

DOI: 10.19666/j.rlfid.202601038

面向高温应用的 CO₂/H₂O 复合工质中低密度区热力学性质高精度预测模型

王瑞琦¹, 徐柳^{1,2}, 卿康¹, 杨震¹, 段远源¹

(1. 清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084;

2. 中国计量科学研究院, 北京 100029)

[摘 要] 【目的】超临界二氧化碳 (S-CO₂) 半闭式循环工质主要为 CO₂/H₂O 复合工质, 其在除压缩与分离过程外多数流程段均处于中低密度区, 区域内其热力学性质的精确描述对动力循环至关重要。由于复合工质实验数据缺乏, 多参数状态方程的适用温度受限, 而半理论的立方型状态方程受结构限制难以达到高精度。相较之下, 维里方程具有严格的理论基础, 为宽温区内复合工质热力学性质的高精度预测提供了有效途径。【方法】针对 CO₂/H₂O 复合工质, 结合从头算数据建立了满足物理一致性要求的交叉第二维里系数计算式, 构建了适用于 CO₂、H₂O 纯工质及其复合工质热力学性质计算的三项截断维里方程 (VEOS3)。系统评估了 VEOS3 对 $pVT(x)$ 性质、定压比热容与声速等热力学性质的预测性能, 并结合实验数据对模型的表征效果进行了检验。【结果】以计算偏差不超过 1% 为标准, VEOS3 的有效密度上限在高温区近似保持恒定或随温度线性增长, 其有效预测区域随温度升高可拓展至高压。同时, VEOS3 能够高精度再现实验数据, 对复合工质密度平均计算偏差为 0.43%。【结论】VEOS3 可在对比密度 $\leq 2/3$ 的中低密度区实现 CO₂/H₂O 复合工质热力学性质的精确计算, 并在高温条件下保持稳定、可靠的外推预测能力, 为 S-CO₂ 半闭式循环提供热力学性质计算的模型支撑。

[关键词] CO₂/H₂O 复合工质; 维里状态方程; 热力学性质; S-CO₂ 半闭式循环

[引用本文格式] (本段作者勿动) 作者姓名. 中文标题[J]. 热力发电, 年, 卷(期): 起始页码-终止页码. 作者姓名. 英文标题[J]. Thermal Power Generation, 年, 卷(期): 起始页码-终止页码.

High-accuracy prediction model for thermophysical properties of CO₂/H₂O mixture in the low and medium density region for high-temperature applications

WANG Ruiqi¹, XU Liu^{1,2}, QING Kang¹, YANG Zhen¹, DUAN Yuanyuan¹

(1. Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: [Objective] The supercritical carbon dioxide (S-CO₂) semi-closed Brayton cycle has attracted widespread attention due to its high cycle efficiency and potential for near-zero carbon emissions. The working fluid in this cycle primarily consists of the CO₂/H₂O mixture. Except during the compression and separation processes, the CO₂/H₂O mixture operates in the low- to medium-density region for most of the cycle. Accurate prediction of thermophysical properties in this region is crucial for the power cycle. Due to the lack of experimental data for the mixture, the applicable temperature range of multiparameter equations of state is limited, making it difficult to meet

收稿日期: 2026-01-15 修回日期: 2026-02-04 接受日期: 2026-02-13 网络首发日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2023YFB4102503); 北京市自然科学基金青年项目 (3254055); 清华大学-山西清洁能源研究院创新种子基金

Supported by: National Key Research and Development Program (2023YFB4102503); Beijing Natural Science Foundation (3254055); Creative Seed Fund of Shanxi Research Institute for Clean Energy, Tsinghua University

第一作者简介: 王瑞琦 (2003), 女, 博士研究生, 主要研究方向为流体热力学性质, rq-wang21@mails.tsinghua.edu.cn.

通信作者简介: 段远源 (1971), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为热力学及工质热物性, yyduan@tsinghua.edu.cn.

the demand for thermophysical property calculations at high temperatures. Computational models based on theoretical foundations have greater potential for extrapolation in the high-temperature region. Among these, semi-theoretical cubic equations of state can reasonably describe the trends in thermophysical properties. However, they are limited by their structure and cannot achieve extremely high precision. In contrast, the virial equation of state, with its rigorous theoretical foundation, provides an effective approach for high-precision prediction of thermophysical properties over a wide temperature range. [Methods] A predictive model that strictly satisfies physical consistency requirements is established for the cross second virial coefficient of the CO₂/H₂O mixture based on ab initio data. Building upon this, a three-term truncated virial equation of state (VEOS3) is developed to calculate the thermodynamic properties of pure CO₂, pure H₂O, and their binary mixtures. The predictive performance of VEOS3 is systematically evaluated across a range of properties, including $pvT(x)$, isobaric heat capacity, internal energy, enthalpy, entropy, and speed of sound. The effective range of VEOS3 is determined by comparison with multiparameter equations of state within their respective validity domains. At a given temperature, the maximum density and the corresponding pressure within the region where the absolute relative deviation does not exceed 1% are defined as the effective density limit and effective pressure limit, respectively. The model performance is further validated using experimental data. [Results] The results show that the effective density limit of VEOS3 remains approximately constant in the high-temperature region or increases linearly with temperature. As the temperature rises, the effective prediction range of VEOS3 can be extended to higher pressures. Meanwhile, VEOS3 reproduces available experimental data with high accuracy. Here, the average absolute relative deviation (AARD) is used to quantify prediction deviations. For pure CO₂ and pure H₂O, the AARDs of VEOS3 in density, isobaric heat capacity, and speed of sound are 0.14%/0.30%, 0.28%/0.82%, and 0.02%/0.16%, respectively. For CO₂/H₂O mixtures, the AARD in density is 0.43%. [Conclusion] VEOS3 can accurately calculate thermophysical properties in the low- to medium-density region, where the reduced density is less than or equal to 2/3. It also maintains stable and reliable extrapolation capability at high temperatures, providing model support for thermophysical property calculations in the S-CO₂ semi-closed Brayton cycle.

Key words: CO₂/H₂O mixture; Virial equation of state; Thermophysical properties; S-CO₂ semi-closed cycle

面向碳达峰、碳中和的战略目标,我国正加速推进以新能源为主体的新型电力系统建设。然而,新能源的间歇性与波动性给电网的稳定运行带来挑战。化石能源在我国能源消费中仍占较高比重,2024年占比达80.2%,火力发电仍然发挥着重要的保供调峰作用,以保障能源安全稳定供应与平稳过渡^[1]。因此,发展低碳清洁、高效灵活的火电技术是新型能源体系建设的重大需求。在此背景下,超临界二氧化碳(S-CO₂)半闭式布雷顿循环因兼具高循环效率与近零碳排放的优势^[2],具备广阔的工程应用前景。该循环中,天然气或煤气化合气与纯氧在燃烧室中燃烧,生成以CO₂和H₂O为主的高温复合工质进入透平膨胀做功,随后排气经回热器回收余热,并在冷端实现H₂O和CO₂的分离与捕集。

准确掌握复合工质的热力学性质对于循环分析和部件设计至关重要。但由于高温实验难度大、成本高,现有CO₂/H₂O复合工质实验数据难以满足工业应用的需求^[3],有必要建立能够可靠描述和预测复合工质热力学行为的计算模型。

现有工程计算软件所集成的热物性计算模型以多参数状态方程为主。多参数状态方程采用纯经验性的函数形式,往往包含几十至上百个缺乏物理

含义的拟合参数,该类模型能够在拟合数据所覆盖的温压范围内高精度关联实验结果,但不具有预测性。对CO₂、H₂O及其复合工质,常用的多参数方程分别为Span-Wagner方程^[4](SW方程)、IAPWS-95方程^[5]和EOS-CG-2021^[6]方程。需要指出的是,多参数方程中的参数通过对可获取的大量热物性实验数据进行系统回归来确定,方程各项的共同作用使模型能够以较高精度复现实验数据,但这种高精度依赖于数据约束以及函数项之间相互补偿。当应用于实验数据未覆盖的区域,或所计算的热力学性质未在回归中使用,复杂函数形式中各项叠加的贡献难以预先判定,其计算结果偏差会急剧增大,甚至出现非物理表现。例如,H₂O的标准方程IAPWS-95^[5]推导得到的水第二、第三维里系数与基于量子力学的从头算(*ab initio*)结果存在偏差,并在高温区表现出非物理趋势^[7,8]。

具备理论基础的状态方程在实验数据缺乏的复合工质体系中具有更可靠的预测潜力。面向S-CO₂半闭式循环中工质热力学性质的计算需求,本文作者前期建立了适用于CO₂、H₂O纯工质及其复合工质的跨接比容平移SRK方程(CVTSRK)^[9],该模型能够覆盖循环涉及的参数范围,可用于 $pvTx$ 性质的计算,有效提升了经典方程在近临界及高密

度区的计算性能。然而,该模型基于立方型 SRK 状态方程构建,属于半理论模型,其形式结构使其对流体非理想性具有合理的定性描述,但不可避免地与实际物理行为存在偏差,在定量计算上无法达到极高精度。

