

Исследование поведения относительного объема жидкой фазы и его производной по давлению на изотермах и пограничной кривой бинарной смеси в рамках теории скейлинга

В.Д. Куликов

Институт проблем нефти и газа РАН, г. Москва, Россия
E-mail: kulikov@ipng.ru

Аннотация. В рамках флуктуационной теории фазовых переходов (теории скейлинга) и принципа изоморфизма критических явлений получено простое аналитическое выражение для относительного объема жидкой фазы v_L в двухфазной области и его производной по давлению $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$ в бинарной смеси на изотермах и на пограничной кривой в окрестности критической точки жидкость–газ. В главном приближении для исследуемых величин получены выражения, зависящие явным образом от давления при постоянной температуре, а также выражение для этой производной на пограничной линии смеси. В окрестности критической точки жидкость–газ было установлено простое соотношение между интенсивностью рассеяния света и производной $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$ на пограничной кривой бинарной смеси.

Ключевые слова: критическая точка жидкость–газ, теория скейлинга, универсальные критические индексы, бинарная смесь, пограничная кривая, объемная доля жидкой фазы, интенсивность рассеяния света.

Для цитирования: Куликов В.Д. Исследование поведения относительного объема жидкой фазы и его производной по давлению на изотермах и пограничной кривой бинарной смеси в рамках теории скейлинга // Актуальные проблемы нефти и газа. 2022. Вып. 1(36). С. 7–24. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2022-36.art1>

Задача оценки количества выпавшего конденсата при пересечении границы области двухфазного сосуществования в достаточно широкой окрестности критической точки жидкость–газ сохраняет свою актуальность. Наиболее интересным с практической точки зрения является движение по изотермам в области ретроградной конденсации углеводородной смеси.

Рассмотрим для простоты бинарную смесь с молярной концентрацией тяжелого компонента x . Предположим, что линии

критических точек «жидкость–газ» по температуре, давлению и плотности $T_c(x)$, $P_c(x)$ и $\rho_c(x)$ смеси непрерывны. Смесь имеет фазовую диаграмму I-го типа [1]: начинаясь в критической точке первого компонента, эти линии заканчиваются в критической точке второго компонента. Температура изотермы находится в интервале между критической температурой смеси $T_c(x)$ и температурой, соответствующей ее критическому давлению $T_{\max}(x)$.

Показано, что в бинарных смесях в рамках теории скейлинга можно получить достаточно простое аналитическое выражение для относительного объема (доли) жидкой фазы $v_L = V_L/V$, где V_L и V есть объем жидкой фазы и объем всей системы. Кроме того, для оценки скорости изменения этой величины получено выражение для производной от доли объема жидкой фазы по давлению $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$. В работе [2] эти вопросы частично уже рассматривались, однако, сам вывод и конечные выражения содержали ряд неточностей, а результаты были представлены в неудобной форме, затрудняющей анализ полученных величин. В настоящей работе были исправлены недочеты предыдущей статьи, а исследованные величины представлены в простом и ясном виде. Необходимо сразу сделать уточнение по поводу области

применимости подхода, предложенного в данной работе. Модель, описывающая поведение окологривической бинарной смеси, изложена в максимально упрощенном виде, что, в свою очередь, накладывает ряд ограничений на концентрации компонентов и степень ее близости к критической точке смеси (в частности, подход хорошо работает при небольшой концентрации одного из компонентов). Показано, что в модели возникают два характерных, «управляющих» параметра, которые и определяют поведение системы в окрестности критической точки.

Выражение для относительного объема v_L , занимаемого жидкой фазой, можно вывести из условий сохранения полного числа молей смеси n и числа молей второго компонента n_2 в области сосуществования жидкости «L» и газа «G». При этих условиях средняя концентрация $x = n_2/n$ также сохраняется.

Итак, пусть $n = n_G + n_L$ и $n_2 = n_{2G} + n_{2L}$, тогда

$$x = \frac{n_{2L} + n_{2G}}{n_L + n_G} = \frac{\rho_{2L}V_L + \rho_{2G}V_G}{\rho_L V_L + \rho_G V_G} = \frac{\rho_{2L}v_L + \rho_{2G}v_G}{\rho_L v_L + \rho_G v_G} = \frac{\rho_{2L}v_L + \rho_{2G}(1-v_L)}{\rho_L v_L + \rho_G(1-v_L)},$$

где $\rho_{L,G}$ и $\rho_{2L,G}$ – молярные плотности жидкой и газовой фаз и, соответственно, молярные плотности второго компонента в этих фазах.

Отсюда для доли объема $v_L = V_L/V$, которую занимает жидкая фаза, получаем простое выражение:

$$v_L = \frac{x \rho_G - \rho_{2G}}{(\rho_{2L} - x \rho_L) + (x \rho_G - \rho_{2G})}.$$

Проанализируем теперь, как эта величина ведет себя на пограничной кривой (dew–bubble curve или DBC). Из последнего выражения должно следовать,

что на газовой ветке DBC (кривая начала конденсации) $v_L \rightarrow 0$, а на жидкостной ветке пограничной кривой (кривая начала кипения) $v_L \rightarrow 1$.

Поскольку газовая ветка DBC задается уравнением:

$$x\rho_G - \rho_{2G} = 0,$$

то условие $v_L \rightarrow 0$ на этой ветке выполняется.

На кривой начала кипения, в свою очередь, выполняется условие:

$$x\rho_L - \rho_{2L} = 0,$$

поэтому на этой ветке DBC объемная доля жидкой фазы $v_L \rightarrow 1$.

