

УДК 536.71

## Анализ методов описания термодинамической поверхности диоксида углерода

Канд. техн. наук С. В. РЫКОВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук И. В. КУДРЯВЦЕВА<sup>1</sup>,

д-р техн. наук В. А. РЫКОВ<sup>1</sup>, канд. техн. наук С. А. РЫКОВ<sup>2</sup>,

канд. техн. наук Д. В. КОНЯЕВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный морской технический университет (ГМТУ)

<sup>3</sup>ГУМРФ имени адмирала С. О. Макарова

E-mail: togg1@yandex.ru

*В рамках теории скейлинга разработано фундаментальное уравнение состояния (ФУС) диоксида углерода, имеющее рабочую область: по давлению до 500 МПа и по температуре до 1000 К. Оценка неопределенности описания ФУС термических и калорических свойств диоксида углерода проведена на основе статистических характеристик, включающих расчет ADD (абсолютное среднее отклонение) и BIAS (систематическое отклонение) по методике NIST и среднеквадратического отклонения, СКО, ГОСТ 34100.3–2017. На основе этих же статистических характеристик выполнен анализ трехпараметрического уравнения Каплуна—Мешалкина, рабочую область которого его авторы определили: по давлению от 0,1 МПа до 100 МПа и по температуре от 220 К до 1000 К. Показано, что оценки точности УС Каплуна—Мешалкина позволяют рекомендовать это уравнение для инженерных расчетов только термической поверхности диоксида углерода, находящегося в сверхкритическом состоянии, в диапазоне от 320 К и до 1000 К. Рассчитаны значения  $ADD_{KM} / ADD_{ФУС}$  для сверхкритического флюида, жидкости, газа, насыщенного пара и насыщенной жидкости, которые соответственно равны: 19,2; 303; 14,7; 83 и 1069.  $ADD_{ФУС}$  и  $ADD_{KM}$  рассчитаны соответственно на базе ФУС и УС Каплуна—Мешалкина.*

**Ключевые слова:** уравнение состояния, сжимаемость, термическая поверхность, неопределенность, диоксид углерода.

### Информация о статье:

Поступила в редакцию 11.10.2022, одобрена после рецензирования 11.01.2023, принята к печати 10.02.2023

DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-2-82-88

Язык статьи — русский

### Для цитирования:

Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Рыков В. А., Рыков С. А., Коняев Д. В. Анализ методов описания термодинамической поверхности диоксида углерода. // Вестник Международной академии холода. 2023. № 2. С. 82–88. DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-2-82-88

## Analysis of methods for describing carbon dioxide thermodynamic surface

Ph. D. S. V. RYKOV<sup>1</sup>, Ph. D. I. V. KUDRYAVTSEVA<sup>1</sup>, D. Sc. V. A. RYKOV<sup>1</sup>,

Ph. D. S. A. RYKOV<sup>2</sup>, Ph. D. D. V. KONJAEV<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ITMO University

<sup>2</sup>St. Petersburg State Maritime Technical University (SMTU)

<sup>3</sup>Admiral Makarov State University of Maritime and Inland Shipping

*Within the framework of the scaling theory, a fundamental equation of state (FEoS) of carbon dioxide has been developed, which has a working area: in pressure up to 500 MPa and in temperature up to 1000 K. The uncertainty in describing the FEoS of thermal and caloric properties of carbon dioxide is estimated based on statistical characteristics, including the calculation of ADD (absolute average deviation) and BIAS (systematic deviation) according to the NIST method and standard deviation, RMS, GOST 34100.3–2017. On the basis of the same statistical characteristics, an analysis was made of the Kaplun — Meshalkin three-parameter equation of state, the working area of which was determined by its authors: by pressure from 0.1 MPa to 100 MPa and by temperature from 220 K to 1000 K. It is shown that the accuracy estimates of the Kaplun — Meshalkin EoS (KM) allow us to recommend this equation for engineering calculations of only the thermal surface of carbon dioxide in the supercritical state in the range from 320 K to 1000 K. The values  $ADD_{KM} / ADD_{ФУС}$  for the supercritical fluid, liquid, gas, saturated vapor and saturated liquid are calculated, which are respectively equal to: 19.2, 303, 14.7, 83 and 1069. and calculated respectively on the basis of FEoS and Kaplun — Meshalkin's EoS. The results obtained are discussed.*

**Keywords:** equation of state, compressibility, thermal surface, uncertainty, carbon dioxide.

**Article info:**

Received 11/10/2022, approved after reviewing 11/01/2023, accepted 10/02/2023

DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-2-82-88

Article in Russian

**For citation:**

Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Rykov S. A., Konjaev D. V. Analysis of methods for describing carbon dioxide thermodynamic surface. *Journal of International Academy of Refrigeration*. 2023. No 2. p. 82–88. DOI: 10.17586/1606-4313-2023-22-2-82-88