以高温区为例,立方型方程的斥力项基于硬球假设,无法反映在极高温下分子有效体积随温度上升而减小的实际趋势,使其在高温区计算精度受限。在中低密度区,流体偏离理想气体的行为主要由第二、第三维里系数表征。图 1 和图 2 比较了 SRK 方程、Xu 等提出的计算式^[8,10]以及 *ab initio* 数据^[11-12]获得的 Ar 第二、第三维里系数。由 SRK 方程推导的第二、第三维里系数在极高温下趋于常数,与高温极限下体系趋近理想气体的物理规律不一致;在低温区,第二维里系数的计算偏差增大且第三维里系数出现非物理的正值。上述结果表明 SRK 方程对分子相互作用的刻画存在偏差,限制了其中低密度区对宏观热力学性质的计算精度。

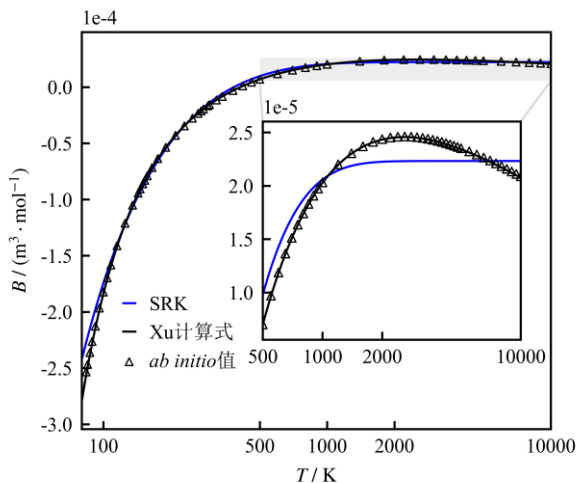


图 1 Ar 第二维里系数的计算值^[10]与从头算数据^[11]
Fig.1 Comparison of calculated^[10] second virial coefficients for argon with *ab initio* data^[11]

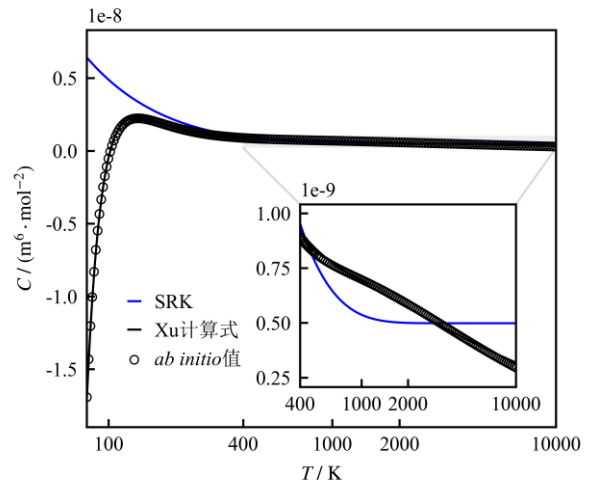


图 2 Ar 第三维里系数的计算值^[8]与从头算数据^[12]
Fig.2 Comparison of calculated^[8] third virial coefficients for argon with *ab initio* data^[12]

在 S-CO₂ 半闭式循环中,除压缩与分离过程外,CO₂/H₂O 复合工质在多数流程段均处于中低密度区域^[2,3]。在复合工质热物性实验数据缺乏且高温实验难以开展的情况下,维里状态方程(简称为维里方程)作为唯一具有坚实理论基础的纯理论实际气体状态方程,相较于经验型多参数方程与半理论立方型方程更具优势。维里方程可由压缩因子关于密度的幂级数展开得到,用以描述真实流体相对于理想气体状态的偏离:

$$Z = \frac{p}{\rho RT} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots \quad (1)$$

式中: Z 为压缩因子; p 为压力, Pa; T 为温度, K; ρ 为密度, mol/m³; R 为通用气体常数, 取为 8.314 463 J · (mol · K)⁻¹; B 为第二维里系数, m³ · mol⁻¹, C 为第三维里系数, m⁶ · mol⁻²。对纯工质, B 和 C 均为仅与温度相关的函数。由于高阶维里系数难以获取,实际应用中维里方程通常采用两项或三项截断形式,用于中低密度区热力学性质的计算。

维里系数可在统计力学框架下与分子间相互作用建立严格的数学联系,具有明确的物理内涵,其中第二维里系数反映两分子相互作用对非理想性的贡献,第三维里系数反映三分子相互作用的贡献。基于这种理论可追溯性,维里方程在热力学性质的宏观表征与分子理论的微观描述之间建立了有效的关联途径。只要获得必要的分子间相互作用信息,或等价的维里系数信息,维里方程便可在宽广的温度范围内实现热力学性质的高精度计算和可靠预测^[13]。基于此,本文开展了 CO₂/H₂O 复合工

质维里方程的建模研究：以 Xu 等提出的 CO₂、H₂O 纯工质第二、第三维里系数关联式为基础^[8,10,14]，进一步提出了满足物理一致性要求的复合工质第二交叉维里系数计算式，并建立了适用于 CO₂、H₂O 纯工质及其复合工质的三项截断维里方程 (VEOS3)。在此基础上，将所建模型用于 $pvT(x)$ 性质、定压比热容与声速等热力学性质的计算与预测，并系统评估了模型在不同温度与密度范围内的计算效果，为 S-CO₂ 半闭式循环中 CO₂/H₂O 复合工质在气相及超临界区的热物性精确计算与稳定外推提供了模型支持。

1 状态方程构建

1.1 维里系数

维里系数的混合规则可由统计热力学严格推导，具有明确的理论基础。对于 CO₂/H₂O 复合工质，其维里系数为：

$$B_m = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22} \quad (2)$$

$$C_m = x_1^3 C_{111} + 3x_1^2 x_2 C_{112} + 3x_1 x_2^2 C_{122} + x_2^3 C_{222} \quad (3)$$

式中： x_1 和 x_2 分别为 CO₂ 和 H₂O 的摩尔分数， B_m 、 C_m 分别为复合工质第二和第三维里系数； B_{11} 、 B_{22} 分别为 CO₂、H₂O 纯工质第二维里系数； C_{111} 、 C_{222} 分别为 CO₂、H₂O 纯工质第三维里系数； B_{12} 为交叉第二维里系数， C_{112} 、 C_{122} 为交叉第三维里系数。

对纯工质，第二维里系数表达式为^[10,14]：

$$B_{r,11} = 0.1541e^{-0.038507T_r^{0.5}} - \frac{0.2433}{T_r} - \frac{0.2287}{T_r^2} - \frac{0.01932}{T_r^5} \quad (4)$$

$$B_{r,22} = 0.05914e^{0.13037T_r^{0.5}} - \frac{0.2802}{T_r^{1.6}} - \frac{0.1204}{T_r^4} - \frac{0.0009290}{T_r^9} \quad (5)$$

式中： $B_r = Bp_c/(RT_c)$ ，为对比第二维里系数，量纲为 1； $T_r = T/T_c$ 为对比温度，量纲为 1； T_c 为临界温度，K； p_c 为临界压力，Pa。

对纯工质，第三维里系数表达式为^[8]：

$$C_{(0)} = 0.04182e^{-0.93107T_r^{0.2}} - \frac{0.003148}{T_r} + \frac{0.03023}{T_r^3} - \frac{0.01057}{T_r^6} \quad (6)$$

$$C_{(d)} = -0.2308e^{-3.115T_r^2} + \frac{0.03784}{T_r^4} \quad (7)$$

$$C_{r,111} = C_{(0)} + \omega C_{(d)} \quad (8)$$

$$C_{r,222} = \frac{1}{3} \left[C_{(0)} + \left(\omega + \frac{\mu_r}{1000} \right) C_{(d)} \right] \quad (9)$$

$$\mu_r = \frac{\mu^2 p_c}{1.01325T_c^2} \quad (10)$$

式中： $C_r = Cp_c^2/(RT_c)^2$ ，为对比第三维里系数，量纲为 1； ω 为偏心因子，量纲为 1； μ 为偶极矩，Debye。

交叉第二维里系数表征着不同种类分子之间的两体相互作用对流体非理想性的贡献。该系数仅随温度变化，其变化趋势应满足基于第二维里系数物理规律推导得到的数学约束条件^[10]，即：

$$\lim_{T \rightarrow 0} B = -\infty; \\ \exists T' > 0, \begin{cases} \frac{dB}{dT} > 0, & 0 < T < T' \\ \frac{dB}{dT} = 0, & T = T' \\ \frac{dB}{dT} < 0, & T > T' \end{cases} \quad (11)$$