Перепишем v_L в эквивалентном виде:

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

Следовательно, для нахождения v_L необходимы выражения для плотностей фаз. В классическом подходе, основанном на различных модификациях кубических уравнений состояния, выражения для плотностей фаз получают из решений кубического уравнения относительно плотности ρ , причем эти решения зависят от T , P , а концентрации второго компонента в жидкой и газовой фазах $x_{L,G}$ находятся из равенства химических потенциалов компонентов в фазах. Задача сводится к численному решению системы трансцендентных уравнений. Предлагаемый подход, основанный на концепции универсальности критических явлений в жидкостях и жидких смесях в окрестности критических точек, позволяет найти

аналитические выражения для различных термодинамических свойств, включая объемную долю жидкой фазы. Эта возможность обусловлена, прежде всего, выбором термодинамического потенциала и набора переменных, от которых он зависит. В качестве плотности термодинамического потенциала выбрано давление P , зависящее от T и химических потенциалов μ_1 , μ_2 первого и второго компонентов смеси [2–5].

Соотношение Гиббса–Дюгема для бинарной смеси принимает вид:

$$dP = s dT + \rho(1-x)d\mu_1 + \rho_2 d\mu_2,$$

где s – энтропия единицы объема, ρ_2 – молярная плотность второго компонента.

Вводя для удобства разность химических потенциалов $\mu = \mu_2 - \mu_1$, получим окончательно:

$$dP = s dT + \rho d\mu_1 + \rho_2 d\mu. \quad (2)$$

Из этого соотношения следует, что плотности являются первыми производными от плотности термодинамического потенциала по соответствующим химическим потенциалам. Вводим две переменные, два скейлинговых поля (scaling fields) h_1 и h_2 , которые являются линейной комбинацией отклонений температуры T и химических потенциалов компонентов от их значений в критической точке смеси.

В соответствии с концепцией универсальности критических явлений, представляем плотность термодинамического потенциала в виде суммы универсальной сингулярной части $P_s(h_1, h_2)$, зависящей только от h_1 и h_2 , и

неуниверсальной регулярной части $P_r(T, \mu_1, \mu_2)$, которую можно раскладывать в ряд по отклонениям термодинамических переменных от их значений в критической точке смеси.

В рамках теории скейлинга безразмерная сингулярная часть давления $\tilde{P}_s(h_1, h_2) = P_s / \rho_c(x)RT_c(x)$ в главном приближении (без учета неасимптотических поправок) может быть записана как $\tilde{P}_s(h_1, h_2) = |h_2|^{2-\alpha} f(z)$. Здесь $f(z)$ – некоторая функция, $z = |h_1| / |h_2|^{\beta+\gamma}$, а α , β и γ – универсальные критические индексы. Таким образом, имеем:

$$P = \rho_c(x)RT_c(x)|h_2|^{2-\alpha} f(z) + P_r(T, \mu_1, \mu_2) . \tag{3}$$

Универсальные критические индексы одинаковы для всех флюидов в окрестности их критических точек. Значения индексов были вычислены теоретически, в рамках предположения, что жидкости относятся к

классу универсальности 3D модели Изинга и установлены экспериментально [6, 7].

В частности, было найдено, что $\alpha \approx 0,11$, $\beta \approx 0,235$ и $\gamma = 2 - 2\beta - \alpha \approx 1,24$.

Для бинарной смеси скейлинговые поля h_1 и h_2 имеют вид:

$$\begin{aligned} h_1 &= \Delta\mu_1 / RT_c + a\tau + h_{12} \Delta\mu / RT_c , \\ h_2 &= \tau + h_{21} \Delta\mu_1 / RT_c + h_{22} \Delta\mu / RT_c . \end{aligned} \tag{4}$$

Здесь $\tau = T / T_c(x) - 1$,

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_{1c}(x), \quad \Delta\mu = \mu - \mu_c(x),$$

а $\mu_{1c}(x)$ и $\mu_c(x)$ равны значениям химических потенциалов в «настоящей» критической точке, соответствующей заданной концентрации смеси x . Параметры h_{12} , h_{21} , h_{22} и a – так называемые коэффициенты перемешивания термодинамических переменных [2–6].

В рамках концепции изоморфизма критических явлений в смесях можно выяснить приближенный вид коэффициентов h_{12} и h_{22} . В соответствии с ней предположим, что поля h_1 и h_2 имеют такой же вид, как в чистых жидкостях, но критические параметры смеси зависят от переменной μ , которую еще называют «скрытым полем», т.е. $T_c = T_c(\mu)$, $P_c = P_c(\mu)$ и т.д.

Тогда

$$\begin{aligned} h_1 &= (\mu_1 - \mu_{1c}(\mu)) / RT_c + a(T - T_c(\mu)) / T_c, \\ h_2 &= (T - T_c(\mu)) / T_c + h_{21}(\mu_1 - \mu_{1c}(\mu)) / RT_c. \end{aligned} \quad (5)$$

Концепция изоморфизма теоретически была обоснована в предположении малых концентраций второго компонента, когда можно пренебречь

взаимодействием примесей между собой. В общем случае эта концепция, строго говоря, остается гипотезой.

Раскладывая критические параметры $T_c(\mu)$ и $\mu_{1c}(\mu)$ в (5) в окрестности точки $\mu = \mu_c(x)$ и ограничиваясь членами первого порядка по $\Delta\mu$, получим:

$$h_{12} \approx -\left(\frac{d\mu_{1c}}{d\mu} + aR\frac{dT_c}{d\mu}\right) \quad \text{и} \quad h_{22} \approx -\left(R\frac{dT_c}{d\mu} + h_{21}\frac{d\mu_{1c}}{d\mu}\right). \quad (6)$$

Подробнее вывод соотношений (6) представлен в работе [4].