**Введение**

Уравнения состояния (УС), используемые при расчете равновесных свойств жидкости и газа в широкой области состояний можно разбить на три группы. К первой группе относятся двух, трех параметрические уравнения (уравнение Ван-дер-Ваальса, УС Каплуна—Мешалкина и др. [1]–[3]). Вторую группу составляют мало-параметрические уравнения, которые содержат до 20 подгоночных параметров и коэффициентов [4]. Для решения задач, которые требуют высокоточных данных о термических и калорических свойствах используемого вещества, в настоящее время используются фундаментальные уравнения состояния (ФУС) [5]–[9], в том числе ФУС [5–7, 9], удовлетворяющие требованиям масштабной теории (МТ) [10]. В работе [1] предложено трехпараметрическое уравнение (УС Каплуна—Мешалкина), которое имеет рабочую область, сопоставимую по температуре, с рабочей областью многоконстантных ФУС диоксида углерода (например, ФУС [7] включает 196 линейных и нелинейных параметров и коэффициентов). Поэтому одна из целей работы заключается в уточнение рабочей области УС Каплуна—Мешалкина как по температуре, так и по давлению. Другая цель работы — разработка ФУС, удовлетворяющего требованиям масштабной теории МТ, и оценка точности предложенного ФУС при описании термической поверхности диоксида углерода.

**Уравнения состояния**

В работе [2] для расчета сжимаемости CO<sub>2</sub> использовано уравнение Каплуна—Мешалкина [1]:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \left(1 - \frac{c}{V - b}\right), \quad (1)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — постоянные параметры;  $R$  — газовая постоянная.

Примером УС, отнесенным ко второй группе, является уравнение [4, 11], которое, в соответствии МТ, передает поведение изохорной теплоемкости в окрестности критической точки. Однако анализ таблиц ГСССД 309–2015 [12], разработанных в рамках метода построения УС [4, 11], показал во-первых, низкую точность описания давления насыщенного пара, во-вторых, наличие значительных неопределенностей при описании асимптотической окрестности критической точки. Например, в этой области параметров состояния теплота парообразования  $r < 0$ , а скорость звука  $\omega$  в насыщенном паре при приближении к критической точке возрастает, что физически неверно (согласно МТ должен выполняться предельный переход  $\omega(\rho, T) \Big|_{T \rightarrow T_c, \rho \rightarrow \rho_c} \rightarrow 0$ , то есть скорость звука при приближении к критической точке убывает все время, как и теплота  $r$ , остается положительной и, как и  $r$ , в критической точке равна нулю).

В работе [13] предложено ФУС в виде выражения для свободной энергии Гельмгольца  $F(\rho, T)$ , которая состоит из трех компонентов:

$$F(\rho, T) = F_{ig}(T, \rho) + F_{reg}(\rho, T) + \phi(\omega)F_{nreg}(\rho, T). \quad (2)$$

Здесь  $F_{reg}(\rho, T)$  — регулярная функция,  $F_{nreg}(\rho, T)$  — скейлинговая функция,  $F_{id}(\rho, T)$  — идеально-газовая составляющая свободной энергии Гельмгольца. Функция  $F_{id}(\rho, T)$  выбрана в соответствии с рекомендациями [7]:

$$F_{id}(\rho, T) = RT \left( \ln(\omega) + b_1 + b_2 t^{-1} - b_3 \ln(t) + \sum_{n=4}^8 b_n \ln(1 - e^{-\theta_n t^{-1}}) \right). \quad (3)$$

Функции  $F_{reg}(\rho, T)$  и  $F_{nreg}(\rho, T)$  заданы в виде [14, 15]:

$$F_{reg}(\rho, T) = RT\omega y_2 + RT\omega(Z_c - 0.2)y_6 + RT\omega \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^M (C_{i,j} \tau_1^i \Delta \rho^j) + RT\omega \tau_1 [D_1(\omega - 3) + D_2(\omega^2 - 2\omega)] + RT\omega D_3(y_4 - y_6), \quad (4)$$

$$F_{nreg}(\rho, T) = RT_c Z_c \sum_{n=0}^4 |\Delta \rho|^{\delta + 1 + \frac{\Delta_n}{\beta}} a_n(x), \quad (5)$$

где [16]:

$$a_0(x) = -\frac{u_p k_0 \gamma_0 x_0^{2-\alpha}}{2\alpha b^2 \alpha_0 (1 - \varepsilon_1)} \left[ (\varphi + \varphi_1)^{2-\alpha} - \varepsilon (\varphi + \varphi_2)^{2-\alpha} \right] + \frac{u_0 x_0^\gamma}{2k} (\varphi + \varphi_3)^\gamma + C_0, \quad (6)$$

$$a_1(x) = -\frac{u_1 k_0 (\gamma + \Delta) x_0^{2-\alpha+\Delta}}{2\alpha b^2 \alpha_1 (1 - \varepsilon_2)} \times \left[ (\varphi + \varphi_1)^{2-\alpha+\Delta} - \varepsilon (\varphi + \varphi_2)^{2-\alpha+\Delta} \right] + \frac{u_1 x_0^{\gamma+\Delta}}{2k} (\varphi + \varphi_3)^{\gamma+\Delta} + C_1,$$