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} B = 0$$

本文提出了满足上述约束的 CO₂/H₂O 复合工质交叉第二维里系数的计算式：

$$B_{12}(T) = \frac{RT_{c,m}}{P_{c,m}} \left(-1.254e^{-1.488T_r^{0.2295}} - 0.05649T_r^{-4.135} - 0.9448T_r^{-0.3427} + 1.362T_r^{-0.3246} - 0.2955T_r^{-1.282} \right) \quad (12)$$

$$T_{c,m} = \sqrt{T_{c,1} T_{c,2}} \quad (13)$$

$$P_{c,m} = 8 \left[\left(\frac{P_{c,1}}{T_{c,1}} \right)^{-1/3} + \left(\frac{P_{c,2}}{T_{c,2}} \right)^{-1/3} \right]^3 T_{c,m} \quad (14)$$

ab initio 方法基于量子力学原理确定分子间势能函数，无需引入实验拟合的经验势参数。将所得势能函数代入统计力学的维里系数表达式，通过数值计算即可得到维里系数。相较于离散度较大且主要局限于中低温区的实验数据，*ab initio* 方法可在广阔的温度范围内提供 CO₂/H₂O 复合工质交叉第二维里系数的可靠数据。因此，在式(12)的建立过程中，本文以 *ab initio* 数据^[15] 为参考，采用遗传算法对式(12)中各系数进行全局寻优。目标函数由两部分构成：其一为对低温区赋予更高权重的温度加权平均相对偏差，其二为形状惩罚项，用以将物理先验约束显式纳入优化过程，从而兼顾拟合精度与物理一致性。计算结果见图 3。

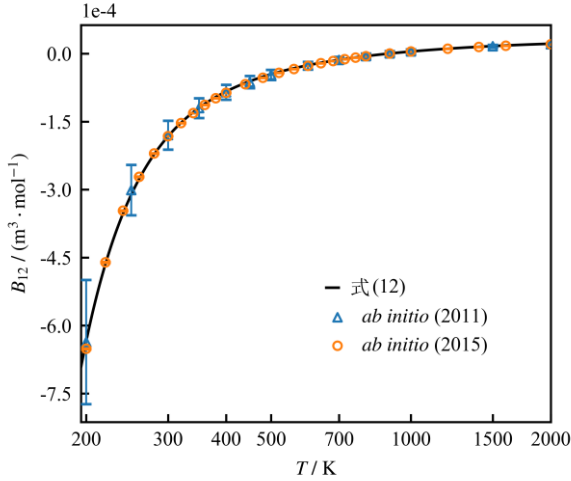


图3 CO₂/H₂O 复合工质交叉第二维里系数的 *ab initio* 值^[15-16]和计算值比较

Fig.3 Comparison of calculated cross second virial coefficients with *ab initio* values^[15-16] for the CO₂/H₂O mixture

对交叉第三维里系数, 由于缺乏可靠数据, 相关研究通常采用经验混合规则进行近似处理^[17], 例如取混合物组分纯物质第三维里系数的算术平均或立方根形式。考虑到 CO₂ 与 H₂O 的第三维里系数数量级差异较大, 算术平均处理容易使交叉项向量级较大的组分偏移, 因此本文采用立方根形式的交叉第三维里系数:

$$C_{112} = \sqrt[3]{C_1 C_1 C_2}; C_{122} = \sqrt[3]{C_1 C_2 C_2} \quad (15)$$

1.2 基于维里方程导出热力学性质

基于 1.1 节得到的维里系数, 结合式(1)可建立三项截断维里方程, 用以描述体系的 $pvT(x)$ 关系。在给定 (T, p, x) 条件下, ρ 可通过对截断维里状态方程进行牛顿迭代求解得到。在此基础上, 结合理想气体定压比热容和热力学微分关系式, 可推导所有的热力学性质。本文计算了内能、焓、熵、定压比热容与声速等性质, 其计算公式如下^[8]:

$$u(T, \rho) = u^0 - RT \left(T \frac{dB}{dT} \rho + T \frac{dC}{dT} \frac{\rho^2}{2} + \dots \right) \quad (16)$$

$$h(T, \rho) = h^0 + RT \left[\left(B - T \frac{dB}{dT} \right) \rho + \left(C - \frac{T}{2} \frac{dC}{dT} \right) \rho^2 + \dots \right] \quad (17)$$

$$s(T, \rho) = s^0 - R \rho \left[\left(B + T \frac{dB}{dT} \right) + \frac{\rho}{2} \left(C + T \frac{dC}{dT} \right) + \dots \right] \quad (18)$$

$$c_p(T, \rho) = c_v - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} \quad (19)$$

$$c_v(T, \rho) = c_p^0 - R \left(1 + 2T \frac{dB}{dT} \rho + T^2 \frac{d^2 B}{dT^2} \rho^2 + T \frac{dC}{dT} \rho^2 + \frac{T^2}{2} \frac{d^2 C}{dT^2} \rho^2 + \dots \right) \quad (20)$$

$$w^2 = \frac{RT\gamma^0}{M} (1 + \beta_a \rho + \gamma_a \rho^2 + \dots) \quad (21)$$

式中: u 为内能, J·mol⁻¹; h 为焓, J·mol⁻¹; s 为熵, J·(mol·K)⁻¹; c_p 为定压比热容, J·(mol·K)⁻¹; c_v 为定容比热容, J·(mol·K)⁻¹; w 为声速, m·s⁻¹; 上标 0 表示理想气体状态下的对应量; γ^0 为理想比热容比; β_a 与 γ_a 分别为声速密度第二和第三维里系数, 可由 B 、 C 推导得到。

理想气体状态下的对应量可基于理想定压比热容推导得到:

$$c_v^0 = c_p^0 - R \quad (22)$$

$$\gamma^0 = \frac{c_p^0}{c_v^0} \quad (23)$$

$$u^0(T) = \int_{T_0}^T c_v^0 dT + u^0(T_0) \quad (24)$$

$$h^0(T) = \int_{T_0}^T c_p^0 dT + h^0(T_0) \quad (25)$$

$$s^0(T, \rho) = s_0^0 - R \ln \frac{\rho T}{\rho_0 T_0} + \int_{T_0}^T \frac{c_p^0}{T} dT \quad (26)$$

对 CO₂、H₂O 纯工质, 理想定压比热容采用文献关联式计算^[4,18], 其适用温度上限分别为 5 000 K 与 4 000 K:

$$\frac{c_p^0(T)}{R} = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i \left(\frac{\Theta_i}{T} \right)^2 \frac{e^{\left(\frac{\Theta_i}{T} \right)}}{\left[e^{\left(\frac{\Theta_i}{T} \right)} - 1 \right]^2} \quad (27)$$

式中: a_0 、 a_i 为无量纲参数, Θ_i 为特征温度, K。对 CO₂, $a_0=3.5$; 对 H₂O, $a_0=4.00632$, 其余参数见表 1。

表 1 纯工质理想气体定压比热容关联式参数^[4,18]
Tab.1 Parameters for the ideal isobaric heat capacity correlations of pure fluids

| 工质 | CO ₂ | | H ₂ O | |
|-----|-----------------|------------|------------------|------------|
| i | a_i | Θ_i | a_i | Θ_i |
| 1 | 1.994 270 42 | 958.5 | 0.012 436 | 833 |

| | | | | |
|---|--------------|---------|----------|--------|
| 2 | 0.621 052 48 | 1 858.8 | 0.973 15 | 2 289 |
| 3 | 0.411 952 93 | 2 061.1 | 1.279 5 | 5 009 |
| 4 | 1.040 289 22 | 3 443.9 | 0.969 56 | 5 982 |
| 5 | 0.083 276 78 | 8 238.2 | 0.248 73 | 17 800 |

对 CO₂/H₂O 复合工质, 其理想定压比热容可表示为各组分理想定压比热容按组成的加权平均:

$$c_{p,\text{mix}}^0 = x_1 c_{p,1}^0(T) + x_2 c_{p,2}^0(T) \quad (28)$$

VEOS3 仅考虑两体和三体相互作用的贡献, 适用范围通常限于中低密度区。本文所称的中低密度区指对比密度不超过三分之二的密度范围, 其中对比密度定义为:

$$\rho_r = \rho / \rho_{c,\text{mix}} \quad (29)$$

$$\rho_{c,\text{mix}} = x_1 \rho_{c1} + (1 - x_1) \rho_{c2} \quad (30)$$

式中: ρ_r 为对比密度, 量纲为 1; ρ_{c1} 、 ρ_{c2} 分别为 CO₂、H₂O 纯工质的临界密度, mol·m⁻³; $\rho_{c,\text{mix}}$ 为 CO₂/H₂O 复合工质的拟临界密度, mol·m⁻³。

2 CO₂ 和 H₂O 纯工质的三项截断维里方程

2.1 有效密度和压力

就方程形式而言, VEOS3 没有温度上限。将其用于热力学性质计算时, 最高计算温度通常受理想定压比热容关联式的适用温度上限以及工质在高温下发生分解/电离等过程的特征温度共同约束。考虑到温度高于 2 000 K 时, H₂O 可能出现电离效应^[9], 本节将计算温度上限取为 2 000 K。

SW 方程^[4]与 IAPWS-95 方程^[5]在各自声明的适用范围内计算精度高且模型成熟, 其适用温度上限分别为 1 100 K 与 1 273 K, REFPROP 10.0 声称可将计算范围外推至 2 000 K^[20]。本文以上述多参数状态方程计算值为参考, 对 VEOS3 在纯工质热力学性质计算中的效果进行评估。在给定温度下, 将 VEOS3 与多参数方程计算偏差不超过 1% 的密度定义为有效密度, 其对应压力为有效压力。对 CO₂、H₂O 纯工质, 在由 p v T 性质所确定的有效区域内, 各项热力学性质均可由 VEOS3 精确描述^[8]。