Следует уточнить, как понимаются производные от критических параметров по величине μ в этих выражениях. Рассмотрим для определенности критическую температуру $T_c(\mu)$.

Поскольку $T_c(\mu_c) = T_c(x)$, тогда

$$dT_c(\mu) / d\mu|_{\mu_c} = (dT_c(x) / dx)(d\mu_c / dx)^{-1}.$$

Аналогичные соотношения можно написать и для других критических параметров. Как известно, разность химических потенциалов на линии критических точек смеси можно записать в виде:

$$\mu_c(x) = RT_c(x) \ln(x/1-x) + \mu_0(x),$$

где вид функции $\mu_0(x)$ зависит от конкретной модели.

Если концентрация смеси x мала или наоборот порядка единицы, первый член будет давать главный вклад в величину $\mu_c(x)$.

В дальнейшем для простоты вычислений будем пренебрегать вкладом от $\mu_0(x)$, т.е. считать $d\mu_c / dx \approx RT_c(x) / x(1-x)$.

Важным моментом, существенно упрощающим вычисления различных величин в двухфазной области, является равенство нулю поля h_1 (по аналогии с обращением в ноль магнитного поля в области спонтанного упорядочения для $T < T_c$ в модели Изинга). Благодаря тому, что работа производится в переменных T, μ_1, μ , равенство химических потенциалов компонентов в двухфазной области будет выполняться автоматически, но ценой за это будет необходимость перехода от «изоморфных» переменных к экспериментально измеряемым величинам, таким как плотности, концентрации и т.д.

Введем две скейлинговские плотности, сопряженные полям h_1 и h_2 :

$$\varphi_1(h_1, h_2) = \left(\frac{\partial P_s}{\partial h_1} \right)_{h_2}, \quad \varphi_2(h_1, h_2) = \left(\frac{\partial P_s}{\partial h_2} \right)_{h_1}. \quad (7)$$

В двухфазной области $h_1 = 0$, следовательно, φ_1 и φ_2 зависят только от полевой переменной h_2 , причем в этой области $h_2 < 0$. Используя соотношения (2)–(4) и (7), для плотности фазы и плотности второго компонента в фазе в области двухфазного сосуществования имеем:

$$\begin{aligned} \rho_{L,G} &= \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1} \right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P_s}{\partial h_1} \right)_{h_2} \left(\frac{\partial h_1}{\partial \mu_1} \right)_{T,\mu} + \left(\frac{\partial P_s}{\partial h_2} \right)_{h_1} \left(\frac{\partial h_2}{\partial \mu_1} \right)_{T,\mu} + \left(\frac{\partial P_r}{\partial \mu_1} \right)_{T,\mu} \\ &= \rho_c [\pm |\varphi_1(h_2)| + h_{21} \varphi_2(h_2)] + \rho_r(T, \mu_1, \mu) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \rho_{2L,G} &= \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,\mu_1} = \left(\frac{\partial P_s}{\partial h_1} \right)_{h_2} \left(\frac{\partial h_1}{\partial \mu} \right)_{T,\mu_1} + \left(\frac{\partial P_s}{\partial h_2} \right)_{h_1} \left(\frac{\partial h_2}{\partial \mu} \right)_{T,\mu_1} + \left(\frac{\partial P_r}{\partial \mu} \right)_{T,\mu_1} \\ &= \rho_c [\pm h_{12} |\varphi_1(h_2)| + h_{22} \varphi_2(h_2)] + \rho_{2r}(T, \mu_1, \mu) \end{aligned}$$

Здесь ρ_r и ρ_{2r} – регулярные части этих плотностей, которые можно раскладывать в ряд в окрестности критической точки [2–5]. Отметим, что в двухфазной области φ_1 ,

играющая роль параметра порядка, – величина двузначная, причем к жидкой фазе относится «+», а к газовой фазе «-». Кроме того, при $h_1 = 0$ поле $h_2 = -(1 - ah_{21}) |\tau(\mu)|$.

Подставим плотности фаз (8) в выражение (1), тогда знаменатель в (1) будет равен $2\rho_c (h_{12} - x) |\varphi_1|$, а числитель по виду должен совпадать с уравнением ДВС на ее газовой ветке:

$$x \rho_G - \rho_{2G} = \rho_c [(h_{12} - x) |\varphi_1| - (h_{22} - x h_{21}) \varphi_2] + x \rho_r - \rho_{2r} \quad (9)$$

Раскладывая регулярные части плотностей в окрестности критической точки $T_c(\mu)$, в линейном приближении получим:

$$\begin{aligned} \rho_r &= \rho_c(\mu) + \rho_c(x) d_1(x) \tau(\mu), \\ \rho_{2r} &= \rho_c(\mu) x_c(\mu_2) + \rho_c(x) d_2(x) \tau(\mu), \end{aligned}$$

где коэффициент $d_1(x)$ играет роль линейного диаметра для T - ρ кривой сосуществования в смеси, для которого приближенно можно принять линейное правило смешения, а именно $d_1(x) \approx d_1^{(1)}(1-x) + d_1^{(2)}x$. Здесь $d_1^{(1)}$ и $d_1^{(2)}$ – линейные диаметры чистых компонентов.