$$a_2(x) = u_2 \alpha_2 x_0^{2-\alpha+\Delta_1} \left[ (\varphi + \varphi_7)^{2-\alpha+\Delta_1} - \varepsilon (\varphi + \varphi_8)^{2-\alpha+\Delta_1} + C_2 \right], \quad (8)$$

$$a_3(x) = u_3 \gamma_3 x_0^{\gamma+\Delta_2} \left[ (\varphi + \varphi_7)^{\gamma+\Delta_2} + C_3 \right], \quad (9)$$

$$a_4(x) = u_4 \gamma_3 x_0^{\gamma+\Delta_2} \left[ (\varphi + \varphi_{10})^{\gamma+\Delta_2} - (\varphi + \varphi_{11})^{\gamma+\Delta_2} + C_4 \right], \quad (10)$$

Здесь  $x_0$ ,  $u_p$ ,  $\varepsilon = x_1/x_2$ ;  $\varphi = x/x_0$ ,  $\varphi_i = x_i/x_0$ ,  $i \in \{1, 2, 3, \dots, 11\}$  — постоянные;  $\alpha_i = (2 + \Delta_i - \alpha)(1 + \Delta_i - \alpha)$ ;  $\gamma_i = (\Delta_i + \gamma)(\Delta_i - 1 + \gamma)$ ;  $i \in \{1, 2, 3, 4\}$ ;  $b^2 = (\gamma - 2\beta)[\gamma(1 - 2\beta)]^{-1}$ ;  $k_0 = [x_0 / (b^2 - 1)]^{-\beta}$ ;  $Z_c = p_c / (R \rho_c T_c)$ ;  $C_{i,j}$ ,  $u_0$ ,  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_3$ ,  $u_4$ , — постоянные;  $\tau_1 = t - 1$ ;  $y_4 = 5 - 4\Delta\rho + 3\Delta\rho^2 - 2\Delta\rho^3 + \Delta\rho^4$ ;  $y_6 = 4 - 3\Delta\rho + 2\Delta\rho^2 - \Delta\rho^3 + \Delta\rho^5$ ;  $y_2 = 7.7/6 + 2.9/6\Delta\rho - 1.1/6\Delta\rho^2 + 0.05\Delta\rho^3$ ;  $\Delta\rho = \omega - 1$ ;  $\omega = \rho/\rho_c$ ;  $x = \tau/|\Delta\rho|^{1/\beta}$ ;  $\phi_0(\omega) = [(\Delta\omega)^3 - 1]^2$  — сглаживающая функция, обеспечивающая плавный переход между критической и регулярной областями термодинамической поверхности [15];  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  — критические индексы.

Параметры (3) приведены в работе [7]. Постоянные  $C_2$  выбираются на основе равенств [15]:

$$x_0 a'_i(\varphi = -1) + (\beta \delta + \beta + \Delta_i) a_i(\varphi = -1) = 0. \quad (11)$$

Параметрам ФУС (2)–(10) мы рассчитали на основе опытной информации о термических и калорических свойствах диоксида углерода [17]–[25]. Им присвоены следующие значения:  $T_c = 304.1282$  К;  $p_c = 73.77297$  бар;  $\rho_c = 467.6001$  кг/м<sup>3</sup>;  $R = 1.8892405$  кДж/(кг·К);  $u_0 = 4.647721151862856$ ;  $u_1 = -4.1873803598167$ ;  $u_2 = 0.0037732640429665$ ;  $u_3 = 0.0007721227435935$ ;  $u_4 = 0.070208859182006$ ;  $D_1 = 0.73892069344176$ ;  $D_2 = 0.94129360835331$ ;  $D_3 = 0.0030312403161716$ ;  $\alpha = 0.11$ ;  $\delta = 4.815$ ;  $\Delta_1 = 0.51$ . Коэффициенты  $C_{i,j}$  приведены в табл. 1–3.

### Сравнительный анализ УС (1) и ФУС (2) диоксида углерода

Рабочая область (обозначим ее как область А) УС (1) для CO<sub>2</sub> определена в [1]: по давлению от 0,1 МПа до 100 МПа, по плотности от 5 кг/м<sup>3</sup> до 1250 кг/м<sup>3</sup>, по температуре от 220 К до 1000 К. В этой области, как утверждают авторы [1], за исключением области высоких давлений и окрестностей тройной и критической точек, отклонения  $\Delta Z = Z^{tab} - Z^{ras}$  между табличными значениями фактора сжимаемости  $Z = Z^{tab}$ , рассчитанными по УС Алтунина [8], и значениями  $Z = Z^{ras}$ , рассчитанными по УС (1), в основном лежат в пределах  $\Delta Z = \pm 0,1$  [1]. Индивидуальные постоянные  $a$ ,  $b$ ,  $c$  УС (1) для диоксида углерода, согласно [1], равны:  $a = 240$ ,  $b = 0,000451$ ,  $c = 0,0018053$ . Статистическая оценка,  $\sigma_z$ , производилась в [1] на основе зависимости:

Таблица 1

#### Коэффициенты $C_{i,j}$

Table 1

#### Coefficients $C_{i,j}$

$C_{i,j}$	$j$			
	0	1	2	3
$i$	0	0	1,925418778015	— 3,881374831079
	1	0	— 1,567329349325	5,7084040504134
	2	0	4,1323271652603	— 2,644138516868
	3	0	— 1,5976175885377	1,4859689972131
	4	0	— 1,500796029206	— 7,903015540502
	5	0	3,5604295518499	5,5832168860033
	6	— 0,16034096266713	— 9,7681376292165	6,4679378533416
	7	0,017944044676457	6,8608825499695	— 5,181689708025
	8	1,1714871467408	1,5508682395726	— 2,433579754646
	9	— 1,2410474239523	— 16,275363912824	3,2012035847034
	10	0,44603640698948	11,840573846651	— 0,788994237070
	11	1,4178168243286	1,1774757033631	0
	12	— 0,9862570185597	— 7,9922513959199	0
	13	0,35882842586546	4,7078709183483	0
	14	0,21450914273025	0,66183469349763	0
	15	— 0,046963345539	— 1,8574198831899	0
	16	— 0,07411658004764	0,931574851292	0
	17	0,034082219046656	— 0,22407106285112	0
18	— 0,00458875940319	0,022261018208337	0	

Таблица 2

#### Коэффициенты $C_{i,j}$

Table 2

#### Coefficients $C_{i,j}$

$C_{i,j}$	$j$			
	4	5	6	7
$i$	0	— 6,9072565597065	— 14,296760922166	— 8,029246846821
	1	10,332633697332	16,05807978216	7,4245675607563
	2	0,58191061826541	— 5,6186098604644	0
	3	0	0	0
	4	15,254874560282	23,511380327552	16,266920800061
	5	— 28,891340103066	— 29,507811292561	— 9,9633277483817
	6	2,058555690359	2,0157681424564	0
	7	19,154048308289	4,2746272853194	0
	8	— 8,708279771802	0	0
9	0,46895480536198	0	0	

Таблица 3

Коэффициенты  $C_{i,j}$

Table 3

Coefficients  $C_{i,j}$

$C_{i,j}$		$j$			
		8	9	10	11
$i$	0	— 29,350 507 527 154	— 32,702 472 620 568	30,800 565 213 768	44,381 759 850 129
	1	9,3 077 723 698 343	2,49 315 601 629	0	0

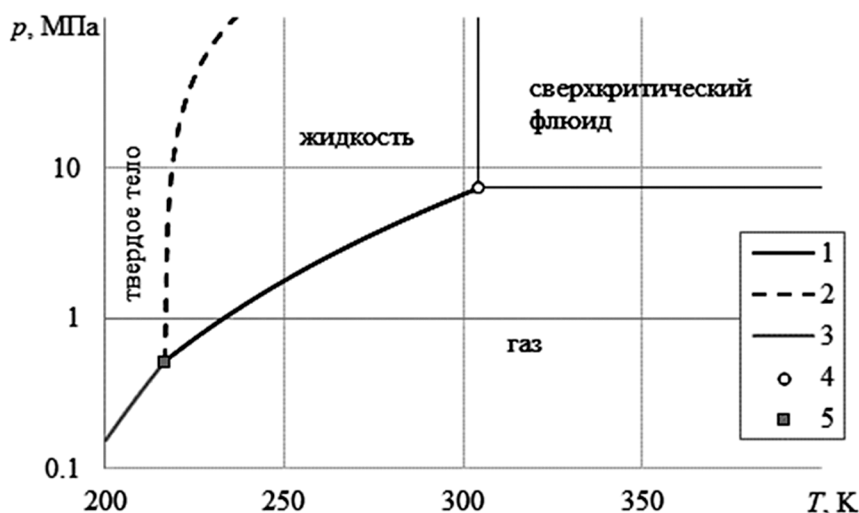


Рис. 1. Диаграмма  $\ln(p/p_0) - T$  диоксида углерода. 1 — линия упругости; 2 — кривая плавления [7]; 3 — граница раздела твердое тело/газ; 4 — критическая точка; 5 — тройная точка;  $p_0 - 1$  МПа

Fig. 1. Diagram  $\ln(p/p_0) - T$  of carbon dioxide. 1 — elastic line; 2 — melting curve [7]; 3 — solid/gas interface; 4 — critical point; 5 — triple point;  $p_0 - 1$  MPa

$$\sigma_z = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\Delta Z_i)^2 / (N - 3)}, \quad (12)$$

где  $\Delta Z_i = Z_i^{tab} - Z_i^{ras}$ .