此外, 结合有限温度范围内的计算结果, 可进一步推断 VEOS3 在高温条件下的预测性能, 其原因在于: 本文采用的第二、第三维里系数温度相关式在全温区内均符合所有数学准则, 可合理表征由两分子与三分子相互作用引起的真实气体偏离理想气体的行为。在等密度条件下, 随着温度升高, 分子热运动加剧, 分子动能显著增加, 而平均分子

间距基本恒定, 分子势能在分子内能中的相对占比逐渐降低。由于实际气体对理想气体的偏离主要源于分子间相互作用势能, 当密度一定而温度升高时, 两分子、三分子以及更高阶的多分子相互作用对实际气体性质的影响均逐渐减弱。因此, 在某一固定密度下, 若 VEOS3 在中低温区已满足既定精度要求, 则随着温度升高, 在相同精度准则下其对应的有效密度范围不会减小。

图 4 与图 5 分别展示了 CO₂ 与 H₂O 纯工质的有效压力范围。VEOS3 所确定的有效压力边界随温度升高而单调上升。其中, CO₂ 在较高温度的有效压力边界近似呈线性变化; H₂O 的边界 p - T 曲线斜率随温度升高而增大。由于所采用的维里系数满足热力学一致性约束, 有效压力的递增趋势可延续至最高计算温度。相应地, VEOS3 在高温条件下可覆盖较高压力范围, 能够用于高温高压条件下热力学性质的计算。以 $T=2\ 000\ \text{K}$ 为例, CO₂ 与 H₂O 的有效压力分别为 160 MPa 与 272 MPa。

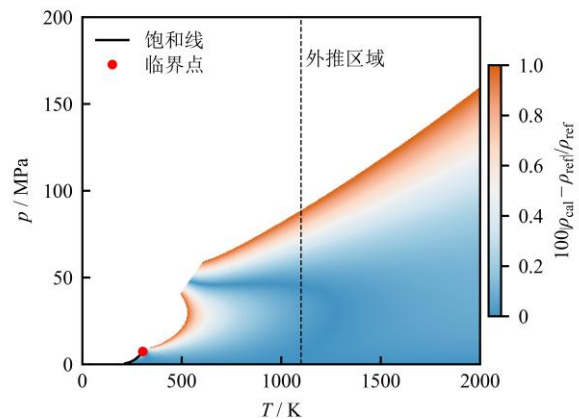


图 4 CO₂ 的 VEOS3 相对 SW 方程密度偏差不超过 1% 的 p - T 有效区域 (仅绘制 $\rho < \rho_c$ 的结果)

Fig.4 CO₂ p - T validity region of the VEOS3 relative to the SW equation with density deviation $\leq 1\%$ (only results with $\rho < \rho_c$ are shown)

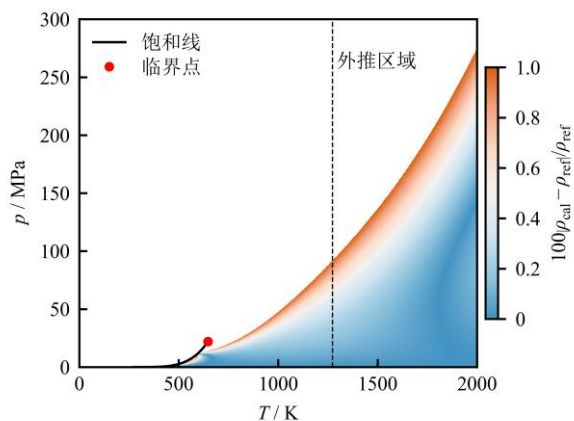


图 5 H₂O 的 VEOS3 相对 IAPWS-95 方程密度偏差不超过 1% 的 p - T 有效区域 (仅绘制 $\rho < \rho_c$ 的结果)

Fig.5 H₂O p - T validity region of the VEOS3 relative to the IAPWS-95 equation with density deviation $\leq 1\%$ (only results with $\rho < \rho_c$ are shown)

图 6 给出了 CO₂、H₂O 纯工质的有效密度随温度变化关系。对 CO₂，在 $T < T_c$ 的亚临界区，有效密度随温度升高而增大，并接近于对应温度下的饱和和气相密度。在 $T_c \sim 1.6T_c$ 的近临界区，有效密度呈现非单调变化，但整体取值不低于 200 kg/m³。当 $T > 1.6T_c$ 时，有效密度随温度升高趋于稳定，其取值超过 2/3 倍临界密度；对 H₂O，当 $T < 0.95T_c$ 时，VEOS3 在饱和气相密度以下的密度范围内能够准确描述热力学性质。在临界温度以上，有效密度随温度升高呈近似线性变化，在 $T=2000$ K 时，有效密度约为 3/4 倍临界密度。

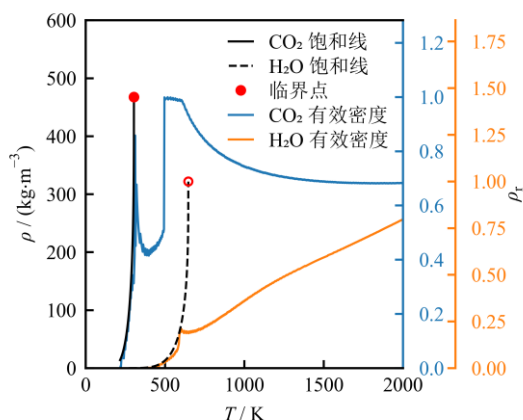


图 6 CO₂、H₂O 纯工质的有效密度随温度变化关系
Fig.6 Variation of effective density with temperature for pure CO₂ and H₂O

VEOS3 在中低密度区表现优越。将计算外推至高温时，其有效密度随温度变化呈近似恒定或线性增长的规律，使得方程在高温区域具备可靠的外推

预测性能。在前期工作^[9]中，我们建立了 CVTSRK 方程。与本文 VEOS3 相比，CVTSRK 的密度偏差等值线在 p - T 平面上分布不规则，其有效范围表现出类似“双峰”特征，即在某两个特定温度附近密度计算偏差显著减小。该现象与 CVTSRK 方程对维里系数的描述精度相关。CVTSRK 方程在远离临界点的低密度区退化为 SRK 方程，而 SRK 方程对第二维里系数的定量计算精度相对有限。图 7 对比了 SRK 方程、SW 方程与 VEOS 对 CO₂ 第二维里系数的计算结果。在所计算的温度范围内 ($T \leq 2000$ K)，SRK 推导得到的第二维里系数与参考多参数方程存在两个交点，使得交点温度附近两者对 pvT 性质的计算结果表现出更高的一致性。

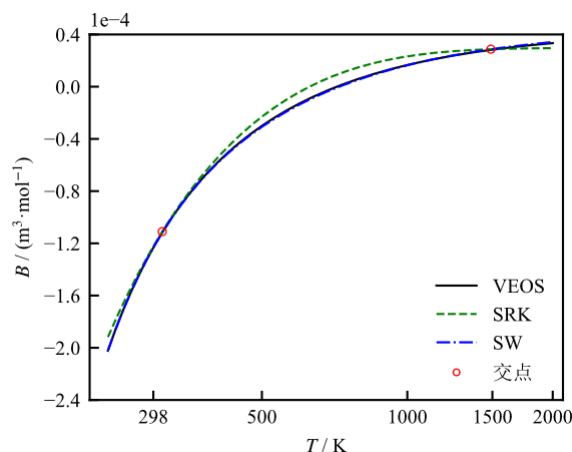


图 7 CO₂ 第二维里系数的计算结果比较：SRK 方程、SW 方程与 VEOS

Fig.7 Comparison of CO₂ second virial coefficient calculated by SRK, SW, and VEOS

2.2 与实验数据的比较

本文在 VEOS3 适用范围内选取 CO₂、H₂O 纯工质 pvT 实验数据^[21-35]，分别采用 VEOS3 与 CVTSRK 方程进行关联，相对偏差分布见图 8 和图 9，数据范围与统计偏差见表 2。在中低密度区，VEOS3 与 CVTSRK 方程均能较好地再现 pvT 实验数据，但 VEOS3 的偏差分布更集中，计算精度更高。对 CO₂，VEOS3 的平均绝对相对偏差 (AARD) 为 0.14%，小于 CVTSRK 的 0.50%；对 H₂O，VEOS3 的 AARD 为 0.30%，优于 CVTSRK 的 1.21%。在高温区间，相较于 CVTSRK，VEOS3 的计算表现更为稳定。

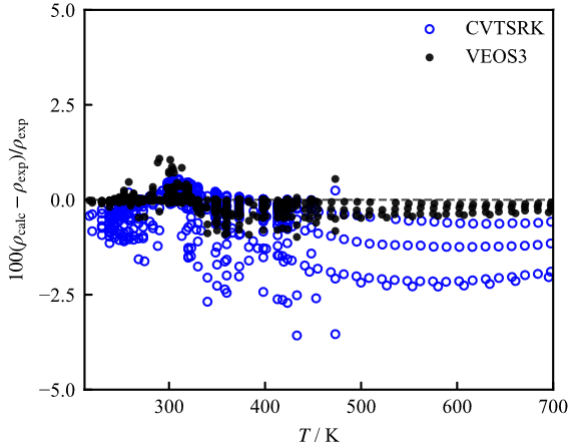


图 8 CO₂ 的 p_vT 实验数据计算相对偏差随温度的分布
Fig.8 Relative deviation distribution versus temperature for CO₂ p_vT experimental data