В свою очередь, коэффициент $d_2(x)$ примем приближенно равным $d_2(x) \approx d_1^{(2)}x$. Комбинации коэффициентов $(h_{12} - x)$ и $(h_{22} - xh_{21})$ в выражении (9) можно представить в следующем виде [2, 4, 5]:

$$h_{12} - x = K_1(x) \approx \frac{1}{\rho_c(x)} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{сxc}}^c \frac{dT_c}{d\mu} - \frac{dP_c}{d\mu} \right], \quad h_{22} - xh_{21} \approx -R \left(\frac{dT_c}{d\mu} - h_{21}(x) K_1(x) \right). \quad (10)$$

Параметр $(\partial P / \partial T)_{\text{сxc}}^c$ в выражениях (10) был введен для обозначения комбинации

$$s_c(\mu) - \rho_c(\mu) a R = (\partial P / \partial T)_{\text{сxc}}^c,$$

где $s_c(\mu)$ и $\rho_c(\mu)$ – значения энтропии единицы объема и критической

плотности в «изоморфной» критической точке смеси.

Физический смысл параметра $(\partial P / \partial T)_{\text{сxc}}^c$ обсуждается в работе [4]. Приближенно его можно считать аналогом наклона кривой сосуществования (coexistence curve = сxc) в P – T – μ переменных, взятого в «изоморфной» критической точке.

В дальнейшем для этого параметра принимается простейшее линейное правило смешения:

$$(\partial P / \partial T)_{\text{сxc}}^c \approx (1 - x)(\partial P / \partial T)_{\rho_{c1}}^{(1)} + x(\partial P / \partial T)_{\rho_{c2}}^{(2)}.$$

При этом величины $(\partial P / \partial T)_{\rho_{c1}}^{(1)}$ и $(\partial P / \partial T)_{\rho_{c1,2}}^{(1,2)}$ соответствуют наклонам критических изохор чистых компонентов в переменных P – T , взятых в их критических точках. В области немалых концентраций этого приближения может оказаться недостаточно, и в этом случае могут понадобиться нелинейные поправки.

Коэффициент перемешивания $h_{21}(x)$ входит в определение амплитуды так

называемого сингулярного диаметра кривой T – ρ сосуществования смеси по аналогии с чистой жидкостью [6]. Для него можно принять такое же линейное правило смешения, как для линейного диаметра $d_1(x)$. Заметим, что если T – ρ кривые сосуществования чистых компонентов не обладают сильной, ярко выраженной асимметрией, то величины $d_1(x)$ и $h_{21}(x)$ обычно много меньше единицы.

После всех этих допущений параметры (10) принимают вид:

$$K_1(x) \approx \frac{x(1-x)}{\rho_c(x)RT_c(x)} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{сxc}}^c \frac{dT_c}{dx} - \frac{dP_c}{dx} \right], \quad (11)$$

$$h_{22} - xh_{21} \approx -x(1-x) \left(\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dx} - \frac{h_{21}}{\rho_c RT_c} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{сxc}}^c \frac{dT_c}{dx} - \frac{dP_c}{dx} \right] \right).$$

При $x \sim 1$, выражения (11) будут работать лучше, чем в пределе малых концентраций. Это связано с характерным видом критической температуры $T_c(x)$, типичное поведение которой показано на рис. 1. В качестве такого примера приведены $T_c(x)$ и безразмерная производная $T_c^{-1}(dT_c/dx)$ углеводородной (УВ) смеси метан–пентан. Из рисунка следует, что $T_c(x)$

быстро растет именно в области небольших концентраций тяжелого компонента, а затем плавно стремится к его критической температуре $T_c^{(2)}$. Соответственно, обе величины – как $T_c(x)$, так и dT_c/dx – сначала быстро растут. Производная достигает своего максимума, а затем начинает уменьшаться почти до нуля при подходе ко второму компоненту при $x \sim 1$.

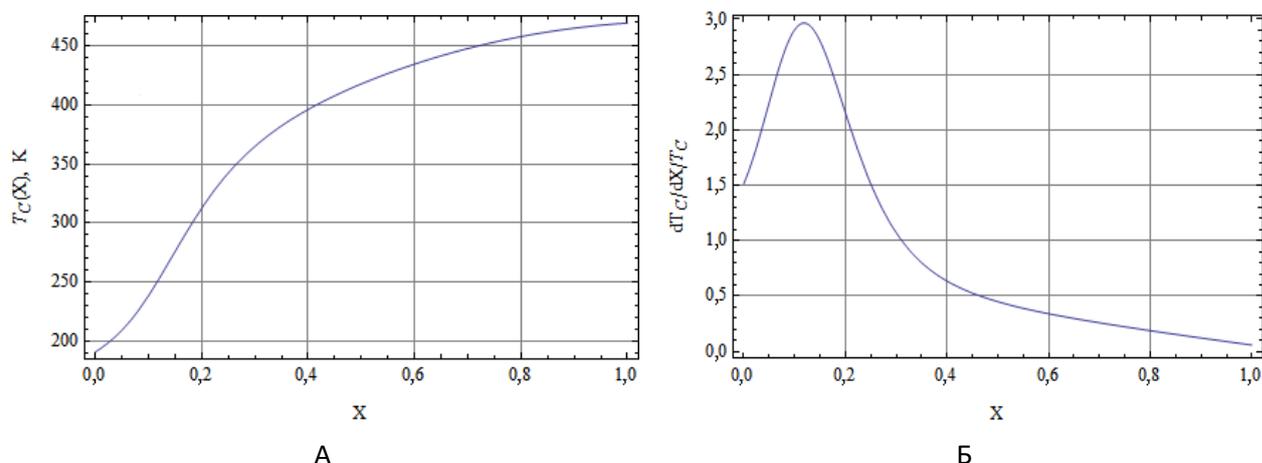


Рис. 1. Характерное поведение в модельной смеси метан–пентан: А – критической температуры $T_c(x)$; Б – параметра $(dT_c(x)/dx)/T_c(x)$

Рассмотрим комбинацию:

$$x\rho_r - \rho_{2r} \approx \rho_c(\mu)(x - x_c(\mu)) - \rho_c(x)[d_2(x) - x d_1(x)]\tau(\mu)$$

