

ПОСТРОЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ОКТАФТОРЦИКЛОБУТАНА В ОБЛАСТИ ПЕРЕГРЕТОГО ПАРА И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

К.И. КУЗНЕЦОВ, А.А. СУХИХ, В.Ф. УТЕНКОВ, С.В. СКОРОДУМОВ,
П.П. ГРАНЧЕНКО

Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Получены новые экспериментальные данные о плотности октафторциклобутана в диапазоне температур 300 – 450°C и давлений до 10,2 МПа. Погрешность опытных данных оценена не ниже 0,2 %. Зафиксировано начало процесса полимеризации исследуемого вещества при температуре 470 °C и давлении 10 МПа. На основе собственных и литературных данных разработано уравнение состояния вириального типа, которое является базовым в компьютерной программе расчета термодинамических свойств в области перегретого пара и сверхкритических параметров. Результаты расчетов представлены в виде таблиц.

Ключевые слова: экспериментальные данные о плотности, фтор-углероды, октафторциклобутан, уравнения состояния вириального типа, среднеквадратическая погрешность.

Впервые высокая термодинамическая эффективность применения низкокипящих веществ синтетического происхождения, а именно фторуглеродов (октафторпропана C_3F_8 , октафторциклобутана C_4F_8 , декафторбутана C_4F_{10}) в качестве рабочих тел энергетических установок была показана в работах Гохштейна Д.П. [1]. Однако достоверные данные о теплофизических свойствах фторуглеродов в диапазоне повышенных температур до недавних пор отсутствовали. Открытым оставался и вопрос о пределах их термической стабильности.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований термической поверхности фторуглеродов в диапазоне параметров работы энергетических установок. В качестве объекта измерения плотности был выбран октафторциклобутан (фреон RC318, C_4F_8) (табл. 1), который широко представлен на рынке хладагентов и пропеллентов синтетического производства. Установка и методика измерений плотности подробно изложены в нашей работе [2]. На базе собственных и литературных данных [3, 4] было разработано уравнение состояния вириального типа для расчета термодинамических свойств в области перегретого пара и сверхкритических параметров.

Таблица 1

Основные свойства октафторциклобутана

Молярная масса, кг/кмоль	Температура нормального кипения, °C	Критическая температура, °C	Критическое давление, МПа	Критическая плотность, кг/м ³
200,03	-5,97	115,23	2,7775	619,97

Исследование плотности проводилось методом пьезометра постоянного объема на четырех изотермах: 300, 350, 400, 450°C [2]. Дальнейшее повышение температуры оказалось невозможным, так как при 470°C началась полимеризация октафторциклобутана.

Погрешность полученных экспериментальных данных с учетом погрешностей отнесения оценивается авторами не ниже 0,2%. Новые данные, полученные в результате измерений плотности методом постоянного объема, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные о плотности C_4F_8

t °C	T К	p бар	ρ кг/м ³	t °C	T К	p бар	ρ кг/м ³
298,70	571,85	20,51	91,492	403,64	676,79	20,60	75,214
299,62	572,77	41,42	193,65	403,50	676,65	30,87	113,06
304,40	577,55	56,46	267,51	403,35	676,50	40,67	149,27
304,47	577,62	71,21	339,70	405,40	678,55	55,61	203,40
304,43	577,58	81,66	388,67	405,02	678,17	70,67	257,99
304,34	577,49	101,88	483,35	405,02	678,17	81,11	295,04
349,55	622,7	9,68	38,213	404,64	677,79	89,56	323,77
349,52	622,67	20,84	83,058	449,81	722,96	9,60	35,897
349,51	622,66	30,55	123,28	449,77	722,92	20,48	69,280
349,48	622,63	40,51	165,26	449,62	722,77	30,21	102,19
349,48	622,63	50,16	206,33	449,54	722,69	40,78	137,88
349,46	622,61	64,94	269,34	449,54	722,69	51,16	172,65
349,44	622,59	75,12	312,21	449,48	722,63	63,84	214,64
349,46	622,61	88,53	367,23	449,38	722,53	75,88	253,60
349,47	622,62	101,14	416,88	449,31	722,46	90,50	299,59
403,74	676,89	5,73	20,885	449,22	722,37	98,23	322,97
403,64	676,79	10,60	38,636				

Уравнение состояния, описывающее данные о плотности и являющееся базовым в компьютерной программе расчета термодинамических свойств, разрабатывалось в виде безразмерного полинома вириального типа:

$$z = 1 + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^4 b_{ij} \omega^i \tau^{-j}, \quad (1)$$

где $z = pv / RT$; $\omega = \rho/\rho_{кр}$ – приведенная плотность; $\tau = T/T_{кр}$ – приведенная температура. Задача определения констант (b_{ij}) уравнения состояния по экспериментальным термическим данным сводится к применению обобщенного метода наименьших квадратов. С математической точки зрения задача состоит в минимизации квадратичного функционала, который имеет вид

$$s = \sum_{k=1}^n w_k (z_k - 1 - \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{s_i} b_{ij} \omega_k^i \tau_k^{-j})^2, \quad (2)$$

где w_k – весовая функция; n – число опытных точек.