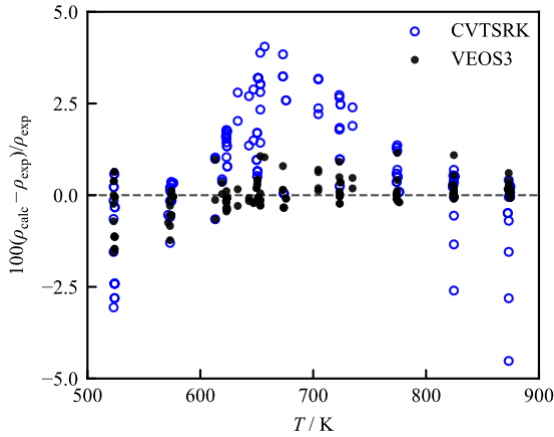


图 9 H₂O 的 p_vT 实验数据计算相对偏差随温度的分布
Fig.9 Relative deviation distribution versus temperature for H₂O p_vT experimental data

表 2 纯工质 p_vT 实验数据范围及计算偏差
Tab.2 p_vT experimental data ranges and calculation deviations for pure fluids

| 工质 | 温度范围 T/K | 压力范围 p/MPa | 密度范围 $\rho/(kg \cdot m^{-3})$ | 数据 点数 | 数据来 源 | AARD(ρ)/% [*] | VEOS3CVTSRK |
|------------------|---------------|-----------------|----------------------------------|----------|----------|-------------------------------|-------------|
| CO ₂ | 217.02~697.81 | 0.03~18.42 | 267~234.34 | 696 | [21-29] | 0.14 | 0.50 |
| H ₂ O | 523.15~874.44 | 0.49~34.49 | 2.05~99.00 | 162 | [30-35] | 0.30 | 1.21 |

$$* AARD(X) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|X_{i,calc} - X_{i,ref}|}{X_{i,ref}} \right) \times 100\%$$

本文进一步在 VEOS3 适用范围内选取纯工质定压比热容与声速的实验数据^[36-45], 对 VEOS3 的计算性能进行检验。图 10、图 11 分别给出了 CO₂、H₂O 的 VEOS3 计算结果相对于实验数据的相对偏差。表 3 汇总了对应实验数据覆盖范围及 AARD。VEOS3 在定压比热容的描述上具有较高精度, CO₂ 与 H₂O 的 AARD 分别为 0.28%与 0.82%。其中 H₂O 的少量数据点相对偏差超过 1%, 这可能与定压比

热容实验数据的不确定度较大有关。此外, VEOS3 计算的声速与实验数据高度吻合, 对 CO₂ 与 H₂O 的 AARD 分别为 0.02%与 0.16%。总体而言, VEOS3 可在其有效范围内实现纯工质热力学性质的高精度计算, 并在高温区保持可靠且稳定的预测性能。

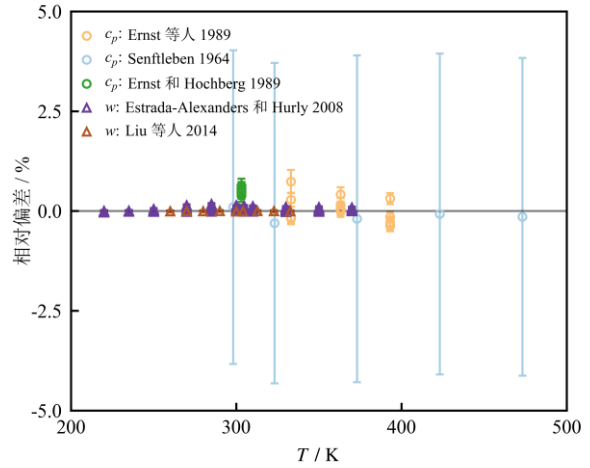


图 10 VEOS3 对 CO₂ 定压比热容与声速的相对计算偏差
Fig.10 Relative deviations of VEOS3 calculations from experimental data for the isobaric heat capacity and speed of sound of CO₂

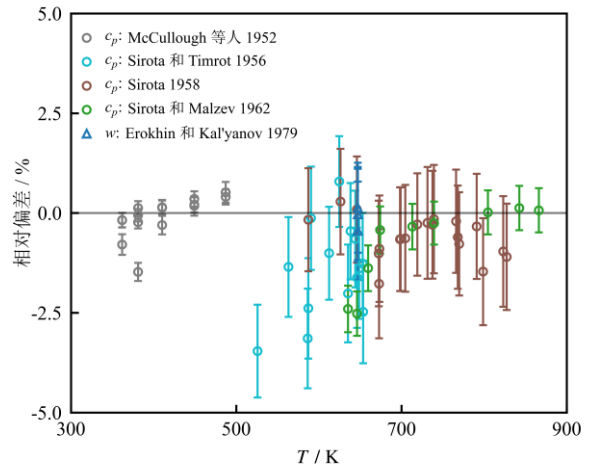


图 11 VEOS3 对 H₂O 定压比热容与声速的相对计算偏差
Fig.11 Relative deviations of VEOS3 calculations from experimental data for the isobaric heat capacity and speed of sound of H₂O

表 3 纯工质定压比热容与声速实验数据范围及计算偏差
Tab.3 Experimental data ranges and calculation deviations for the isobaric heat capacity and speed of sound of pure fluids

| 工质 | 性质 | 温度范围 T/K | 压力范围 p/MPa | 数据 来源 | AARD/% |
|-----------------|-------|---------------|-----------------|----------|--------|
| CO ₂ | c_p | 298.14~473.15 | 0.10~10.00 | [36-38] | 0.28 |
| | w | 220.00~370.00 | 0.20~3.15 | [39,40] | 0.02 |

| | | | | | |
|------------------|-------|---------------|------------|---------|------|
| H ₂ O | c_p | 361.77~866.22 | 0.01~1.47 | [41-44] | 0.82 |
| | w | 647.05 | 1.57~14.51 | [45] | 0.16 |

3 复合工质三项截断维里方程

3.1 有效压力和密度范围

VEOS3 与分子间作用力直接关联, 所有的热力学性质均可推导为维里系数及其温度导数的函数形式。因此, 当维里系数模型能够准确表征分子间相互作用, 且其温度导数能够被严格求取时, VEOS3 的理论基础即可为宏观热力学性质的计算提供可靠保障, 使其在中低密度区表现出稳定的关联及预测性能。本节评估了 VEOS3 对 CO₂/H₂O 复合工质热力学性质的计算效果。参考的多参数状态方程为 EOS-CG-2021 方程^[6], 对应文献声明的适用温度上限为 1 023 K。EOS-CG-2021 的计算采用 Julia 开源工具包 Clapeyron.jl 实现^[46]。

图 12 展示了在 EOS-CG-2021 适用范围内、CO₂ 摩尔分数为 0.8 的条件下, VEOS3 对 CO₂/H₂O 复合工质各热力学性质的有效计算范围, 其中有效范围定义为绝对相对偏差不超过 1% 的区域。内能、焓、熵与定压比热容的有效范围均覆盖 $pvTx$ 性质的有效范围, 声速的有效范围与 $pvTx$ 性质的有效区域

形状相似但有一定收缩。以 $T=1\ 000\ \text{K}$ 为例, $pvTx$ 性质的有效压力上限为 104 MPa, 声速对应的有效压力上限为 74 MPa, 焓对应的有效压力上限为 196 MPa, 内能、熵与定压比热容的有效压力上限均超过 300 MPa。上述特征在其他组分条件下同样成立。考虑到 $pvTx$ 性质是最基础的热力学性质之一, 且在其有效范围内 VEOS3 对主要热力学性质的计算精度整体小于 1%, 本文采用 $pvTx$ 性质的有效范围作为 VEOS3 的参考有效范围。

由于维里方程的混合规则具有明确理论基础, VEOS3 在推广至混合物后仍呈现与纯工质相似的规律性特征: 其有效描述压力上限随温度升高呈上升趋势, 对应的有效密度边界在高温区随温度升高近似保持恒定或增大。基于 VEOS3 严格的理论推导, 上述规律性计算趋势可稳定延伸至更高温度范围。因此, 在向实验数据稀缺且缺乏成熟计算模型的更高温度区进行外推时, VEOS3 能够保证预测结果的可靠性与高精度。本文进一步将计算温度范围扩展至 2 000 K, 并对 VEOS3 预测精度进行评估。图 13 展示了不同组分下 VEOS3 对 CO₂/H₂O 复合工质 $pvTx$ 性质的计算精度预估结果。