и разложим $x_c(\mu)$ в окрестности экспериментальной критической точки $x_c(\mu_c) = x$:

$$x\rho_r - \rho_{2r} \approx -\rho_c(x) \frac{dx}{d\mu} \Delta\mu + \rho_c(x)[d_2(x) - d_1(x)x] |\tau(\mu)| .$$

Введем обозначения:

$$t = |\tau(\mu)|, \quad \Delta\hat{\mu} = (dx/d\mu)\Delta\mu \quad \text{и} \quad D(x) = d_2(x) - d_1(x)x ,$$

тогда для доли объема жидкой фазы v_L получаем следующее выражение:

$$v_L = \frac{1}{2} + \frac{1}{2K_1(x)|\varphi_1|} \left[x(1-x) \frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dx} (1-h_{21} K_0(x)) \varphi_2 - \Delta\hat{\mu} + D(x)t \right],$$

где параметр $K_0(x)$ был определен как

$$K_0(x) = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\text{схс}}^c - dP_c / dT_c \right] / \rho_c R.$$

Исключая в относительном объеме v_L величину $\Delta\hat{\mu}$ с помощью приближенного соотношения

$$\Delta\hat{\mu} \approx (|\tau(\mu)| + \tau(x)) / K_2(x),$$

где $K_2(x) = T_c^{-1} (dT_c / dx) \neq 0$,

приходим к v_L , выраженному через измеряемую величину $\tau(x)$ и параметрическую переменную t :

$$v_L = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{K_1(x)K_2(x)|\varphi_1|} \left[R \frac{dT_c}{d\mu} K_2(x) (1-h_{21} K_0(x)) \varphi_2 - (1-K_2(x)D(x))t - \tau(x) \right] \right).$$

Введем для удобства следующие обозначения:

$$X_F = R(dT_c / d\mu)K_2(x) \approx x(1-x)K_2^2 \text{ и}$$

$$K_1(x)K_2(x) = x(1-x)K_0(x)K_2(x)^2 = K_0(x)X_F, \text{ тогда}$$

$$v_L = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{K_0(x)X_F(x)|\varphi_1|} \left[X_F(x) (1-h_{21} K_0(x)) \varphi_2 - (1-K_2(x)D(x))t - \tau(x) \right] \right),$$

причем масштабные плотности $|\varphi_1|$ и φ_2 в двухфазной области в окрестности критической точки равны: $|\varphi_1| = B_0(x)t^\beta$ и $\varphi_2 = -A_0^{(-)}(x)t^{1-\alpha} / (1-\alpha)$. Амплитуды $B_0(x)$ и $A_0^{(-)}(x)$, напротив, являются неуниверсальными. Их величины зависят от природы компонентов и состава смеси [2, 4–6]. Для них тоже можно принять линейное правило смешения.

Наконец, введем обозначения:

$$X_B(x) = B_0(x)K_0(x)X_F(x), \tilde{X}_A(x) = A_0^{(-)}(x)X_F(x)(1-h_{21}K_0(x)), d(x) = 1-K_2(x)D(x). \quad (12)$$

Тогда для доли объема жидкой фазы v_L получаем простое и компактное выражение:

$$v_L = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{X_B(x) t^\beta} \left[\tilde{X}_A(x) \frac{t^{1-\alpha}}{1-\alpha} + d(x)t + \tau(x) \right] \right) . \quad (13)$$

Таким образом, поведение относительного объема v_L на изотерме определяется значением параметра $\tau(x)$ и параметрами $X_B(x)$, $\tilde{X}_A(x)$, тогда как величина $d(x)$ обычно близка к единице.

Заметим, что оценка этих параметров по формулам (12) работает достаточно хорошо при выполнении условий $X_B(x) \leq 1$ и $\tilde{X}_A(x) \leq 1$. В общем случае они должны рассматриваться в качестве подгоночных.

Параметрическая переменная $t = |\tau(\mu)|$ в линейном приближении может быть выражена через $\Delta P(x)$ и $\tau(x)$ следующим образом [2, 4]:

$$t \approx \frac{1}{\rho_c RT_c K_0} \left[T_c \frac{dP_c}{dT_c} \tau(x) - \Delta P(x) \right] . \quad (14)$$

В этом приближении v_L на изотерме является явной функцией давления, а при фиксированном давлении (изобара) эта величина будет явной функцией температуры.

Представим производную по давлению $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$ на изотерме $\tau(x) = const$:

$$\left(\frac{\partial v_L}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial v_L}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)^{-1} \Bigg|_{\tau(x)} \approx - \frac{1}{\rho_c RT_c} \frac{1}{K_0(x)} \left(\frac{\partial v_L}{\partial t} \right) \Bigg|_{\tau(x)} .$$

Перепишем соотношение (14) в следующем виде:

$$\Delta P(x) = P - P_c(x) \approx T_c \frac{dP_c}{dT_c} \tau(x) - \rho_c RT_c K_0 t \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_{\tau(x)} = -\rho_c RT_c K_0(x) ,$$

тогда

$$\left(\frac{\partial v_L}{\partial t} \right)_{\tau(x)} = - \frac{1}{2 X_B(x) t^\beta} \left[\left(\frac{1-\alpha-\beta}{1-\alpha} \right) \tilde{X}_A(x) t^{-\alpha} + (1-\beta)d(x) - \beta \frac{\tau(x)}{t} \right] .$$

Соответственно,

$$\rho_c RT_c \left(\frac{\partial v_L}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{2 K_0(x) X_B(x) t^{\beta+1}} \left[\frac{(1-\alpha-\beta)}{1-\alpha} \tilde{X}_A t^{1-\alpha} + (1-\beta)d(x) t - \beta \tau(x) \right] . \quad (15)$$

