для отношения объемов $\lambda = V_L / V_G$. Учитывая (1)–(3), после всех преобразований получим:

$$\lambda(\tau(\mu), \Delta\hat{\mu}) = 2K_1(x) \frac{|\varphi_1|}{A_L} - 1; \quad A_L = K_1(x) |\varphi_1| - x(1-x)K_2(x) \varphi_2 - D(x) |\tau(\mu)| + \Delta\hat{\mu}, \quad (18)$$

где для изотермы $\Delta\hat{\mu} = (|\tau(\mu)| + \tau(x)) / K_2$, а для изобары $\Delta\hat{\mu}$ определяется опять выражением (14). Тогда для производной $(d\lambda/dP)_T$ получаем:

$$\left(\frac{d\lambda}{dP}\right)_T = \frac{2x(1-x)}{\rho_c RT_c^2} \frac{dT_c}{dx} \left(\chi_{12} A_L - |\varphi_1| \frac{dA_L}{d|\tau(\mu)|} \right) A_L^{-2}, \quad (19)$$

где на изотерме

$$\frac{dA_L}{d|\tau(\mu)|} = K_1(x) \chi_{12} + x(1-x)K_2(x) \chi_2 - D(x) |\tau(\mu)| + \frac{1}{K_2(x)}. \quad (20)$$

Аналогичным образом получаем производную $(d\lambda/dT)_P$:

$$\left(\frac{d\lambda}{dT}\right)_P = \frac{2x(1-x)}{\rho_c RT_c^2} \frac{dP_c}{dx} \left(\chi_{12} A_L - |\varphi_1| \frac{dA_L}{d|\tau(\mu)|} \right) A_L^{-2}, \quad (21)$$

где на изобаре

$$\frac{dA_L}{d|\tau(\mu)|} = K_1(x) \chi_{12} + x(1-x)K_2(x) \chi_2 - D(x) |\tau(\mu)| + \frac{(\partial P / \partial T)_{exc}^c}{dP_c / dT_c} \frac{1}{K_2(x)}. \quad (22)$$

Выражения (19)–(22) содержат восприимчивости $\chi_{12} = \partial |\varphi_1| / \partial |\tau(\mu)|$ и $\chi_2 = \partial \varphi_2 / \partial \tau(\mu)$, которые с учетом неасимптотических поправок равны:

$$\chi_{12} = \beta B_0 |\tau(\mu)|^{\beta-1} \left(1 + B_1 (1 + \Delta / \beta) |\tau(\mu)|^\Delta + B_2 (1 + 2\Delta / \beta) |\tau(\mu)|^{2\Delta} \right), \quad (21)$$

$$\chi_2 = A_0 |\tau(\mu)|^{-\alpha} \left(1 + A_1 \left(1 + \frac{\Delta}{1-\alpha} \right) |\tau(\mu)|^\Delta \right). \quad (22)$$

С другой стороны, критконденбара и криткондентерма на изоплерах даются уравнениями (см. [2]):

$$\omega \tilde{X}_B \chi_{12} + X_F \chi_2 + \frac{(\partial P / \partial T)_{exc}^c}{dP_c / dT_c} - K_2 D = 0, \quad (23)$$

$$\omega \tilde{X}_B \chi_{12} + X_F \chi_2 + 1 - K_2 D = 0. \quad (24)$$

Параметр ω , который остается фиксированным при движении вдоль выбранной изоплеры, равен $(V_L - V_G) / (V_L + V_G) = (\lambda - 1) / (\lambda + 1)$. Он изменяется от -1 (газовая ветка пограничной кривой) до $+1$ (жидкая ветка пограничной кривой). Параметры \tilde{X}_B и X_F ,

введенные в работе [2], определяются как $\tilde{X}_B = x(1-x)K_0(x)K_2^2(x)$ и $X_F = x(1-x)K_2^2(x)$. Таким образом, изменяя в ретроградной области параметр ω от нуля до -1 , находим из (23) и (24) величины $|\tau(\mu)|$, подставляем их в (17) и получаем значения $\tau(x)$, соответствующие максимумам λ . Если все сделано правильно, то значения, полученные из условий равенства нулю производных $(d\lambda/dP)_T$ и $(d\lambda/dT)_P$, должны совпадать с решениями уравнений (23)–(24).

На рис. 5–6 показаны результаты расчета точек, соответствующих максимальным значениям V_L/V_G , найденных из условия $(d\lambda/dT)_P = 0$ на нескольких изобарах и, соответственно, из условия $(d\lambda/dP)_T = 0$ для нескольких изотерм. На этих же рисунках показаны линии, соответствующие криконденбарам и крикондентермам на изоплерах (параметр ω изменялся от 0.01 до -0.99). Как видно из рисунков, значения температур и давлений, полученные двумя способами, ложатся на одну зависимость.