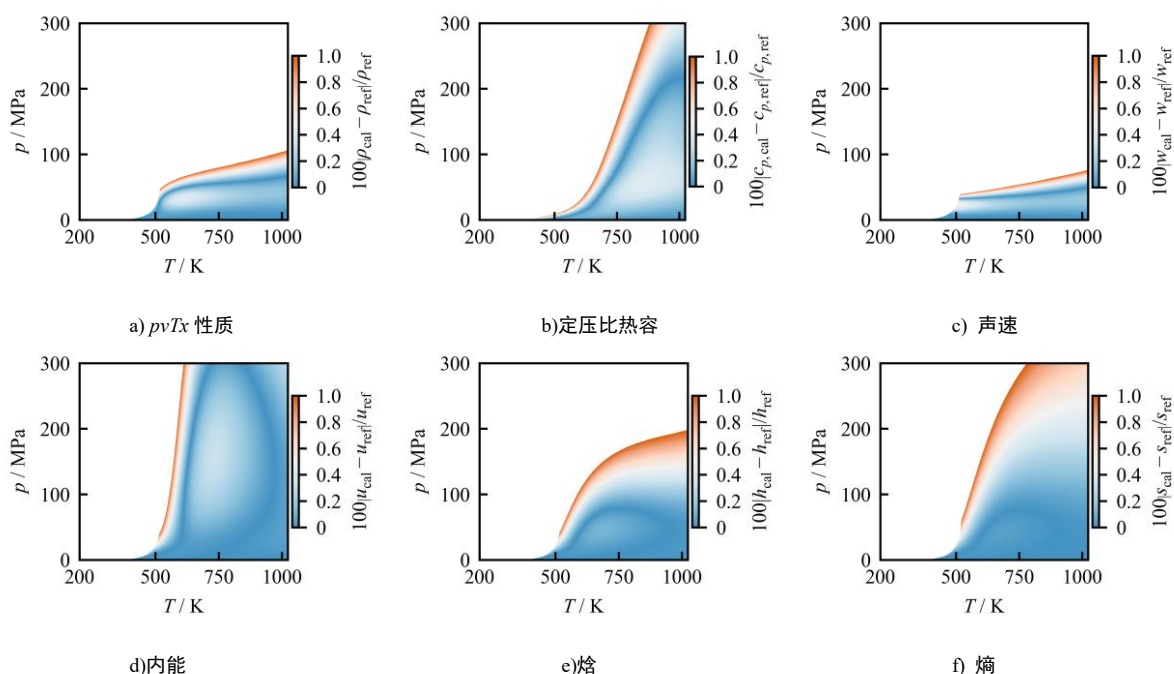


图 12 CO₂/H₂O 复合工质的 VEOS3 相对 EOS-CG-2021 方程热力学性质计算偏差不超过 1% 的 p - T 有效区域 ($x=0.8$)
 Fig.12 Valid p - T region for thermophysical property predictions of the CO₂/H₂O mixture, where the relative deviation of VEOS3 from the EOS-CG-2021 equation does not exceed 1% ($x=0.80$)

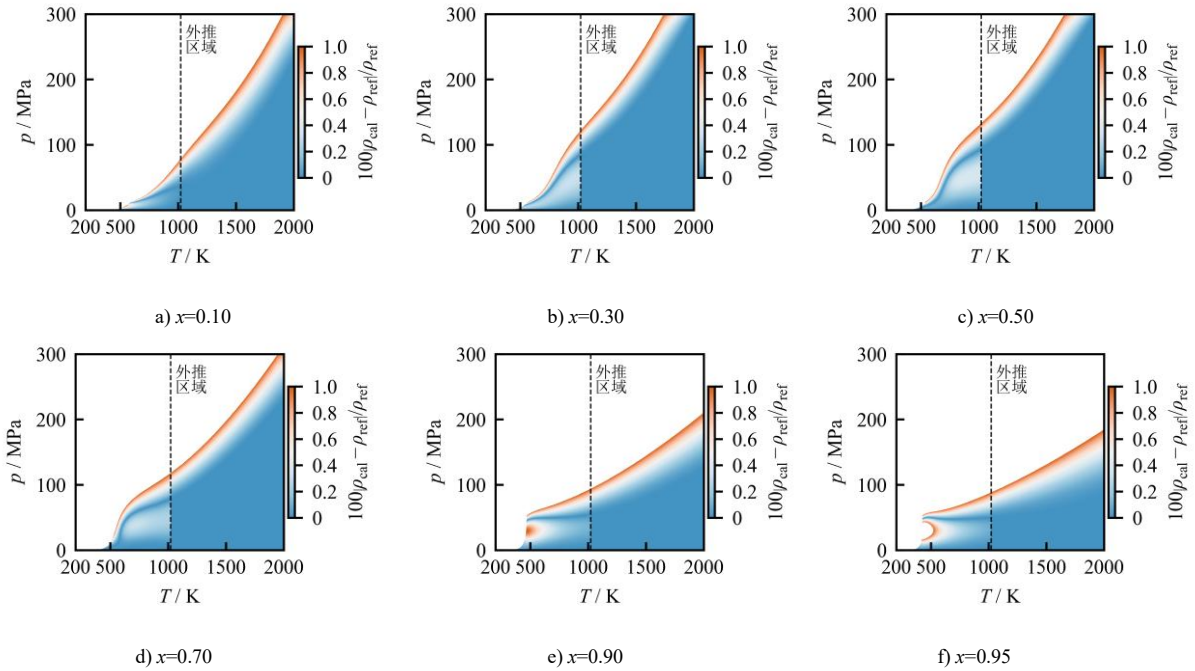


图 13 不同组分下 VEOS3 对 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 复合工质 $pVTx$ 性质的计算精度预估分布

Fig.13 Distribution of the estimated calculation accuracy of VEOS3 for the $pVTx$ properties of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ mixtures at different compositions

图 14 进一步给出了计算精度在 1% 以内时所对应的有效密度范围。在亚临界区, $2/3$ 倍拟临界密度对应的部分状态点可能落入两相区, 而 VEOS3 不适用于液相的计算, 在此区域, 1% 的有效密度范围与中低密度区并不完全重合。但在超临界区, VEOS3 对 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 复合工质的最大有效对比密度总体高于 $2/3$ 。在高温区间, 高 CO_2 组分条件下最大有效密度近似常数, 中低 CO_2 组分条件下最大有效密度随温度升高而增加, 使得 VEOS3 的有效预测区域随温度升高进一步拓宽。

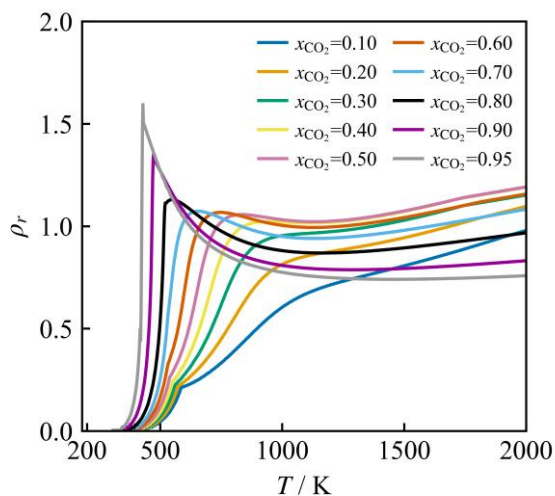


图 14 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 复合工质的有效密度随温度变化关系

Fig.14 Variation of effective density with temperature for the CO_2 and H_2O mixture

我们注意到, 在 EOS-CG-2021 的适用范围内, 当温度一定时, 密度绝对相对偏差随压力升高呈现先增大、后减小、再增大的变化趋势。这一现象与 VEOS3 和 EOS-CG-2021 对维里系数的表征精度存在差异有关。EOS-CG-2021 在模型建立过程中未直接引入维里系数数据, 而其基于的纯工质 IPAWS95 方程在维里系数的定量描述上已存在问题^[7-8], 该方程虽无法精确描述维里系数, 但可通过不同阶维里项之间的相互补偿维持宏观热力学性质的高计算精度。本文以 $x=0.5$ 为例, 绘制了 $(Z-1)/\rho-\rho$ 关系图以进一步解释偏差的非单调性变化, 见图 15。图 15 中等温线的纵轴截距等于第二维里系数, 零密度处等温线的斜率为第三维里系数, 第四维里系数由等温线的曲率给出。在第四维里系数的补偿作用下, VEOS3 的线性等温线与 EOS-CG-2021 的曲线形成一个交点, 交点附近两方程的计算结果高度一致, 对应的密度计算偏差显著减小。在上述对两方程一致性的讨论中, 所关注的偏差水平已达到与常见实验不确定度相当甚至更严格的量级。在以 1% 作为有效范围判据时, VEOS3 与参考多参数方程保持着良好一致性, 同时相较于多参数方程, VEOS3 适用于更宽温度区间的外推预测。

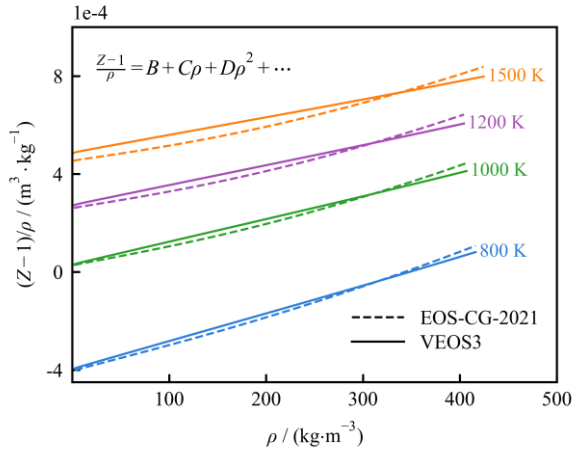


图 15 VEOS3 与 EOS-CG-2021 的 $(Z-1)/\rho$ - ρ 关系图 ($x=0.5$)
Fig.15 Comparison of VEOS3 and EOS-CG-2021 in $(Z-1)/\rho$ - ρ isotherms at $x=0.5$

