运用液体声学理论研究超临界二氧化碳的声特性*

卢义刚† 彭健新

(华南理工大学物理科学与技术学院,广州 510640) (2007年4月6日收到,2007年6月15日收到修改稿)

利用液体声学模型 根据美国国家标准局提供的二氧化碳声速、密度、摩尔体积和绝热压缩系数数据,计算了 气态、液态和超临界态二氧化碳在不同温度和压力条件下的摩尔声速、摩尔压缩系数及 Van der Waals 常数.分析发 现,在较宽的温度和压力范围内,液体中的声学模型能够很好地运用于超临界态二氧化碳的研究.并在液体声学 模型适用范围内,计算了超临界二氧化碳在不同温度及压力状态下的表面张力、粘度、自扩散系数,为超临界流体 技术提供了参考数据,并分析了这些参量的变化规律.

关键词:超临界二氧化碳,声速,摩尔声速,摩尔压缩系数 PACC:6260,4335,5190

1.引 言

二氧化碳备受世人关注,不仅仅是因为它的过 量排放所导致的全球气候变暖. 当温度超过 31.1 ℃ 压力大于 7.32 MPa 时,二氧化碳进入超临 界状态,被称为超临界二氧化碳(supercritical carbon dioxide scCO₂). scCO₂ 作为反应介质有许多优点:它 的密度、溶解强度和一些与密度相关的溶解特性如 介电常数、粘度和扩散系数等与液体相当,而且这些 物理特性易于通过压强、温度进行控制;它的粘度 小、扩散系数大、与其他气体的互容性强,有良好的 传质、传热特性. 这使得 scCO₂ 具有常规有机溶剂 所不具备的良好的物理特性,又由于二氧化碳无毒, 成本低,使其成为超临界流体技术中最受关注的 对象^[1].

目前,对于 scCO₂ 的研究,多是在实验上对其物 理特性进行测试,得到 scCO₂ 在不同温度和压强状 态下的相关参数,为超临界流体技术提供实验数据. 但是,由于技术上的难度,一些参量不易从测量中获 取,如绝热压缩性、表面张力等.缺乏 scCO₂ 的相关 热物理量数据,就限制了我们对 scCO₂ 物理特性的 认识,也制约了超临界流体技术的应用.因而,从已 有的 scCO₂ 的声学参量数据出发 ,通过现有的液体 声学模型 ,或通过建立新的模型来计算分析甚至预 测 scCO₂ 的特性就有理论与实用双方面的意义.

seCO₂ 的密度和声速与液态二氧化碳的密度和 声速相近,与一般液体的密度和声速也相当,这使得 运用液体声学模型研究 seCO₂ 的物理特性成为可 能.本文根据美国国家标准局(NIST)提供的 seCO₂ 的声速、密度、摩尔体积和绝热压缩系数数据²¹,通 过对液态、气态和 seCO₂ 的摩尔声速、摩尔绝热压缩 系数和 Van der Waals 常数的计算分析,论证了将液 体声学模型运用于 seCO₂ 物理特性研究的可靠性, 进而对 seCO₂ 的表面张力、粘度、自扩散系数等参数 进行计算分析,旨在为超临界流体的声特性研究寻 求方法,为超临界流体技术提供数理模型和相关 数据.

2. 液体摩尔声速与摩尔绝热压缩系数

Raom 在比较液体声速和摩尔体积(或者是密度)对于温度的相对变化时发现^[3]:

 $\left(\frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}T}\right) / \left(\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right) = -3.03 \approx -3.$ (1) 将(1)武积分得到

* 国家自然科学基金(批准号:10674048),广东省自然科学基金(批准号:06025714)和广东省科技计划项目(批准号:2007B031402003)资助 的课题。

† E-mail: phyiglu@scut.edu.cn

3.615

3.630

4 220

4.225

 $c^{1/3} V = c^{1/3} M/\rho = c_m$, (2) (1)和(2)式中 c 为声速, V 为摩尔体积, M 为分子 量, ρ 为密度, c_m 被 Lagemann 和 Dunbar 称为摩尔声 速^[4]. Lagemann 和 Dunbar 的研究表明^[4], 对于一切 纯非缔合液体, 摩尔声速是与温度无关的常数. Schaaffs 计算了一些物质在 10—50°C 温度范围内的 摩尔声速值^[5]. 表 1 列举了 Schaaffs 对几种有机液 摩尔声速的计算值.