Знак производной будет определяться знаком квадратной скобки. Рассмотрим сначала положительные $\tau(x)$. Проще всего понять поведение производной, если рассмотреть подход к ДВС по изотерме из однофазной области снизу, повышая давление. При входе в двухфазную область объем жидкой фазы растет

Наконец, объем достигает максимума, производная в этой точке становится равной нулю, т.е. выполняется условие:

$$\frac{(1-\beta-\alpha)}{(1-\alpha)\beta} \tilde{X}_A(x)t^{1-\alpha} + \frac{(1-\beta)}{\beta} d(x)t - \tau(x) = 0. \quad (16)$$

При дальнейшем повышении давления $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$ становится отрицательной, т.е. v_L начинает уменьшаться. Это означает, что $\tau(x)$ становится больше двух положительных членов.

Давление продолжает расти, $v_L(P)$ уменьшается, t тоже становится ниже – изотерма приближается к критической точке бинарной смеси на фазовой диаграмме в переменных P – T , затем линия оказывается в окрестности газовой ветки ДВС, пересекает ее при некотором $t = t_{cr}$ (в этот момент $v_L(P)$ обращается в ноль) и попадает в однофазную область. Таким образом, в ретроградной области максимум на изотерме находится из решения уравнения (16). Если при каждом положительном значении $\tau(x)$, лежащих в интервале от нуля до значения соответствующего $T_{max}(x)$, находить из уравнения соответствующие t и затем вычислять значения давления при этих $\tau(x)$ и t , получится вся линия максимумов v_L в переменных P – T , которая начинается в критической точке и оканчивается в критическом давлении этой смеси.

от нуля, значит производная $(\partial v_L / \partial P)_{T,x} > 0$. Это означает, что два первых слагаемых больше, чем $\tau(x)$. Давление продолжает расти, объем жидкой фазы растет, величина t становится меньше, и производная тоже уменьшается.

В случае $\tau(x) < 0$ производная $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$ всегда положительна, т.е. $v_L(P)$ монотонно возрастает (необходимо, чтобы параметр $d(x)$ оставался положительным). Находясь в двухфазной области, постепенно увеличиваем давление, доля жидкости монотонно растет и, наконец, при пересечении ДВС жидкость занимает весь объем, т.е. $v_L \rightarrow 1$.

На рис. 2 показаны зависимости $v_L(P)$ и $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$ для модельной смеси метан–пентан при фиксированном составе смеси x для нескольких изотерм, как в области ретроградной конденсации, так и для $\tau(x) < 0$. При построении этих зависимостей критический locus был взят из работы [5] ($T_c(x)$ монотонно растет, $P_c(x)$ и $\rho_c(x)$ имеют максимумы). Из рисунков следует, что чем меньше $|\tau(x)|$, тем более резкими становятся кривые $v_L(P)$ и $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$.