При этом для оценки точности УС (1) в [1] использовано 528 значений  $Z^{tab}$  [8],  $N = 528$ .

В отличие от [1] с целью оценки точности (1) при расчете  $Z$ , в соответствии с рекомендациями [26], рассмотрены статистические характеристики, принятые в NIST: AAD и BIAS, и ГОСТ 34 100.3–2017 [27]:

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |\delta Z_n^{sat}|, \quad BIAS = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \delta Z_n, \quad (13)$$

$$CKO = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (\delta Z_i)^2}{N \cdot (N - 1)}}, \quad (13)$$

где  $\delta Z_i = (Z_i^{tab} - Z_i^{ras}) / Z_i^{tab} \cdot 100, \%$ .

В качестве исходного массива  $Z^{tab}$  выбраны международные таблицы NIST [7], которые используются в REFPROP 10 [28]. При этом для расчета AAD, BIAS и CKO (14) использован массив из 1291 значения  $Z^{tab}$  [7], рассчитанных в области А.

Для того, чтобы объективно оценить точность и дать практические рекомендации по применению УС (1), мы разбили область А на следующие части (рис. 1): сверхкритический флюид (область I,  $p > p_c$  и  $T > T_c$ ), газ (область II,  $p < p_s(T)$ ), жидкость (область III,  $p > p_s(T)$  и  $T < T_c$ ). Кроме этого мы оценили точность (1) на паровой (область IV,

$p = p_s(T)$  и  $\rho < \rho_c$ ) и жидкостной (область IV,  $p = p_s(T)$  и  $\rho > \rho_c$ ) ветвях линии насыщения.

Кривая плавления (рис. 1, линия 2) задается уравнением [7]:

$$\frac{p_m}{p_t} = 1 + a_1 \left( \frac{T}{T_t} - 1 \right) + a_2 \left( \frac{T}{T_t} - 1 \right)^2, \quad (14)$$

где  $T_t = 216.592$  К,  $p_t = 0.51795$  МПа,  $a_1 = 1955.5390$ ,  $a_2 = 2055.4593$ .

### Обсуждение результатов

Результаты расчета по формулам (2) и (3) приведены в табл. 1, из которой видно, что значения  $\sigma_z$  только для области сверхкритического флюида и области IV практически совпадают с значением  $\sigma_z = 0,034$  [1].

При этом точность описания УС (1) фактора сжимаемости насыщенного пара  $CO_2$  по сравнению со сверхкритическим флюидом, судя по значениям CKO (таблица 1), более чем в 2,5 раза ниже. Отношение  $\sigma_z = \sigma_z^{[VI]}$  области V к  $\sigma_z = \sigma_z^{[I]}$  области I меньше 2,  $\sigma_z^{[VI]} / \sigma_z^{[I]} = 1.94$ , а  $ADD_{фвс}^{[VI]} / ADD_{км}^{[I]} = 40$ . Исходя из этого результата и представленных в табл. 4 значений AAD и BIAS, можно сделать вывод, что характеристика  $\sigma_z$  недостаточна для объективной оценки точности УС. Характеристики AAD, BIAS и CKO позволяют получить более объективную характеристику о точности описания уравнениями состояния различных областей термодинамической поверхности. Напри-

Таблица 4

## Статистические оценки уравнений состояния (1) и (2)

Table 4

## Statistical estimates of the equations of state (1) and (2)

Область	N	AAD, %		BIAS, %		СКО, %		$\sigma_z$
		ФУС	УС (1)	ФУС	УС (1)	ФУС	УС (1)	
I	396	0,20	3,82	0,0722	2,56	0,0177	0,341	0,036
II	515	0,035	0,511	0,024	-0,327	0,0022	0,0457	0,0081
III	286	0,149	44,5	0,0349	44,4	0,0122	4,99	0,107
IV	47	0,059	4,96	0,0315	-2,75	0,0116	0,879	0,036
V	47	0,144	154	0,0484	154	0,0301	35,6	0,0697

мер, во всех рассмотренных частях области А значение среднеквадратического отклонения,  $СКО_{км}$ , рассчитанного по УС (1), больше  $СКО_{ФУС}$ , рассчитанного по ФУС (2), более чем в 19 раз (табл. 4). Так в области I (сверхкритический флюид):  $СКО_{км} / СКО_{ФУС} = 19.3$ , в области II (жидкость)  $СКО_{км} / СКО_{ФУС} = 409$ , а на жидкостной ветви линии насыщения (область V)  $СКО_{км} / СКО_{ФУС} = 1182$ . Значения  $ADD_{км} / ADD_{ФУС}$  для сверхкритического флюида, жидкости, газа, насыщенного пара и насыщенной жидкости соответственно равны: 19.2, 303, 14.7, 83 и 1069 (табл. 4).