T/℃	三溴甲烷	甲醇	苯二酚	丙醛
10	3.95	4.195	4.205	3.600

4 213

4.233

3.97

3.98

30

50

表1 Schaaffs 计算的摩尔声速

Raom 还研究了摩尔声速与原子量、化学键的关 系.许多研究者从内分子力的观点予以摩尔声速解 释.Raom 的研究还发现量 ρβ^{-1/2}在很宽的范围内与 温度和压力无关^[6],β_s为绝热压缩性.与摩尔声速 类似 ,Wade 引入了摩尔压缩系数的概念,摩尔绝热 压缩系数表达式为^[7]

$$\beta_{m} = \beta_{s}^{-1/7} M/\rho = V \beta_{s}^{-1/7} .$$
(3)
事实上 利用关系式 $\beta_{s} = 1/\rho c^{2}$,可以得到

 $\beta_{\rm m} = c^{2/7} M / \rho^{6/7} = M^{1/7} c_{\rm m}^{6/7}$,

由于摩尔声速与温度无关,所以,摩尔绝热压缩系数 也是与温度无关的常数.摩尔声速及摩尔绝热压缩 系数还被学者应用到混合液体的研究中,并将其与 粘度、分子折射度、分子磁旋光度联系起来.

从 Van der Waals 方程出发 Schaaffs 在研究液体 声速特性方面做了大量工作,并取得了一系列成果. Van der Waals 常数 b 可以表达为^[8]

 $b = \frac{M}{\rho} - \frac{RT}{\rho c^2} \left[\left(1 + \frac{Mc^2}{3RT} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (4)$ 式中 R 为普适气体常数.

液体理论运用于 scCO₂ 声学特性研究的可靠性及适用范围

对于超临界流体的声学及其他物理特性的研究,是否可以借用液体的相关模型,或者说,原有的液体理论对于超临界流体的适用性如何,是一个值得和需要深入研究的问题.为此,本文根据 NIST 提供的二氧化碳的声速、密度、摩尔体积和绝热压缩系数数据,由液体的摩尔声速、摩尔绝热压缩系数和

Van der Waals 常数表达式,计算得到了液态二氧化碳的摩尔声速、摩尔绝热压缩系数和 Van der Waals 常数,计算的温度范围在 270—300 K,压力范围为 4—80 MPa 内(计算时所取的温度间隔为 5 K,压力 间隔为 2 MPa,个别点有例外),共 490 多个数据.类 似于对液态二氧化碳的计算,将液体的声学模型应 用于压力范围为 4—8 MPa 的气态二氧化碳的计算, 得到了温度范围为 285—380 K 的摩尔声速、摩尔绝 热压缩系数和 Van der Waals 常数,共 120 多个值. 在 scCO₂ 中,计算的温度范围为 305—380 K,压力范 围为 8—80 MPa,共 1200 多个数据.表 2 是二氧化碳 在三种状态下的摩尔声速、摩尔绝热压缩系数和 Van der Waals 常数计算数据.

从表 2 可以看出,在气态二氧化碳中,无论摩尔 声速还是摩尔绝热压缩系数都随温度和压力的变化 而发生较大的变化,而且两者的数值也都远大于在 液态二氧化碳中的值. 其 Van der Waals 常数也较液 态大出很多,同时随温度和压力的变化也较液态大 出很多.

为了直观比较超临界态和液态二氧化碳的相似 性,我们用图 1—3 表示在不同压力下,摩尔声速、摩





图 2 二氧化碳在三种状态下的摩尔绝热压缩系数

尔绝热压缩系数和 Van der Waals 常数与温度的关 系.从图 1—3 可以看出 在计算的温度和压力范围 内 液态二氧化碳的摩尔声速和摩尔绝热压缩系数 满足与温度和压力无关这一特性.其 Van der Waals 常数也表现出与一般液体相似的特性.在一定的压 力和温度范围内 ,seCO₂ 表现出与液态二氧化碳类 似规律 :摩尔声速、摩尔绝热压缩系数及 Van der Waals 常数在较宽的温度和压力范围内是一常量, 且 seCO₂ 中的摩尔声速、摩尔绝热压缩系数及 Van der Waals 常数与液态二氧化碳的数值非常接近,也 与 Schaaffs 计算的几种常见有机液的数据相当.