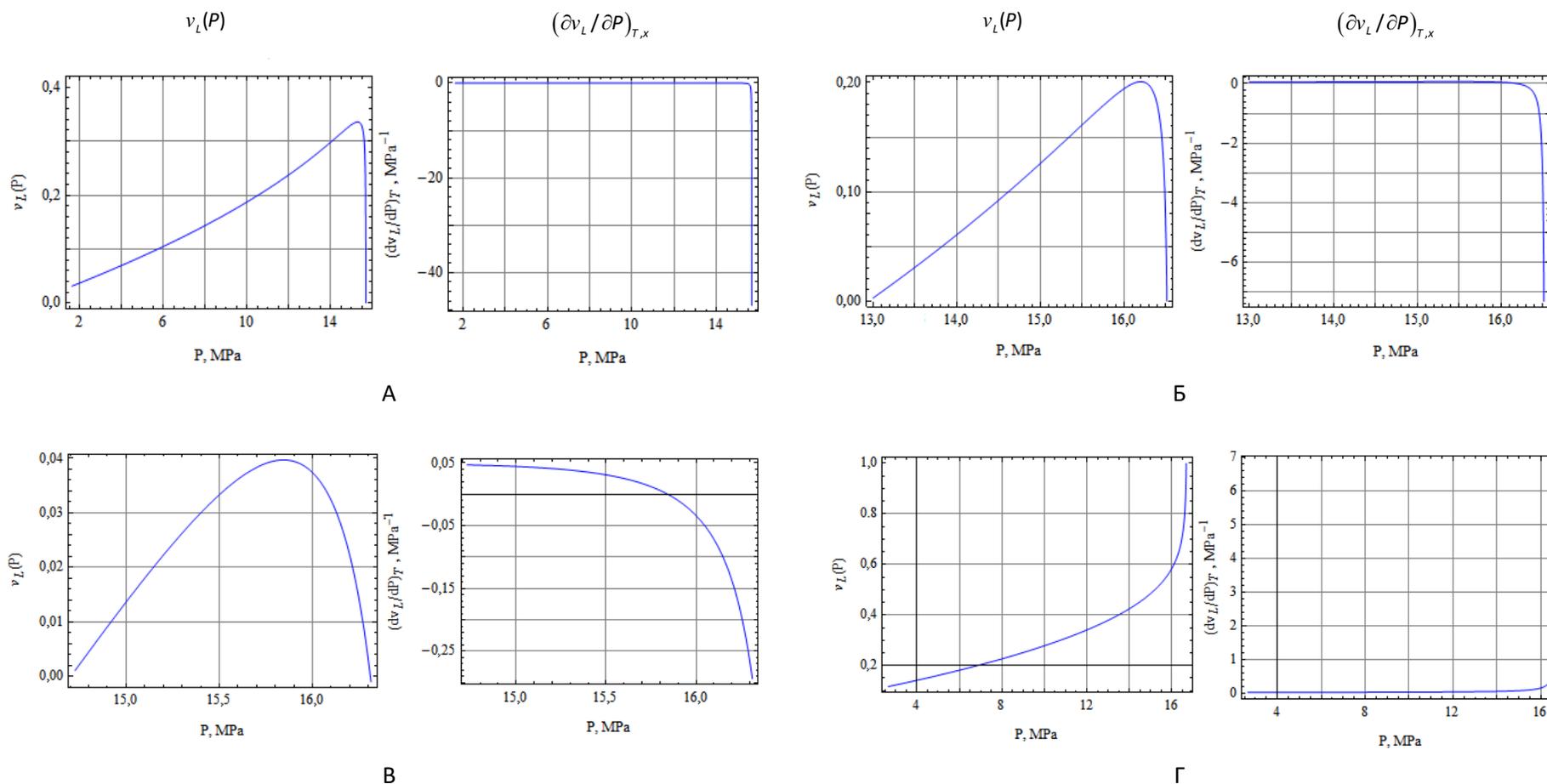


Рис. 2. Зависимости $v_L(P)$ и $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$ на изотермах, построенные с помощью соотношений (13)–(15), при $x = 0,25$, $\tilde{X}_A = 3$, $X_B = 0,9$:

А – $\tau(x) = 0,03$; Б – $\tau(x) = 0,05$; В – $\tau(x) = 0,1$; Г – $\tau(x) = -0,06$

Примечание: Рассмотрим предельный переход к чистому веществу на изотерме. При $x \rightarrow 0$ или $x \rightarrow 1$ переменная $t \rightarrow |\tau|$, при этом производная $(\partial v_L / \partial P)_{T,x} \rightarrow \infty$, поскольку стоящий в знаменателе параметр $X_B(x) \rightarrow 0$. В чистом веществе в двухфазной области испарение или конденсация на изотерме происходит при постоянном давлении (давлении насыщения при заданной температуре), пока вся жидкость не испарится или пока весь газ не сконденсируется, давление в системе не изменится. На фазовой диаграмме в переменных $P - \rho$ появляется горизонтальный участок. Таким образом, в однокомпонентном флюиде в двухфазной области производная $(\partial P / \partial v_L)_T = 0$, соответственно, величина $(\partial v_L / \partial P)_T \rightarrow \infty$.

Рассмотрим теперь поведение производной $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$ на пограничной кривой в зависимости от температуры. Как нужно понимать эту величину? Допустим, что при движении по изотерме $\tau(x) = const$ в двухфазной области и при одновременном повышении давления достигается пограничная кривая при некотором давлении $P = P_{DBC}$. При этом v_L или обращается в ноль при $\tau(x) > 0$ или $v_L \rightarrow 1$ при $\tau(x) < 0$, а переменная t становится равной t_{DBC} . Значение производной $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$ для каждой изотермы в этот момент будет вполне определенным. Совокупность этих значений определяет поведение производной на пограничной кривой. В (15) было получено выражение для $(\partial v_L / \partial P)_{T,x}$, зависящее от t и $\tau(x)$.

Поскольку на DBC переменные $\tau(x)$ и t связаны, можно построить производную (15), задавая ее параметрически:

$$\begin{cases} (\partial v_L / \partial P)_{T,x} = \Psi(t_{DBC}, \tau_{L,G}(x)) \\ \tau_{L,G}|_{DBC} = \omega_{L,G}(t_{DBC}) \end{cases}, \tag{17}$$

где функция $\Psi(t_{DBC}, \tau_{L,G})$ есть правая часть выражения (15) на разных ветвях DBC, а функция $\omega_{L,G}(t_{DBC})$ была получена в работе [4] в следующем виде:

$$\omega_{L,G}(t) = \mp X_B(x)t_{DBC}^\beta - X_A(x)t_{DBC}^{1-\alpha} - (1 - K_2(x)D(x))t_{DBC}. \tag{18}$$

Если найти приближенное решение уравнения (18), то можно упростить ситуацию, поскольку в этом случае получается явная зависимость переменной t от $\tau(x)$ на DBC смеси. Это приближенное решение нужно подставить в (15).

Так как в выражении (18) основной вклад дает первое слагаемое, в главном приближении имеем:

$$t_{DBC} \approx (|\tau(x)| / X_B)^{1/\beta}, \tag{19}$$

Используя выражение (21), определим связь величины $(\partial v_L / \partial P)_T$ и интенсивности рассеяния света на пограничной кривой бинарной смеси в околокритической области. В работе [8] было получено выражение для интенсивности рассеяния I_{scatt} на пограничной кривой бинарной смеси в окрестности критической точки жидкость–газ. Из этого выражения следует, что в достаточно близкой окрестности критической точки, но при выполнении условия $t_{DBC}^\gamma \gg (qr_0)^2$ (q – волновой вектор рассеяния, а r_0 – амплитуда радиуса корреляции флуктуаций), эта интенсивность рассеяния ведет себя как $I_{scatt} \propto |t_{DBC}|^{-\gamma}$. Модель, предложенная в [8], была использована для описания интенсивности рассеяния света, экспериментально измеренной в смеси 0.818C1+0.182C5 в работе [9]. Для исследованной УВ системы величина $\tau(x) \geq 10^{-4}$. Учитывая выражение (19), в главном порядке получается $I_{scatt} \propto (|\tau(x)| / X_B)^{-\gamma/\beta}$, где $\gamma/\beta \approx 3.82$.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Экспериментальные и теоретические исследования межфазных явлений, термодинамических, физико-химических и геомеханических свойств нефтегазовых пластовых систем для повышения эффективности освоения трудноизвлекаемых запасов углеводородов», № 122022800364-6).