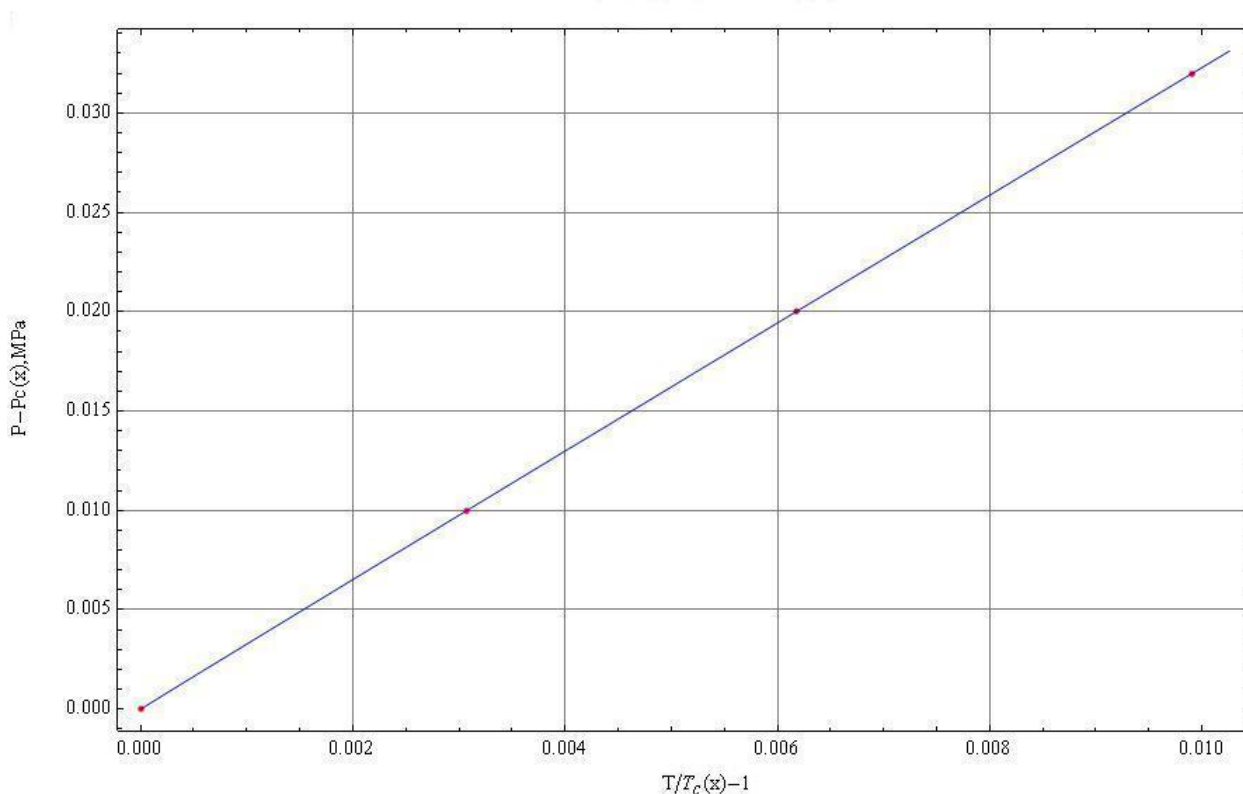


Рис. 5. Точки максимумов объема жидкой фазы V_L в бинарной смеси 0.7C1+0.3C2 на различных изобарах; точки соответствуют решению уравнения $(dV_L/d|\tau(\mu)|)_{\Delta P} = 0$ для тех же изобар $\Delta P(x) = \text{const}$, что и на рис. 2; линия представляет собой решение уравнения (23), подставленного в (17) при заданном значении параметра ω , который изменялся в интервале $-0.99 \leq \omega \leq -0.01$