图 3 二氧化碳在三种状态下的 Van der Waals 常数

	表 2 三种状态下二氧化碳的 c_{m} , eta_{m} 和 b 计算数据示例						
业本	D/MD	TIV	<i>i</i> –1	$\beta_{\rm s}/10^{-11}$	$c_{\rm m}/10^{-4}{\rm m}^3\cdot{\rm mol}^{-1}$	$\beta_{\rm m}/10^{-3}{\rm m}^3\cdot{\rm mol}^{-1}$	b/10 ⁻⁵
状态 /	P/MPa	1/K	c/m·s	$mol \cdot ms^2$	$(m \cdot s^{-1})^{1/3}$	\cdot (mol \cdot ms ²) ^{-1/7}	$m^3 \cdot mol^{-1}$
		270	613.08	12.1	3.87	1.189	3.84
		275	568 01	14.6	3.89	1 194	3 42
	6	280	510 20	18.0	3 91	1 199	3.46
	0	285	464 04	22.5	2 02	1 205	3 51
		263	404.94	23.3	3.93	1.205	2.51
液态		290	401.70	55.2	5.90	1.211	5.57
		270	894.22	5.04	3.89	1.193	3.24
		275	871.38	5.39	3.91	1.199	3.26
	40	280	848.90	5.76	3.93	1.204	3.29
		285	826.79	6.16	3.95	1.210	3.32
		290	805.09	6.59	3.97	1.217	3.34
		290	1046 7	2,52	2 01	1 200	2.17
		280	1046.7	3.52	3.91	1.200	3.1/
		285	1029.1	3.68	3.93	1.205	3.19
	80	290	1012.0	3.84	3.95	1.209	3.21
		295	995.14	4.01	3.97	1.214	3.23
		300	978.70	4.19	3.99	1.219	3.25
		280	211 36	871	23 18	5 514	22 4
		285	211.50	868	25.10	5 884	24.0
	4	200	218.00	000	25.00	6 210	24.0
	4	290	224.72	007	20.03	0.210	25.0
		295	230.14	800	28.12	0.508	20.7
		300	235.04	866	29.53	6.786	28.0
		300	207.78	559	14.29	3.644	13.8
		305	217.07	562	15.90	3.993	15.2
7	6	310	224 44	564	17.25	4 281	16.4
念	-	315	230 73	565	18 45	4 535	17.3
		320	236.30	566	19.55	4.767	18.4
		305	255.09	103	4.250	1.288	3.98
		310	194.28	356	7.780	2.162	7.54
	8	315	210.19	381	10.01	2.686	9.58
		320	219.80	393	11.45	3.013	10.9
		325	227.35	400	12.61	3.273	11.9
		305	421 04	31 3	1 15	1 263	3 71
		210	270 02	40.0	4.15	1.205	2 91
	12	215	376.62	40.9	4.23	1.207	3.01
	12	315	330.49	55.8	4.39	1.325	3.98
		320	296.05	79.4	4.64	1.389	4.25
		325	263.21	114.0	5.08	1.501	4.70
		305	982.39	8.12	4.06	1.238	3.43
超		310	722.85	8.71	4.09	1.246	3.47
临	40	315	703 59	9.36	4 12	1 254	3 49
界	10	320	684 89	10.0	4 15	1.263	3 52
态		325	666 75	10.0	4.15	1.205	3.52
		323	000.75	10.0	4.19	1.2/3	3.30
		360	812.1	6.94	4.27	1.294	3.51
		365	800.82	7.22	4.30	1.301	3.53
	80	370	789.92	7.51	4.33	1.309	3.56
		375	779.42	7.80	4.36	1.317	3.58
		380	769.29	8.10	4.39	1.325	3.61