Введение весов опытных данных существенно влияет на точность аппроксимации. Поскольку для расчета весов опытных значений сжимаемости z

необходимы производные $(\partial z/\partial p)_T$ и $(\partial z/\partial T)_p$, определяемые из уравнения состояния, процедура его разработки распадается на три этапа.

При построении уравнения состояния октафторциклобутана на первом шаге веса всех опытных точек принимались равными $WF(K)=1,0$. При этом условии рассчитывались производные $(\partial z/\partial p)_T$ и $(\partial z/\partial T)_p$, W , а также отклонения $\delta p, \%$ и $\delta Z, \%$, для каждой экспериментальной точки. Степени уравнения (1) по плотности и температуре варьировались от 4 до 7. Из полученных уравнений в качестве начального приближения было выбрано уравнение с матрицей индексов суммирования 4 4 4 4 со средней квадратической погрешностью аппроксимации плотности $sk = 2,70 \%$.

На втором шаге построения уравнения состояния октафторциклобутана в массив исходных данных, кроме p, ρ, T , закладывались веса каждой точки, определенные на первом шаге. Изменяя степени по плотности и температуре, получали уравнения с разными среднеквадратическими отклонениями экспериментальных плотностей от расчетных. Наиболее оптимальным вариантом уравнения состояния, с точки зрения минимального среднеквадратического отклонения по плотности и числа коэффициентов, получилось уравнение с матрицей индексов суммирования 4 4 4 4 и среднеквадратическим отклонением $sk=0,294 \%$ (увеличение числа коэффициентов уравнения не дали существенного понижения среднеквадратического отклонения). Коэффициенты полученного уравнения состояния приведены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты уравнения состояния

b_{10}	-7,69669831	b_{30}	-304,937173
b_{11}	33,0182978	b_{31}	1306,42777
b_{12}	-51,7211473	b_{32}	-1999,82144
b_{13}	33,4953753	b_{33}	1271,67898
b_{14}	-8,30305853	b_{34}	-273,812605
b_{20}	101,064106	b_{40}	180,464807
b_{21}	-436,921734	b_{41}	-579,678743
b_{22}	692,197569	b_{42}	404,515384
b_{23}	-473,855094	b_{43}	273,464953
b_{24}	117,983899	b_{44}	-277,176155

Для расчета калорических свойств были использованы идеально-газовые функции октафторциклобутана C_p^0, h^0, S^0 , согласно литературным данным [5], представленным таблицами. Табличные данные были аппроксимированы уравнениями, приведенными к единому виду:

$$f(t) = \sum_{j=0}^{j=4} \frac{a_j}{\tau^j}. \quad (3)$$

Коэффициенты уравнения представлены в табл. 4.

Таблица 4

Коэффициенты уравнений идеально-газовых функций

Октафторциклобутан (C ₄ F ₈)		
h^0 , кДж/кг	s^0 , кДж/(кг·К)	c_p^0 , кДж/(кг·К)
a_j	a_j	a_j
2870,38	4,5842	1,3592
-28351,4	-26,0442	0,953117

продолжение таблицы 4

129252	95,8977	-24,6205
-276795,5	-153,225	72,6574
227279	140,373	-68,601

По разработанному уравнению состояния были рассчитаны таблицы термодинамических свойств C_4F_8 в области параметров, необходимых для расчета циклов энергетических установок, которые представлены в табл. 5.