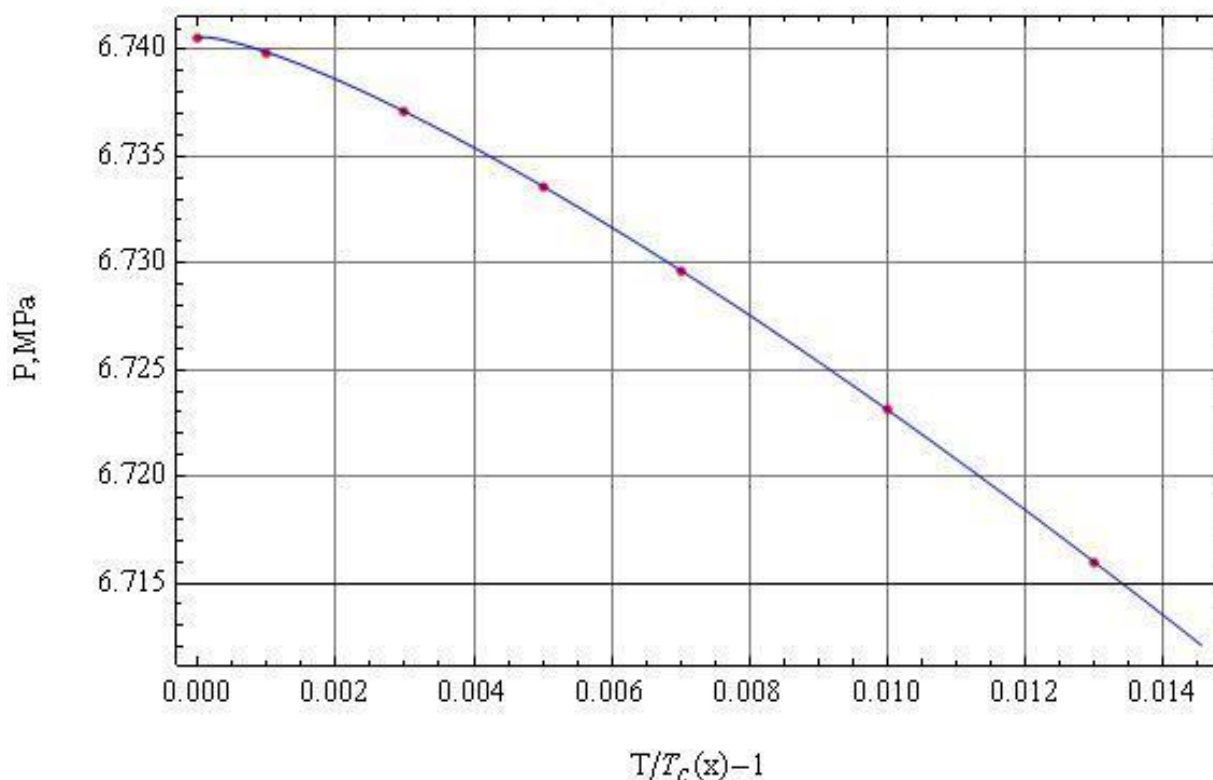


Рис. 6. Точки максимумов объема жидкой фазы V_L для смеси 0.65C1+0.35C2 на различных изотермах; точки соответствуют решению уравнения $(dV_L/d|\tau(\mu)|)_{\Delta P} = 0$ для тех же изотерм, что и на рис. 1; линия представляет собой решение уравнения (24), подставленного в (12) при заданном значении параметра ω , который изменялся в интервале $-0.99 \leq \omega \leq -0.01$

Итак, в рамках теории скейлинга и концепции изоморфизма критических явлений в смесях зависимости объема жидкой фазы на изотерме или изобаре, которые могут быть непосредственно измерены в ходе эксперимента, представляются в параметрическом виде. В качестве параметрической переменной выступает отклонение от критической температуры, зависящей от так называемого «скрытого поля» – разности химических потенциалов компонентов $\mu = \mu_2 - \mu_1$.

Было показано, что в области ретроградного поведения смеси специфика поведения V_L заключается в появлении характерных максимумов, величины и положения которых также могут быть вычислены в рамках предложенного подхода. Конечно, строго говоря, область применимости развитого подхода должна ограничиваться условием $|\tau(\mu)| \ll 1$, хотя она и была несколько расширена за счет введения неасимптотических поправок. В принципе, область применимости теории может быть расширена также за счет введения так называемых кроссоверных функций (см., например,

[8]), обеспечивающих плавный переход от режима сильно развитых флуктуаций к далекой от критической точки области, где эти флуктуации подавлены. Однако в этом случае страдает простота изложенного подхода и уравнения становятся чрезвычайно громоздкими.

Необходимо отметить, что использованный для описания бинарной смеси метод может быть обобщен на случай системы с большим числом компонентов, причем структура полученных уравнений не изменится, а зависимости от концентраций дополнительных компонентов уйдут в коэффициенты этих уравнений. В этом случае эти переопределенные параметры (в первую очередь \tilde{X}_B и X_F) можно будет рассматривать в качестве подгоночных.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Исследование термодинамических свойств углеводородных смесей, моделирование гидротермодинамических, физико-химических и геомеханических процессов в геосредах с целью повышения эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и газа», № АААА-А19-119030690057-5).