表 3 scCO₂ 的 c_m 和 β_m 计算数据示例

		$c /10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\beta /10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		
T/K	P/MPa	$(m \cdot s^{-1})^{1/3}$	$(mol \cdot mc^2)^{-1/7}$		
		(11.5)			
	7.5	6.23	1.79		
	8	4.25	1.29		
	9	4.20	1.27		
305	10	4.18	1.27		
	15	4.15	1.20		
	20	4.11	1.25		
	30	4.08	1.24		
		0.00	2.52		
	/.5	9.55	2.55		
	0 0	5.70 4.32	1.00		
	10	4.32	1.31		
308	15	4.17	1.27		
	20	4.14	1.26		
	25	4.12	1.25		
	30	4.10	1.25		
	7.5	10.23	2.74		
	8	7.78	2.16		
	9	4.48	1.35		
210	10	4.33	1.31		
510	15	4.20	1.27		
	20	4.16	1.26		
	25	4.13	1.26		
	30	4.11	1.25		
	7.5	13.16	3.39		
	8	11.45	3.01		
	9	8.38	2.31		
320	10	5.92	1.71		
	15	4.39	1.33		
	20	4.28	1.30		
	25 30	4.23	1.28		
		4.20	1.27		
	7.5	15.25	3.85		
	0	10.88	2.88		
	10	8 64	2.30		
330	15	4.75	1.42		
	20	4.64	1.34		
	25	4.35	1.32		
	30	4.30	1.30		
	7.5	17.02	4.23		
	8	15.41	3.89		
	9	12.71	3.92		
340	10	10.55	2.81		
340	15	5.41	1.59		
	20	4.71	1.41		
	25	4.51	1.36		
	30	4.42	1.33		
	7.5	18.61	4.57		
	8	16.98	4.22		
	9	14.26	3.64		
350	10	12.09	3.16		
	15	6.34	1.82		
	20	5.00	1.50		
	23 30	4 56	1.41		
	20				

scCO₂ 表现出与液态二氧化碳类似的规律是有 条件的,这个条件由压力和温度两方面决定. 在较 低的压力下,如图 1—3 中 12 Mpa 下,scCO₂ 开始偏 离液态性质的温度点就较低,压力升高,scCO₂ 类似 液态二氧化碳性质的温度范围就变宽,压力越大,温 度越低,scCO₂ 就越具有与液态二氧化碳类似的性 质.所以,运用液体理论研究 scCO₂ 的声学特性有 一定的适用范围.

为了弄清液体理论在 scCO₂ 中的适用范围 ,表 3 给出了压力和温度高于临界点时 ,摩尔声速和摩尔 绝热压缩系数的一些计算数据.

如果我们认为,当 scCO₂ 的摩尔声速和摩尔绝 热压缩系数分别小于 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^{\prime 3}$ 和 $1.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (\text{ mol} \cdot \text{ms}^2)^{-17}$ 时, scCO₂ 的声 学特性类似液体,则不难看出,在一定的压力下,随 着温度的升高, scCO₂ 的性质越偏离液体.温度高 时,就要更高的压力条件才能使 scCO₂ 的性质接近 液体.分析表 3 中的数据,用图 4 给出运用液体声 学理论研究 scCO₂ 声学特性的适用范围.



图 4 液体声学理论在 scCO₂ 中的适用范围

4.scCO₂ 的几个物理量性参量

下面是液体中与声速相关的几个物理参量:表面张力是指物质表面分子间的吸引力,它是一种抵抗表面积扩张的力.正是由于 scCO₂ 具有表面张力 小、低粘度、高扩散性、单一均匀相等特性,才使其被 广泛应用于各种领域.表面张力 σ 与声速 c 的关系 如下^[9]:

$$\sigma = 6.3 \times 10^{-4} \rho c^{3/2}$$
. (5)
粘度是表示流体流动时,流体内部分子的流动

阻力. 一般液体粘度随温度上升而减小,气体粘度 随温度上升而增加. 粘度 η 与声速 c 的关系如 下^[10]:

$$\eta = \frac{Mc}{4.28 \times 10^8 V_{\rm f}^{2/3}} , \qquad (6)$$

式中 $V_f = V - b$ 为自由体积.