3.2 与实验数据的比较

对 CO₂/H₂O 复合工质, 现有公开文献中气相及超临界相的内能、焓、熵、定压比热容与声速实验数据极为缺乏。基于此, 本文在 VEOS3 适用范围内选取 CO₂/H₂O 复合工质 $p\nu T_x$ 实验数据 [47-51], 用于检验 VEOS3 的计算性能, 并与 CVTSRK 方程的计算结果进行对比。图 16 给出了 2 种方程对所选 $p\nu T_x$ 实验数据进行关联计算时的密度相对偏差分布。表 4 汇总了所用实验数据来源、范围与计算偏差。其中 VEOS3 的 AARD 为 0.43%, 低于 CVTSRK

的 1.48%。VEOS3 在全组分、宽温区内表现出稳定的计算性能, 对各套实验数据的 AARD 均小于 1%, 全数据集的最大相对偏差为 1.46%, 在高温区间, 其偏差仍维持在较低水平。此外, 在 S-CO₂ 半闭式循环所关注的高 CO₂ 组分区域, 两种方程的计算结果均与实验数据吻合良好。但 CVTSRK 在低 CO₂ 组分下的偏差略有增大, 主要由于其二元交互作用系数的拟合基于高 CO₂ 组分数据。相较之下, VEOS3 不依赖通过特定组分数据回归得到的经验性交互作用系数。

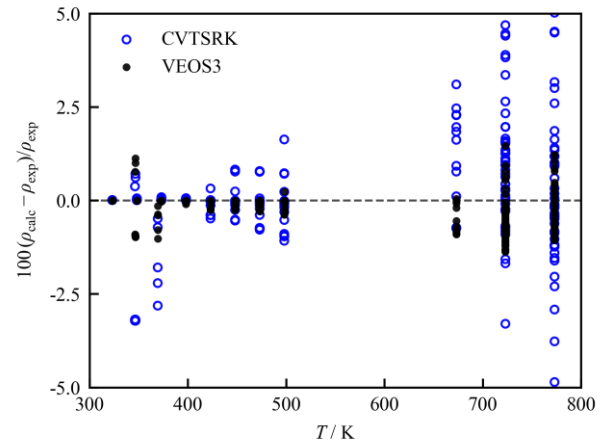


图 16 CO₂/H₂O 复合工质密度计算值与实验数据相对偏差
Fig.16 Relative deviations of calculated density from experimental data for the CO₂/H₂O mixture

表 4 CO₂/H₂O 复合工质 $p\nu T_x$ 实验数据范围及计算偏差
Tab.4 $p\nu T_x$ experimental data ranges and calculation deviations for the CO₂/H₂O mixture

| 作者 | 温度范围 T/K | 压力范围 p/MPa | 组分范围 $x_1(\text{CO}_2)$ | 密度范围 $\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ | 数据点 数 | AARD(ρ)/% | |
|---------------------------------|---------------|-----------------|----------------------------|------------------------------------------------|----------|------------------|-------|
| | | | | | | CVTSRK | VEOS3 |
| Deering 等人 ^[47] | 346.72~369.41 | 7.45~10.68 | 0.997 11~0.997 66 | 131.89~240.20 | 14 | 2.06 | 0.81 |
| Greenwood 等人 ^[48] | 723.09~773.07 | 15.00~50.00 | 0.10~0.90 | 100.54~320.21 | 106 | 2.53 | 0.68 |
| Patel 等人 ^[49] | 423.11~498.11 | 8.00~10.00 | 0.90~0.98 | 100.77~127.30 | 13 | 0.63 | 0.23 |
| Patel 和 Eubank ^[50] | 323.15~498.15 | 0.09~10.24 | 0.75~0.98 | 1.450 4~111.13 | 83 | 0.16 | 0.07 |
| Seitz 和 Blencoe ^[51] | 673.15 | 14.94~29.94 | 0.60~0.90 | 94.170~220.66 | 12 | 1.57 | 0.54 |
| 合计 | 308.15~773.07 | 0.09~30.00 | 0.60~1.00 | 1.450 4~320.21 | 228 | 1.48 | 0.43 |

为便于工程应用, 表 5 汇总了 CO₂/H₂O 复合工质三种计算模型的适用范围与性能评价。

表 5 CO₂/H₂O 复合工质模型适用范围与性能评估
Tab.5 Applicability range and performance evaluation of CO₂/H₂O mixture models

| 模型 | 理论基础 | 温度范围 T/K | 压力范围 p/MPa | 组分范围 | 关联精度* | 外推 预测 性能* | 高密度计算 适用性* |
|-------------|------|---------------|-----------------|-----------|-------|-----------------|---------------|
| EOS-CG-2021 | 纯经验 | 278~1 023 | 0.0~600.0 | 0.00~0.99 | ✓ | × | ✓ |

| | | | | | | | |
|--------|-----|-----------|--------------------------------|-----------|---|---|---|
| CVTSRK | 半理论 | 298~2 000 | 0~30 | 0.75~1.00 | ○ | ○ | ○ |
| VEOS3 | 纯理论 | 298~2 000 | 0~300 ($\rho_r \leq 2/3$) | 0.00~1.00 | ✓ | ✓ | × |

* ✓=优异; ○=良好; ×=一般

4 结论

本文构建了适用于宽温区内 CO₂、H₂O 纯工质及其复合工质的三项截断维里方程,系统评估了模型对 $pvT(x)$ 性质、定压比热容、声速、内能、焓与熵等热力学性质的预测性能,并结合实验数据对模型的计算效果进行检验,主要结论如下:

1) VEOS3 可用于高温条件下热力学性质的可靠外推预测。定义 VEOS3 计算精度在 1% 以内的区域为有效区域,对 CO₂、H₂O 纯工质及其复合工质,VEOS3 的有效密度上限随温度升高呈近似恒定或线性增长的规律。基于 VEOS3 严格的理论基础,该规律可延伸至极高温 ($T > 2\,000\text{ K}$),保证了模型在高温区域的外推稳定性,并使其在高温下可覆盖更高压力范围。

2) VEOS3 在中低密度区表现出优越的计算性能,与实验数据吻合良好。将中低密度区统一界定为对比密度满足 $\rho_r \leq 2/3$ 的区域。对 CO₂ 与 H₂O 纯工质,VEOS3 在密度、定压比热容与声速上的 AARD 分别为 0.14%/0.30%、0.28%/0.82% 和 0.02%/0.16%;在 CO₂/H₂O 复合工质计算中,密度 AARD 为 0.43%。

3) 面向 S-CO₂ 半闭式循环,VEOS3 可用于 CO₂/H₂O 复合工质中低密度区热力学性质高精度计算及预测,能够覆盖循环涉及的工况区间 ($T = 298 \sim 2\,000\text{ K}$ 、 $p = 0 \sim 30\text{ MPa}$ 、 $x_{\text{CO}_2} = 0.75 \sim 1$)。此外,VEOS3 在更宽温压区间及全组分范围内建立与验证,可应用于其他涉及该复合工质热力学性质计算的工程场景。本文提出的建模方法也可扩展至含 O₂ 等杂质的多组元混合工质。需要指出的是,VEOS3 不适用于压缩过程对应的高密度工况,也无法用于冷凝分离过程的相平衡计算。

【参考文献】

[1] 中国政府网.碳达峰碳中和的中国行动[EB/OL]. (2025-11-08)[2025-12-28]. https://www.gov.cn/zhengce/202511/content_7047492.htm
China Government Website. Carbon Peaking and Carbon Neutrality China's Plans and Solutions[EB/OL]. (2025-11-08)[2025-12-28]. https://www.gov.cn/zhengce/202511/content_7047492.htm

[2] MANCUSO L, FERRARI N, CHIESA P, et al. Oxy-combustion turbine power plants[R]. IEAGHG, 2015: 1.

[3] 乔加飞,李卓,廖海燕,等.超临界二氧化碳循环混合工质热力学性质研究进展[J].热力发电,2022,51(9):1-10.
QIAO Jafei, LI Zhuo, LIAO Haiyan et al. Research progress on thermodynamic properties of supercritical carbon dioxide mixture [J]. Thermal Power Generation, 2022,51(9):1-10.

[4] 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]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1996, 25(6): 1509-1596.

[5] WAGNER W, PRUß A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2002, 31(2): 387-535.

[6] NEUMANN T, HERRIG S, BELL I H, et al. EOS-CG-2021: a mixture model for the calculation of thermodynamic properties of CCS mixtures[J]. International Journal of Thermophysics, 2023, 44: 178.

[7] HARVEY A H. Anomaly in the Virial Expansion of IAPWS-95 at Low Temperatures[J]. International Journal of Thermophysics, 2019, 40(11): 98.

[8] XU L, LI Z, YANG Z, et al. Empirical correlations for the third virial coefficients of nonpolar, polar and quantum fluids in a wide temperature range[J]. Fluid Phase Equilibria, 2022, 559: 113477.