Литература

1. Rowlinson J.S., Swinton F.L. Liquids and liquid mixtures. London: Butterworth Scientific, 1982. 328 p.
2. 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). С. 12. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art12>
3. Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е. Изоморфизм критических явлений // ЖЭТФ. 1971. Т.60, № 3. С.1117–1130.

В достаточно близкой окрестности критической точки имеется простая степенная зависимость:

$$I_{scatt} \propto (\partial v_L / \partial P)_{T,x}^\gamma.$$

В заключение необходимо отметить, что поскольку в данной работе рассматривается лишь бинарная смесь, возникает вопрос о возможности использования развитого подхода в случае тройных и многокомпонентных УВ смесей. Такие системы более соответствуют реальным (природным) условиям. Выполнение этой работы планируется. Вероятнее всего, структура конечных выражений не изменится, появится более сложная зависимость управляющих параметров X_B и \tilde{X}_A от состава смеси. В предложенной модели эти параметры должны рассматриваться как подгоночные, и тогда их зависимость от состава становится несущественной.

4. *Городецкий Е.Е., Куликов В.Д., Федюнина Л.В., Анисимов М.А.* Изоморфное описание двухфазной области околокритических бинарных растворов // *ЖЭТФ*. 1997. Т. 111, № 1. С. 120–126.
5. *Voronov V.P., Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E. et al.* Phase behavior of methane–pentane mixture in bulk and in porous media // *Transport in Porous Media*. 2003. Vol. 52, No. 2. P. 123–140. <https://doi.org/10.1023/A:1023572003514>
6. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
7. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
8. *Куликов В.Д.* Исследование интенсивности рассеяния света на пограничной кривой бинарной смеси в рамках теории скейлинга // *Актуальные проблемы нефти и газа*. 2021. Вып. 1(32). С. 16–25. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-32.art2>
9. *Поднек В.Э., Воронов В.П., Кияченко Ю.Ф., Сирота А.С.* Сравнительный анализ эффективности оптического и калориметрического методов изучения околокритического состояния углеводородных систем // *Актуальные проблемы нефти и газа*. 2020. Вып. 4(31). С. 37–61. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art4>

The study of the behavior of the volume fraction of the liquid phase and its pressure derivative on isotherms and dew–bubble curve of a binary mixture in the framework of scaling theory

V.D. Kulikov

Oil and Gas Research Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
E-mail: kulikov@ipng.ru

Abstract. In the framework of fluctuation theory of phase transitions (scaling theory) and isomorphism principle of critical phenomena, a simple analytical expressions for the volume fraction of the liquid phase v_L in two-phase region as well as its pressure derivative $(\partial v_L/\partial P)_{T,x}$ were obtained in binary mixtures on isotherms and on the dew–bubble curve in the vicinity of liquid–gas critical point. The pressure-dependent explicit expressions for the studied values were derived in the main approximation at fixed temperature along with the expression obtained for the above-mentioned derivative on the dew–bubble curve of a mixture. A simple relation between the light-scattering intensity and the derivative $(\partial v_L/\partial P)_{T,x}$ on the dew–bubble curve of a binary mixture in the vicinity of liquid–gas critical point was established.

Keywords: liquid–gas critical point, scaling theory, universal critical exponents, binary mixture, dew–bubble curve, volume fraction of liquid phase, light-scattering intensity.

Citation: *Kulikov V.D.* The study of the behavior of the volume fraction of the liquid phase and its pressure derivative on isotherms and dew–bubble curve of a binary mixture in the framework of scaling theory // Actual Problems of Oil and Gas. 2022. Iss. 1(36). P. 7–24. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2022-36.art1> (In Russ.).

References

1. *Rowlinson J.S., Swinton F.L.* Liquids and liquid mixtures. London: Butterworth Scientific, 1982. 328 p.
2. *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). P. 12. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2019-24.art12> (In Russ.).
3. *Anisimov M.A., Voronel' A.V., Gorodetskii E.E.* Isomorphism of critical phenomena // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1971. Vol. 33, No. 3. P. 605–612.
4. *Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Fedyunina L.V., Anisimov M.A.* Isomorphic description of the two-phase region of near-critical binary mixtures // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1997. Vol. 84, No. 4. P. 66–69. <https://doi.org/10.1134/1.558153>
5. *Voronov V.P., Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E.* et al. Phase behavior of methane–pentane mixture in bulk and in porous media // Transport in Porous Media. 2003. Vol. 52, No. 2. P. 123–140. <https://doi.org/10.1023/A:1023572003514>
6. *Patashinskii A.Z., Pokrovskii V.L.* Fluctuation theory of phase transitions // Transl. and ed. by P.J. Shepherd. Oxford: Pergamon Press, 1979. 321 p.
7. *Anisimov M.A.* Critical phenomena in liquids and liquid crystals. Philadelphia: Gordon and Breach Science Publishers, 1991. 431 p.

8. *Kulikov V.D.* The study of light-scattering intensity on the dew–bubble curve of a binary mixture in the framework of scaling theory // Actual Problems of Oil and Gas. 2021. Iss. 1(32). P. 16–25. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2021-32.art2> (In Russ.).

9. *Podnek V.E., Voronov V.P., Kyachenko Yu.F., Sirota A.S.* Comparative analysis of the efficiency of optical and calorimetric methods for studying of near-critical state of hydrocarbon mixtures // Actual Problems of Oil and Gas. 2020. Iss. 4(31). P. 37–61. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2020-31.art4> (In Russ.).