系统内部的物质在浓度梯度、化学位梯度、应力 梯度的推动力下,由于质点的热运动而导致定向迁 移,从宏观上表现为物质的定向输送,此过程叫扩 散.在纯物质中质点的迁移称为自扩散,这时得到 的扩散系数称为自扩散系数.扩散系数是物质的一 个重要的物性指标. 流体的自扩散系数 *D* 可由下 式计算得到^[11]:

$$D = kT(\rho N)^{1/3}/2\pi \eta , \qquad (7)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数.

在液体理论适用的范围内,根据(5)--(7)式,可 以对 scCO₂ 的相关参量进行计算,计算的数据可能 为 scCO₂ 声特性研究及超临界技术提供参考.

表 4 是在超临界技术常用的温度和压力范围内,seCO₂ 表面张力、粘度和自扩散系数的计算数据.

表4 $seCO_2$ 的 σ , η 和D计算数据

	P/MPa	T/K							
		305	308	310	315	320	330	340	350
	7.5	0.54	0.48	0.47	0.44	0.43	0.41	0.40	0.39
	8	1.69	0.67	0.56	0.50	0.48	0.45	0.43	0.42
	9	2.61	1.94	1.49	0.74	0.61	0.54	0.51	0.49
(10-3N -1	10	3.28	2.70	2.32	1.45	0.92	0.66	0.60	0.57
$\sigma/10$ N·m	15	5.59	5.11	4.81	4.08	3.42	2.33	1.63	1.27
	20	7.32	6.87	6.58	5.89	5.25	4.12	3.22	2.55
	25	8.80	8.36	8.08	7.41	6.78	5.64	4.68	3.89
	30	10.1	9.70	9.43	8.76	8.14	6.99	6.00	5.15
	7.5	1.26	1.20	1.18	1.15	1.13	1.10	1.09	1.07
	8	2.90	1.47	1.32	1.24	1.21	1.17	1.15	1.13
	9	4.10	3.24	2.65	1.60	1.42	1.32	1.27	1.25
/10-5 D	10	4.93	4.22	3.74	2.60	1.87	1.51	1.42	1.37
$\eta/10^{-2}\mu$ Pa·s	15	7.75	7.18	6.81	5.93	5.12	3.77	2.87	2.39
	20	9.81	9.27	8.93	8.10	7.33	5.98	4.88	4.06
	25	11.6	11.0	10.7	9.89	9.14	7.79	6.64	5.69
	30	13.1	12.6	12.3	11.5	10.7	9.37	8.19	7.18
	7.5	9.27	8.76	8.73	8.73	8.76	8.85	8.98	9.12
	8	4.81	8.36	8.51	8.52	8.56	8.67	8.79	8.93
	9	3.50	4.36	5.24	7.67	8.05	8.27	8.42	8.56
D/10-8 2 -1	10	2.95	3.43	3.84	5.32	6.90	7.78	8.03	8.20
D/10 m ² s	15	1.95	2.11	2.22	2.56	2.95	3.96	5.05	5.89
	20	1.57	1.66	1.73	1.92	2.13	2.63	3.22	3.86
	25	1.35	1.42	1.47	1.60	1.74	2.07	2.45	2.87
	30	1.20	1.25	1.29	1.39	1.50	1.75	2.03	2.34

由表4可知 压强增大 scCO₂ 的表面张力增大; 温度升高 表面张力降低. 文献 12 拾出的液态 CO₂ 在压强和温度范围从正常沸点到临界点的表面张力 与实验值的总平均绝对偏差为 0.1705 × 10⁻³ N/m, 但没有涉及 scCO₂ 表面张力的计算. 对于 scCO₂ 表 面张力问题有待进一步研究.

粘度、自扩散系数体现了 scCO₂ 的输运特性. 在超临界流体技术应用最有利的温度和压力范围 内,一般要求超临界流体的粘度随温度降低而减小. 而本文的数据表明,温度升高,粘度降低,这对于超 临界流体技术的应用是不利的.但其量级仍然只有 10⁻⁵Pa·s^[13],而液体粘度的量级通常为 10⁻³Pa·s,比 液体低 2 个量级的粘度是 seCO₂ 在超临界流体萃取 等技术中获得应用的重要因素.图 5 是温度为320 K 时利用(6)式计算结果与文献[13]中的实验结果比 较,可以看出,两者吻合较好.