Таблица 5

Термодинамические свойства октафторциклобутана

$t, ^\circ C$	$p, \text{МПа}$	$\rho, \text{м}^3/\text{кг}$	Z	$h, \text{кДж/кг}$	$s, \text{кДж/(кг} \cdot \text{К)}$	$w, \text{м/с}$
20,00	0,02	1,652	0,9935	629,4	1,553	112,6
20,00	0,05	4,171	0,9835	629,0	1,514	111,3
20,00	0,26	23,38	0,9128	626,0	1,4383	104,4
50,00	0,02	1,496	0,9954	655,9	1,633	118,4
50,00	0,05	3,766	0,9884	655,5	1,594	117,5
50,00	0,50	42,87	0,8683	649,9	1,485	102,8
50,00	0,70	64,84	0,8037	646,8	1,464	94,5
100,00	0,02	1,293	0,9972	700,0	1,757	127,2
100,00	0,05	3,246	0,993	699,7	1,718	126,7
100,00	0,50	34,82	0,9256	695,9	1,615	118,4
100,00	0,70	50,53	0,893	694,1	1,597	114,2
100,00	1,00	76,73	0,8401	691,0	1,576	107,1
100,00	1,50	131,37	0,7361	684,8	1,546	92,2
150,00	0,02	1,139	0,9982	744,4	1,872	135,4
150,00	0,05	2,855	0,9956	744,2	1,834	135,1
150,00	0,50	29,77	0,9548	741,4	1,733	129,7
150,00	0,70	42,51	0,936	740,2	1,717	127,2
150,00	1,00	62,70	0,9067	738,1	1,698	123,2
150,00	1,50	99,81	0,8544	734,5	1,675	115,8
150,00	2,00	142,58	0,7974	730,5	1,655	107,9
150,00	2,50	192,03	0,7401	726,2	1,638	101,7
150,00	5,00	368,5	0,7713	716,2	1,594	166,5
200,00	0,02	1,018	0,9989	792,1	1,981	143,1
200,00	0,05	2,549	0,9972	792,0	1,943	142,8
200,00	0,50	26,17	0,9713	789,9	1,844	139,1
200,00	0,70	37,09	0,9596	789,0	1,828	137,5
200,00	1,00	53,99	0,9416	787,6	1,811	134,9
200,00	3,00	187,60	0,813	777,0	1,748	118,0
200,00	4,00	263,91	0,7706	772,2	1,728	121,0
200,00	5,00	326,61	0,7783	770,1	1,717	139,7
200,00	7,00	403,95	0,881	771,8	1,709	187,2
200,00	10,00	468,2	1,0859	779,0	1,710	246,8
250,00	0,02	0,9200	0,9992	843,8	2,085	150,3
250,00	0,05	2,303	0,9981	843,7	2,047	150,2
250,00	0,50	23,44	0,9809	842,3	1,949	147,4
250,00	0,70	33,07	0,9732	841,6	1,934	146,3

Продолжение таблицы 5

250,00	1,00	47,82	0,9615	840,6	1,918	144,5
250,00	3,00	156,26	0,8828	833,0	1,861	133,7
250,00	4,00	216,92	0,8479	829,0	1,843	130,9
250,00	5,00	278,7	0,8248	825,5	1,828	132,6
250,00	7,00	385,2	0,8355	822,7	1,811	153,0
250,00	10,00	486,9	0,9443	828,0	1,809	196,1
300,00	0,02	0,8400	0,9995	898,9	2,184	157,3
300,00	0,05	2,101	0,9986	898,8	2,146	157,1
300,00	0,50	21,27	0,9865	897,8	2,049	155,0
300,00	0,70	29,94	0,9812	897,4	2,034	154,1
300,00	1,00	43,12	0,9733	896,6	2,018	152,9
300,00	3,00	65,54	0,9605	895,4	2,000	151,0
300,00	4,00	88,53	0,9481	894,0	1,986	149,4
300,00	5,00	112,06	0,9363	892,6	1,975	147,9
300,00	7,00	338,16	0,8688	879,5	1,913	147,0
300,00	10,00	478,4	0,8773	875,5	1,893	150,3
350,00	0,02	0,7720	0,9996	956,1	2,278	163,9
350,00	0,05	1,932	0,9989	956,0	2,24	163,8
350,00	0,50	19,51	0,9895	955,5	2,143	162,0
350,00	0,70	27,42	0,9857	955,2	2,129	161,3
350,00	1,00	39,38	0,9802	954,7	2,114	160,5
350,00	3,00	121,66	0,9519	950,7	2,063	157,4
350,00	4,00	163,89	0,9421	948,3	2,048	156,9
350,00	5,00	206,53	0,9346	945,9	2,035	156,9
350,00	7,00	291,9	0,9257	941,1	2,015	158,5
350,00	10,00	413,2	0,9342	934,5	1,99	175,0
400,00	0,02	0,7150	0,9996	1014,3	2,367	170,3
400,00	0,05	1,789	0,999	1014,3	2,329	170,1
400,00	0,50	18,03	0,9909	1014,1	2,233	168,5
400,00	0,70	25,32	0,9879	1014,0	2,219	168,0
400,00	1,00	36,32	0,9838	1013,7	2,204	167,4
400,00	3,00	110,57	0,9695	1010,8	2,155	166,8
400,00	4,00	147,80	0,9671	1009,0	2,141	167,3
400,00	5,00	184,97	0,9659	1007,0	2,129	167,9
400,00	7,00	258,8	0,9666	1003,2	2,110	169,8
400,00	10,00	361,7	0,9881	998,4	2,088	184,9
450,00	0,02	0,6660	0,9996	1072,6	2,451	176,4
450,00	0,05	1,665	0,999	1072,7	2,413	176,3
450,00	0,50	16,78	0,9913	1072,8	2,318	174,7
450,00	0,70	23,55	0,9886	1072,8	2,304	174,2
450,00	1,00	33,75	0,9855	1072,7	2,289	173,8
450,00	3,00	101,69	0,9813	1070,8	2,241	175,2
450,00	4,00	135,17	0,9844	1069,3	2,228	176,6
450,00	5,00	168,36	0,9879	1067,7	2,216	177,5
450,00	7,00	234,2	0,9940	1064,6	2,198	178,8
450,00	10,00	327,3	1,0164	1061,3	2,179	192,1