## Выводы

Как свидетельствуют статистические оценки, приведенные в табл. 3, в области жидкости уравнение (1) не по-

зволяет рассчитывать равновесные свойства ( $p, T, \rho$ ) диоксида углерода с приемлемой точностью. Однако, при расчете  $p, T, \rho$  — данных диоксида углерода, находящегося в состоянии сверхкритического флюида или разряженного газа, а также при расчете термодинамических характеристик смесей, УС (1) имеет практическое применение [2]. С другой стороны, с развитием современной вычислительной техники, при расчете свойств индивидуальных веществ и их смесей все шире используются многоконстантные УС. Поэтому совершенствование методов построения ФУС в физических переменных необходимо не только для расчета стандартных справочных данных, но и имеет большое значение при управлении технологическими процессами в реальном времени.

## Литература

1. Каплун А. Б., Мешалкин А. Б. О термодинамическом обосновании формы единого уравнения состояния жидкости и газа // ТВТ. 2003. Т. 41. С. 373–380.
2. Старков А. С., Мельник Г. Е., Старков К. А., Федоров А. А. Уравнение состояния и плотность смеси сверхкритического диоксида углерода с растительными маслами // Вестник Международной академии холода. 2021. № 4. С. 66–72.
3. Рид Р., Праусниц Дж. Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Изд-во Химия. 1982. 592 с.
4. Bezverkhii P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. The Thermodynamic Properties of CO<sub>2</sub> up to 200 MPa Including the Critical Region, Calculated by a New Combined Equation of State with Few Parameters // Int. J. Thermophys. 2020. V. 41. P. 1–20.
5. Rykov V. A., Kudryavtseva I. V., Rykov S. V., Ustyuzhanin E. E. A new variant of a scaling hypothesis and a fundamental equation of state based on it // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012 118.
6. Kolobaev V. A., Popov P. V., Kozlov A. D., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Sverdlov A. V., Ustyuzhanin E. E. Methodology for constructing the equation of state and thermodynamic tables for a new generation refrigerant // Measurement Techniques. 2021. V. 64. P. 109–118.
7. Span R., Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25, N 6. P. 1509–1596

## References

1. Kaplun A. B., Meshalkin A. B. Thermodynamic Validation of the Form of Unified Equation of State for Liquid and Gas. *High Temp.* 2003. V. 41. P. 319–326. (in Russian)
2. Starkov A. S., Melnik G. E., Starkov K. A., Fedorov A. A. The equation of state and the density for the mixture of supercritical carbon dioxide with vegetable oils. *Journal of International Academy of Refrigeration.* 2021. No 4. P. 66–72. (in Russian)
3. Read R., Prausnitz J. Sherwood T. Properties of gases and liquids (Leningrad: Chemistry Publishing House). (in Russian)
4. Bezverkhii P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. The Thermodynamic Properties of CO<sub>2</sub> up to 200 MPa Including the Critical Region, Calculated by a New Combined Equation of State with Few Parameters. *Int. J. Thermophys.* 2020. V. 41. P. 1–20.
5. Rykov V. A., Kudryavtseva I. V., Rykov S. V., Ustyuzhanin E. E. A new variant of a scaling hypothesis and a fundamental equation of state based on it. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 946. P. 012 118.
6. Kolobaev V. A., Popov P. V., Kozlov A. D., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Sverdlov A. V., Ustyuzhanin E. E. Methodology for constructing the equation of state and thermodynamic tables for a new generation refrigerant. *Measurement Techniques.* 2021. V. 64. P. 109–118.
7. Span R., Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1996. V. 25, N 6. P. 1509–1596.

8. Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода, М.: Изд-во стандартов. 1975. 546 с.
9. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. Method for constructing fundamental equation of state based on the relationships of similarity theory and scaling hypothesis // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1565. P. 012038.
10. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир. 1980. 298 с.
11. Bezverkhii P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. Calculation of thermodynamic properties of SF<sub>6</sub> including the critical region. Combined thermal equation of state with a small number of parameters // *High Temp.* 2017. V. 55. P. 693–701.
12. Таблицы стандартных справочных данных ГСССД 309–2015. Шестифтористая сера. Термодинамические свойства в диапазоне температур 230...650 К и давлений 0,01...50 МПа, включая критическую область / Безверхий П. П., Мартынец В. Г., Матизен Э. В., Мешалкин А. Б., Каплун А. Б., Попов П. В., Устюжанин Е. Е., Шишаков В. В. Росс. научно-технич. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. М., 2015. 61 с.
13. Кудрявцева И. В. Асимметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента R134a // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург, 2007.
14. Рыков С. В., Багаутдинова А. Ш., Кудрявцева И. В., Рыков В. А. Асимметричное масштабное уравнение состояния // *Вестник Международной академии холода.* 2008. № 3. С. 30–32.
15. Rykov V. A., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Sverdlov A. V. Method of constructing a fundamental equation of state based on a scaling hypothesis // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 891. P. 012334.
16. Рыков С. В., Кудрявцева И. В. Метод расчета асимметричных составляющих свободной энергии в физических переменных // *Вестник Международной академии холода.* 2009. № 1. С. 43–45.
17. Ely J. F. Specific Heats (C<sub>v</sub>) of Saturated and Compressed Liquid and Vapor Carbon Dioxide // *Int. J. Thermophys.* 1986. V. 7. P. 1163–1182.
18. Mantilla I. D., Cristancho D. E., Ejaz S., Hall K. R. P-ρ-T Data for Carbon Dioxide from (310 to 450) K up to 160 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. P. 4611–4613.
19. Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W. Measurements of the relation methane and carbon dioxide in the temperature rang 240 K to 520 K // *J. Chem. Thermodyn.* 2001. V. 33. P. 251–267.
20. Duschek W., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (pressure. density. temperature) relation of carbon dioxide // *J. Chem. Thermodyn.* 1990. V. 22. P. 841–864.
21. Кудрявцева И. В., Камоцкий В. И., Рыков С. В., Рыков В. А. Расчет линии фазового равновесия диоксида углерода // *Процессы и аппараты пищевых производств.* 2013. № 4. С. 11.
22. Di Nicola G., Giuliani G., Polonara F., Stryjek R. PVTx measurements for the R125+CO<sub>2</sub> system by the Burnett method // *Fluid Phase Equilib.* 2002. V. 199. P. 161–174.
23. Magee J. W., Ely J. F. Specific Heats (C<sub>v</sub>) of Saturated and Compressed Liquid and Vapor Carbon Dioxide // *Int. J. Thermophys.* 1986. V. 7. P. 1163–1182.
24. Holste J. S., Hall K. R., Eubank P. T. Experimental (p, V<sub>m</sub>, T) for pure CO<sub>2</sub> between 220 and 450 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1987. V. 197. P. 1233–1250.
8. Altunin V. V. Thermophysical properties of carbon dioxide. Moscow: Publishing house of standards, 1975. 546 p. (in Russian)
9. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A. Method for constructing fundamental equation of state based on the relationships of similarity theory and scaling hypothesis. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1565. P. 012038.
10. Ma Sh. Modern Theory of Critical Phenomena. New York, NY: Roudedge. 2018.
11. Bezverkhii P. P., Martynets V. G., Kaplun A. B., Meshalkin A. B. Calculation of thermodynamic properties of SF<sub>6</sub> including the critical region. Combined thermal equation of state with a small number of parameters. *High Temp.* 2017. V. 55. P. 693–701.
12. Tables of standard reference data GSSSD 309–2015. Sulfur hexafluoride. Thermodynamic properties within temperatures of 230...650 K and pressures of 0.01...50 MPa, including the critical region / Bezverkhii P. P., Martynets V. G., Matizen E. V., Meshalkin A. B., Kaplun A. B., Popov P. V., Ustyuzhanin E. E., Shishakov V. V. Russian scientific-technical Center of information on the standard, metrology and other correspondences. Moscow, 2015. 61 p. (in Russian)
13. Kudryavtseva I. V. Asymmetric unified equation of state of argon and refrigerant R134a. *Dissertation for the degree of candidate of technical sciences.* St. Petersburg, 2007. (in Russian)
14. Rykov S. V., Bagautdinova A. Sh., Kudryavtseva I. V., Rykov V. A., Asymmetric scaling equation of state. *Journal of International Academy of Refrigeration.* 2008. No 3. P. 30–32.
15. Rykov V. A., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Sverdlov A. V. Method of constructing a fundamental equation of state based on a scaling hypothesis. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 891. P. 012334.
16. Rykov S. V., Kudryavtseva I. V. Method for calculating asymmetric components of free energy in physical variables. *Journal of International Academy of Refrigeration.* 2009. No 1. P. 43–45. (in Russian)
17. Ely J. F. Specific Heats (C<sub>v</sub>) of Saturated and Compressed Liquid and Vapor Carbon Dioxide. *Int. J. Thermophys.* 1986. V. 7. P. 1163–1182.
18. Mantilla I. D., Cristancho D. E., Ejaz S., Hall K. R. P-ρ-T Data for Carbon Dioxide from (310 to 450) K up to 160 MPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. P. 4611–4613.
19. Klimeck J., Kleinrahm R., Wagner W. Measurements of the relation methane and carbon dioxide in the temperature rang 240 K to 520 K. *J. Chem. Thermodyn.* 2001. V. 33. P. 251–267.
20. Duschek W., Kleinrahm R., Wagner W. Measurement and correlation of the (pressure. density. temperature) relation of carbon dioxide. *J. Chem. Thermodyn.* 1990. V. 22. P. 841–864.
21. Kudryavtseva I. V., Kamotsky V. I., Rykov S. V., Rykov V. A. Calculation of the line of phase equilibrium of carbon dioxide. *Processes and apparatuses of food production.* 2013. No. 4. P. 11. (in Russian)
22. Di Nicola G., Giuliani G., Polonara F., Stryjek R. PVTx measurements for the R125+CO<sub>2</sub> system by the Burnett method. *Fluid Phase Equilib.* 2002. V. 199. P. 161–174.
23. Magee J. W., Ely J. F. Specific Heats (C<sub>v</sub>) of Saturated and Compressed Liquid and Vapor Carbon Dioxide. *Int. J. Thermophys.* 1986. V. 7. P. 1163–1182.
24. Holste J. S., Hall K. R., Eubank P. T. Experimental (p, V<sub>m</sub>, T) for pure CO<sub>2</sub> between 220 and 450 K. *J. Chem. Thermodyn.* 1987. V. 197. P. 1233–1250.