图 5 计算得到的粘度结果与实验结果比较(T = 320 K)

另有文献 14 指出,在超临界条件下,压力不变时 粘度随温度上升而下降到一最小值,然后再随温度升高而增加,压力增加时,最小值点向右移动.在本文考虑的温度范围内,没有出现这种情形.

自扩散系数随温度变化的规律较为复杂,当压强为7.5 MPa时,D先随着温度升高而减小,然后随着温度升高而增加,在310—315 K间出现最小值8.73×10⁻⁸m²/s;当压强为8 MPa以上时,D随着温度升高而增加,本文研究结果与 Groß等^[11]得到的规

律一致.图6给出的是温度为323 K时,采用(7)式 计算得到的结果与文献13]中的结果的比较,两者 吻合较好.



图 6 计算得到的自扩散系数结果与文献结果比较(T = 323 K)

5.结 论

在较宽的温度和压力适用范围内,液体的声学 理论能够很好地运用于 scCO₂ 的声学及其他物理特 性的分析.

在超临界技术常用的温度和压力范围内,给出 了 scCO₂ 的表面张力、粘度和自扩散系数计算数据, 为超临界流体技术提供了参考数据.

- [1] Jessop P G , Ikariya T , Noyori R 1999 Chem. Rev. 99 475
- [2] Linstrom P J, Mallard W G 2005 NIST Chemistry WebBook (Gaithersburg MD : National Institute of Standards and Technology) 20899
- [3] Raom R 1940 Indian J. Phys. 14 109
- [4] Lagemann R T , Dunbar W S 1945 J. Phys. Chem. 49 428
- [5] Schaaffs W 1951 Ergebnisse der exakten Naturwiss 25 109
- [6] Raom R 1946 J. Chem. Phys. 14 699
- [7] Wada Y 1949 J. Phys. Soc. Japan 4 280
- [8] Schaaffs 1939 Zs.f. Phys. 114 110
- [9] Tourin A, Gayol A, Marino G U 2004 Physics and Chemistry of Liquids 42 323

- [10] Singh D P 1992 Acoustic Lett . 15 235
- [11] Groß T, Buchhauser J, Lüdemann H D 1998 J. Chem. Phys. 109 4518
- [12] Li Z B, Lu J F, Li Y G 1998 Journal of Tsinghua University 38 27 (in Chinese)[李志宝、陆九芳、李以圭 1998 清华大学学报 38 27]
- [13] Diller D E , Bali M J 1985 International Journal of Thermophysics 6 619
- [14] Zhu Z Q 2000 Supercritical fluid technology-The principle and application (Beijing: The Chemical Industry Publishing Company) p417[朱自强 2000 超临界流体技术-原理和应用(北京:化学 工业出版社)第417页]

Study of acoustical properties of supercritical carbon dioxide using liquid acoustical theory *

Lu Yi-Gang[†] Peng Jian-Xin

(School of Physics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)
 (Received 6 April 2007; revised manuscript received 15 June 2007)

Abstract

Molar sound velocity, molar adiabatic compressibility and Van der Waals constant of gaseons, liquid and supercritical carbon dioxide at different temperature and pressure are calculated using liquid acoustical models and data of sound velocity, density, molar volume and adiabatic compressibility of carbon dioxide provided by National Institute of Standards and Technology, USA. The results show that the liquid acoustical models can be used in study acoustical property of supercritical carbon dioxide in wide ranges of temperature and pressure. The surface tension, conglutination and diffusivity at different temperatures and pressures are calculated. And the mutative rules of these physical quantities are analyzed. The data can provide reference for supercritical liquid technique.

Keywords : supercritical carbon dioxide , sound velocity , molar velocity , molar adiabatic compressibility PACC : 6260 , 4335 , 5190

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674048), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 06025714) and the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2007B031402003).

[†] E-mail ;phyiglu@scut.edu.cn