[9] 王瑞琦,汪尔奇,卿康,等.利用跨接比容平移SRK方程计算CO₂/H₂O复合工质 $pvT(x)$ 性质的研究[J/OL].热力发电,1-11[2026-01-14].<https://doi.org/10.19666/j.rlfld.202511058>.
WANG Ruiqi, WANG Erqi, QING Kang et al. Research on the $pvT(x)$ property calculations for the CO₂/H₂O mixture using the crossover volume-translation SRK equation of state[J/OL]. Thermal Power Generation, 1-11[2026-01-14].<https://doi.org/10.19666/j.rlfld.202511058>.

[10] XU L, DUAN Y Y, LIU H T, et al. Empirical correlations for second virial coefficients of nonpolar and polar fluids covering a wide temperature range[J]. Fluid Phase Equilibria, 2021, 539: 113032.

[11] VOGEL E, JÄGER B, HELLMANN R, BICH E. A b initio pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties for the dilute argon gas. II. Thermophysical properties for low-density argon[J]. Molecular Physics, 2010, 108(24): 3335-3352.

[12] JÄGER B, HELLMANN R, BICH E, VOGEL E. A b initio virial equation of state for argon using a new nonadditive three-body potential[J]. The Journal of Chemical Physics, 2011, 135(8): 084308.

[13] CENCEK W, PRZYBYTEK M, KOMASA J, et al. Effects of adiabatic, relativistic, and quantum electrodynamics interactions on the pair potential and thermophysical properties of helium[J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(22): 224303.

[14] XU L, LIU H T, YANG Z, et al. Empirical correlations for second virial coefficients of associated and quantum fluids covering a wide temperature range[J]. Fluid Phase Equilibria, 2021, 547:113133.

- [15] WHEATLEY R J, HARVEY A H. Intermolecular potential energy surface and second virial coefficients for the water-CO₂ dimer[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(13): 134309.
- [16] SCHULTZ A J, KOFKE D A, HARVEY A H. Molecular-based virial coefficients of CO₂-H₂O mixtures[J]. *AIChE Journal*, 2015, 61(9): 3029-3037.
- [17] WEber L A. Predicting the virial coefficients and thermodynamic properties of a multicomponent mixture with application to the ternary mixture of CH₂F₂+CF₃CHF₂+CF₃CH₂F[J]. *International Journal of Thermophysics*, 1997, 18(1): 161-172.
- [18] SAUL A, WAGNER W. A fundamental equation for water covering the range from the melting line to 1273 K at pressures up to 25 000 MPa[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1989, 18(4): 1537-1564.
- [19] HARVEY A H, HRUBÝ J, MEIER K. Improved and always improving: reference formulations for thermophysical properties of water[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2023, 52(1): 011501
- [20] LEMMON E W, BELL I H, HUBER M, et al. NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, version 10.0[DB]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2018.
- [21] MICHELS A, MICHELS C. Isotherms of carbon dioxide between 0 and 150 deg and pressures from 16 to 250 atmospheres (Amagat densities 18-206)[J]. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 1935, 153: 201-214.
- [22] KIRILLIN V A, ULYBIN S A, ZHERDEV E P. Carbon dioxide density on the 35, 30, 20 and 10 isotherms and at pressures up to 500 bars[J]. *Teploenergetika*, 1969, 16: 92-93.
- [23] KIRILLIN V A, ULYBIN S A, ZHERDEV E P. Experimental investigation of carbon dioxide density at temperatures from -50 °C to +200 °C and pressures to 500 bar[C]//*Proceedings of the 1st International Conference on Calorimetry and Thermodynamics*. Warsaw, 1969, 1: 641-647.
- [24] VUKALOVICH M P, TIMOSHENKO N I, KOBELEV V P. Experimental study of carbon dioxide density at temperatures below 0 °C[J]. *Teploenergetika*, 1970, 17: 59-60.
- [25] ESPER G J. Direkte und indirekte p-v-T-Messungen an Fluiden[R]. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1987. *Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 148*.
- [26] HOLSTE J C, HALL K R, EUBANK P T, et al. Experimental (p, V_m, T) for pure CO₂ between 220 and 450 K[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1987, 19: 1233-1250.
- [27] GILGEN R, KLEINRAHM R, WAGNER W. Supplementary measurements of the (pressure, density, temperature) relation of carbon dioxide in the homogeneous region at temperatures from 220 K to 360 K and pressures up to 13 MPa[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1992, 24: 1243-1250.
- [28] FENGHOUR A, WAKEHAM W A, WATSON J T R. Amount-of-substance density of CO₂ at temperatures from 329 K to 698 K and pressures up to 34 MPa[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1995, 27: 219-223.
- [29] QING K, XU L, WANG E, et al. Accurate density measurements of CO₂ at the vicinity of the critical point by a single-sinker densimeter[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2025, 208: 107512.
- [30] ABDULAGATOV I M, BAZAEV A R, BASANOV R K, et al. Measurements of the (p, ρ, T) properties and virial coefficients of pure water, methane, n-hexane, n-octane, benzene, and of their aqueous mixtures in the supercritical region[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1996, 28: 1037-1057.
- [31] BAZAEV A R, ABDULAGATOV I M, MAGEE J W, et al. PVT measurements for toluene in the near critical and supercritical regions[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2001, 46: 1089-1094.
- [32] ALEKSANDROV A A, LARKIN D K. Density of water at near-critical T and P up to 1000 bar[J]. *Teploenergetika*, 1974, 21: 80-81.
- [33] KIRILLIN V A, RUMYANTSEV L I. Experimental determination of the specific volume of steam from 92 to 524 absolute atmospheres and from 430 to 600 °C[J]. *Elektricheskie Stantsii*, 1950, 21(12): 8-14.
- [34] KIRILLIN V A, RUMYANTSEV L I. Specific volumes of water and water vapor in the critical region[J]. *Elektricheskie Stantsii*, 1951, 22(11): 6-10.
- [35] NAGASHIMA A, TANISHITA I, MURAI Y. Measurement of pressure effect on viscosity of steam[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1974, 19: 212-213.
- [36] SENFTLEBEN H. New values of thermal conductivity and specific heat at different temperatures for a series of gases[J]. *Zeitschrift für Angewandte Physik*, 1964, 17(2): 86-87.
- [37] ERNST G, HOCHBERG U E. Flow-calorimetric results for the specific heat capacity c_p of carbon dioxide, of ethane, and of (0.5CO₂ + 0.5C₂H₆) at high pressures[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1989, 21(4): 407-414.
- [38] ERNST G, MAURER G, WIEDERUH E. Flow calorimeter for the accurate determination of the isobaric heat capacity at high pressures; results for carbon dioxide[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1989, 21(1): 53-65.
- [39] ESTRADA-ALEXANDERS A F, HURLY J J. Kinematic viscosity and speed of sound in gaseous CO, CO₂, SiF₄, SF₆, C₄F₈, and NH₃ from 220 K to 375 K and pressures up to 3.4 MPa[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40(2): 193-202.
- [40] LIU Q, FENG X, AN B, et al. Speed of sound measurements using a cylindrical resonator for gaseous carbon dioxide and propene[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2014, 59(9): 2788-2798.
- [41] MCCULLOUGH J P, PENNINGTON R E, WADDINGTON G. A calorimetric determination of the vapor heat capacity and gas imperfection of water[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, 74(17): 4439-4442.
- [42] SIROTA A M, TIMROT D L. Experimental study of the heat capacity of water steam in the subcritical region[J]. *Teploenergetika*, 1956, 3(7): 16-23.
- [43] SIROTA A M. Heat capacity and enthalpy of water steam at subcritical pressures[J]. *Teploenergetika*, 1958, 5(7): 10-13.
- [44] SIROTA A M, MAL'TSEV B K. Experimental investigation of the heat capacity of steam[J]. *Teploenergetika*, 1962, 9(7): 70-73.
- [45] EROKHIN N F, KAL'YANOV B I. Experimental study of the speed of sound of water in the critical region[J]. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, 1979, 17(2): 290-298.
- [46] RIEDEMANN A, WALKER P, YEW P, et al. Clapeyron-Thermo/Clapeyron.jl:v0.6.19[EB/OL]. Zenodo, (2025-

- 11-15)[2025-12-29]. <https://zenodo.org/records/17614896>.
- [47] DEERING C E, CAIRNS E C, MCISAAC J D, et al. The partial molar volumes for water dissolved in high-pressure carbon dioxide from $T=(318.28$ to $369.40)$ K and pressures to $p=35$ MPa[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 93: 337-346.
- [48] GREENWOOD H J. The compressibility of gaseous mixtures of carbon dioxide and water between 0 and 500 bars pressure and 450 and 800 °C[J]. *American Journal of Science*, 1969, 267A: 191-208.
- [49] PATEL M R, HOLSTE J C, HALL K R, et al. Thermophysical properties of gaseous carbon dioxide-water mixtures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1987, 36: 279-299.
- [50] PATEL M R, EUBANK P T. Experimental densities and derived thermodynamic properties for carbon dioxide-water mixtures[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1988, 33: 185-188.
- [51] SEITZ J C, BLENCOE J G. The CO₂-H₂O system. I. Experimental determination of volumetric properties at 400 °C, 10–100 MPa[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63: 1559-1569.

(责任编辑 李园)