25. Beck L., Ernst G., Gurtner J. Isochoric heat capacity cv of carbon dioxide and sulfur hexafluoride in the critical region // *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. P. 277–292.
26. Колобаев В. А., Рыков С. В., Кудрявцева И. В., Устюжанин Е. Е., Попов П. В., Рыков В. А., Козлов А. Д. Термодинамические свойства хладагента R1233zd (E): методика построения фундаментального уравнения состояния и табулированные данные // *Измерительная техника.* 2022. № 5. С. 22–28.
27. ГОСТ 34 100.3–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008.
28. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP): Version 10. <https://www.nist.gov/srd/refprop>
25. Beck L., Ernst G., Gurtner J. Isochoric heat capacity cv of carbon dioxide and sulfur hexafluoride in the critical region. *J. Chem. Thermodyn.* 2002. V. 34. P. 277–292.
26. Kolobaev V. A., Rykov S. V., Kudryavtseva I. V., Ustyuzhanin E. E., Popov P. V., Rykov V. A., Kozlov A. D. Thermodynamic properties of R1233zd (E) refrigerant: a technique for constructing the fundamental equation of state and tabulated data. *Izmeritel'naya Tekhnika.* 2022. No 5. P. 22–28. (in Russian)
27. State standard 34 100.3–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008. (in Russian)
28. NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP): Version 10. <https://www.nist.gov/srd/refprop>

### Сведения об авторах

#### Рыков Сергей Владимирович

К. т. н., Университет ИТМО, 191 002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9, [togg1@yandex.ru](mailto:togg1@yandex.ru)

#### Кудрявцева Ирина Владимировна

К. т. н., доцент научно-образовательного центра математики Университета ИТМО, 197 101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

#### Рыков Владимир Алексеевич

Д. т. н., профессор, Университет ИТМО, 191 002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

#### Рыков Сергей Алексеевич

К. т. н., Санкт-Петербургский государственный морской технический университет (ГМТУ) 190 121, Санкт-Петербург, ул. Лоцманская, 3.

#### Коняев Дмитрий Викторович

К. т. н., доцент, ГУМРФ имени адмирала С. О. Макарова, 198 035, г. Санкт-Петербург, ул. Двинская, 5/7, [koniaevdv@gumrf.ru](mailto:koniaevdv@gumrf.ru)

### Information about authors

#### Rykov Sergey V.

Ph. D., ITMO University, 191 002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9, [togg1@yandex.ru](mailto:togg1@yandex.ru)

#### Kudryavtseva Irina V.

Ph. D., Associate Professor of the Scientific and Educational Center of Mathematics of ITMO University, 49 Kronverksky Pr., St. Petersburg, 197 101 Russia.

#### Rykov Vladimir A.

D. Sc., Professor, ITMO University, 191 002, Russia, St. Petersburg, Lomonosov str., 9.

#### Rykov Sergey A.

Ph. D., St. Petersburg State Maritime Technical University (SMTU), Lotsmanskaya Ulitsa, 3, Sankt-Peterburg, 190 121 Russia.

#### Koniaev Dmitry V.

Ph. D., Associate Professor, Admiral Makarov State University of Maritime and Inland Shipping, 198 035, Russia, Saint-Petersburg, Dvinskaya st., 5/7, [koniaevdv@gumrf.ru](mailto:koniaevdv@gumrf.ru)



Статья доступна по лицензии  
Creative Commons «Attribution-NonCommercial»

## О Перечне рецензируемых научных изданий

В связи с вступлением в силу новой редакции номенклатуры научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, утвержденной приказом Минобрнауки России от 24 февраля 2021 г. № 118, издано распоряжение Минобрнауки России от 1 февраля 2022 г. № 33-р о Перечне рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

**Вестник Международной академии холода** включен в Перечень рецензируемых научных изданий (по состоянию на 31.05.2023 г.) под № 496.

Подробная информация на сайте ВАК РФ в разделе "Документы" – "Рецензируемые издания"

[https://vak.minobrnauki.gov.ru/documents#tab=\\_tab:editions~](https://vak.minobrnauki.gov.ru/documents#tab=_tab:editions~)