Литература

1. Куликов В.Д., Беляков М.Ю. Параметрические уравнения изоплер углеводородной бинарной смеси в окрестности критической точки жидкость–пар // Актуальные проблемы нефти и газа. 2017. Выпуск 2(17). <https://doi.org/10.29222/ипнг.2078-5712.2017-17.art13>
2. Куликов В.Д., Беляков М.Ю. Особенности поведения изоплер бинарной смеси в окрестности критической точки «жидкость – газ» в рамках флуктуационной теории // Актуальные проблемы нефти и газа. 2018. Выпуск 4(23). <https://doi.org/10.29222/ипнг.2078-5712.2018-23.art21>
3. Анисимов М.А., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Povodyrev A.A., Sengers J.V. A general isomorphism approach to thermodynamic and transport properties of binary fluid mixtures near critical points // Physica A. 1995. Vol. 220. P. 277–324.
4. Городецкий Е.Е., Куликов В.Д., Федюнина Л.В., Анисимов М.А. Изоморфное описание двухфазной области околкритических бинарных растворов // ЖЭТФ. 1997. Т. 111, № 1. С. 120–126.

5. *Покровский В.Л.* О возможности экспериментальной проверки гипотезы конформной инвариантности // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17, № 4. С. 219–221.
6. *Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е.* Изоморфизм критических явлений // ЖЭТФ. 1971. Т. 60, № 3. С. 1117–1130.
7. *Rainwater J.C., Friend D.G.* Composition dependence of a field variable along the binary fluid mixture critical locus // Physics Lett. A. 1994. Vol. 191. P. 431–437.
8. *Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Muratov A.R.* Crossover equation of state of a multi-component fluid mixture in the vicinity of liquid-vapor critical points // Chem. Phys. 2018. Vol. 513. P. 149–155.

A study of liquid-phase volume behavior of a binary mixture in the vicinity of liquid–gas critical point within the scope of fluctuation theory

V.D. Kulikov*, M.Yu. Belyakov

Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences

e-mail: *kulikov@ipng.ru

Abstract. The analytical expression for liquid-phase volume V_L of a near-critical binary mixture was obtained within the scope of scaling theory and the concept of isomorphism of critical phenomena in mixtures. The behavior of V_L was studied in retrograde region for various isotherms and isobars. The dependencies of V_L on the pressure along isotherms and on the temperature along isobars were plotted. These dependencies possess specific maximums which values tend to zero at the approaching of mixture cricondenthem and cricondenbar. The derivative of V_L upon the pressure on isotherm and the temperature derivative on isobar were derived. The maximum positions on isotherms and isobars are determined by the equality of these derivatives to zero. Note that such maximums can be found by alternative way i.e., by means of equations which define the locations of cricondenthems and cricondenbars on isoplethes (the ratio of V_L and gas-phase volume holds constant on such curves). It was shown that both methods give the same result, so the proposed approach is self-consistent.

Keywords: liquid–gas critical point, scaling theory, binary mixtures, retrograde region, isotherm, isobar.

Citation: *Kulikov V.D., Belyakov M.Yu.* A study of liquid-phase volume behavior of a binary mixture in the vicinity of liquid–gas critical point within the scope of fluctuation theory // Actual Problems of Oil and Gas. 2019. Iss. 1(24). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art12> (In Russ.).

Reference

1. *Kulikov V.D., Belyakov M.Yu.* Parametric equations of isoplethes in binary mixture in the vicinity of vapor–liquid critical point // Actual Problems of Oil and Gas. 2017. Iss. 2(17). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2017-17.art13> (In Russ.).
2. *Kulikov V.D., Belyakov M.Yu.* Specific behavior of isoplethes in hydrocarbon binary mixtures in the vicinity of liquid–vapor critical point in the framework of fluctuation theory // Actual Problems of Oil and Gas. 2018. Iss. 4(23). <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art21> (In Russ.).
3. *Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Povodyrev A.A., Sengers J.V.* A general isomorphism approach to thermodynamic and transport properties of binary fluid mixtures near critical points // Physica A. 1995. Vol. 220. P. 277–324.

4. *Gorodetskii, E.E., Kulikov V.D., Fedyunina L.V.* Isomorphic description of the two-phase region of near-critical binary mixtures // *J. Exp. Theor. Phys.* Vol. 84, No. 4. P. 66–69. <https://doi.org/10.1134/1.558153>

5. *Pokrovskii V.L.*, Feasibility of experimental verification of the conformal invariance hypothesis // *JETP Letters* 1973. Vol. 17, No. 4. P. 156–158.

6. *Anisimov M.A., Voronel' A.V., Gorodetskii E.E.* Isomorphism of critical phenomena // *J. Exp. Theor. Phys.* 1971. T. 60, No. 3. P. 1117–1130.

7. *Rainwater J.C., Friend D.G.* Composition dependence of a field variable along the binary fluid mixture critical locus // *Physics Lett. A.* 1994. Vol. 191. P. 431–437.

8. *Belyakov M.Yu., Kulikov V.D., Muratov A.R.* Crossover equation of state of a multi-component fluid mixture in the vicinity of liquid-vapor critical points // *Chem. Phys.* 2018. Vol. 513. P. 149–155.