Выводы:

1. На основе собственных и литературных данных разработано уравнение состояния вириального типа, которое является базовым в компьютерной программе расчета термодинамических свойств в области перегретого пара и сверхкритических параметров.

2. Рассчитаны и представлены в табличном виде термодинамические функции октафторциклобутана в диапазоне температур 20...450°C при давлениях до 10 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-08-00563-а.

Summary

On the basis of the spent experimental researches of density C4F8 and given other authors the new equation of a state is constructed. The equation provides calculation of thermodynamic properties in superheated steam area and supercritical parameters of a condition octafluorocyclobutane. By means of the received equation of a condition tables of thermodynamic properties are made at temperatures 20 ... 450°C and pressure to 10 MPa. Accuracy of the presented settlement data about density is estimated by authors no more than 0,3 %. The data can be used at calculation of cycles turbine-steam the installations using octafluorocyclobutane as a working substance.

Keywords: the state of equation, density, thermodynamic properties, freon C318, octafluorocyclobutane, a new working substance.

Литература

1. Гохштейн Д.П., Смирнов Г.Ф., Киров В.С. Некоторые особенности парогазовых схем с неводными парами // Теплоэнергетика. 1966. №1. С. 20 – 24.
2. Кузнецов К.И., Сухих А.А., Скородумов С.В., Гранченко П.П. Экспериментальное исследование термодинамических свойств октафторциклобутана // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Повышение эффективности энергетического оборудования», Energy-2013. М. 11-13 декабря 2013 г. СПб.: Санкт-Петербургский Политехнический Университет, 2013. Т. 2. С. 278 – 284.
3. D. R. Douslin, R. T. Moore and Guy Waddington «The pressure-volume-temperature properties of perfluorocyclobutane: equations of state, virial coefficients and intermolecular potential energy functions» Physical chemistry (1), 1959.
4. Joseph J. Martin. «Thermodynamic Properties of Perfluorocyclobutane», J. Of Chemical Engineering, 1962.
5. Platzer, B., Polt, A., and Maurer, G., "Thermophysical properties of refrigerants," Berlin, Springer-Verlag, 1990.

Поступила в редакцию

29 декабря 2014 г.

Кузнецов Кирилл Игоревич – канд. техн. наук, доцент кафедры ТОТ Национального исследовательского университета (НИУ) «МЭИ». E-mail: KuznetsovKI@mpei.ru.

Сухих Андрей Анатольевич – д-р техн. наук, старший научный сотрудник, заведующий кафедрой ТОТ Национального исследовательского университета (НИУ) «МЭИ». E-mail: SukhihAA@mpei.ru.

Утенков Владимир Федорович – канд. техн. наук, доцент, профессор кафедры ТОТ Национального исследовательского университета (НИУ) «МЭИ». E-mail: UtenkovVF@mpei.ru.

Скородумов Сергей Владимирович – канд. техн. наук, доцент кафедры ТОТ Национального исследовательского университета (НИУ) «МЭИ». E-mail: SkorodumovSV@mpei.ru.

Гранченко Павел Павлович – аспирант, инженер кафедры ТОТ Национального исследовательского университета (НИУ) «МЭИ». E-mail: granchenkov@gmail.com.