**Построение единого уравнения состояния вириального типа октафторпропана**

**Кузнецов К.И., Сухих А.А, Утенков В.Ф.**

ФБГОУ ВПО «НИУ «МЭИ», Россия, 117250, Москва Красноказарменная ул. 14, каф. ТОТ, KuznetsovKI@mpei.ru

Интерес к теплофизическим свойствам рабочих тел фторуглеродного состава возник в связи с поиском путей совершенствования атомных и парогазовых установок. Одним из перспективных рабочих тел является октафторпропан. До настоящего времени его термодинамические свойства можно было рассчитать только до 200ºС [1], поэтому возникла необходимость экспериментального определения PVT – зависимости октафторпропана до 500ºС и построения нового единого уравнения состояния.

Экспериментальному определению плотности октафторпропана посвящены три публикации [1,2,3]. В работе МЭИ [3] измерения плотности октафторпропана проводились методом пьезометра постоянного объема. Погрешность измерения плотности оценена авторами 0,1-0,25 % в интервале давлений 4-10 МПа во всем диапазоне температур (100-500 °С) и 0,25-0,3 % при давлениях 1…3 МПа.

Таким образом, имеющиеся в литературе экспериментальные величины плотности [1,2,3] позволяют построить единое уравнение состояния C3F8 на основе статистической обработки согласующихся измерений, с возможностью оптимизации числа эмпирических коэффициентов в форме (1).

|  |  |
| --- | --- |
| , | (1) |

где,   ; кр - приведенная плотность; **τ = *Т/ Tкр*** – приведенная температура. Задача определения констант () единого уравнения состояния по экспериментальным термическим данным сводится к применению обобщенного метода наименьших квадратов. С математической точки зрения задача состоит в минимизации квадратичного функционала:



|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

где - весовая функция;  - число опытных точек.

Введение весов опытных данных существенно влияет на точность аппроксимации. Поскольку для расчета весов опытных значений сжимаемости *z,* необходимы производные (*∂z/∂ρ)T* и *(∂z/∂T)ρ*, определяемые из уравнения состояния, процедура его составления состоит из трех этапов. На первом этапе веса всех опытных точек принимались равными *WF(K)* =1.0D0 . При этом условии рассчитывались производные (*∂z/∂ρ)T* и *(∂z/∂T)*ρ, *WF*, а также отклонения δρ, δZ для каждой экспериментальной точки. Степени уравнения (1) по плотности и температуре варьировались от 4 до 7. Из полученных уравнений в качестве начального приближения выбрано уравнение с матрицей индексов суммирования 5 4 4 4 4 со средней квадратической погрешностью аппроксимации плотности sk= 2,72 % .

 На втором этапе построения единого уравнения состояния октафторпропана в массив исходных данных добавлялись веса каждой точки, определенные на первом шаге. Изменяя степени по плотности и температуре получаем уравнения с разными sk-отклонениями экспериментальных плотностей от расчетных. Наиболее оптимальным вариантом уравнения состояния с точки зрения минимального sk-отклонения по плотности явилось уравнение с матрицей индексов суммирования 6 6 6 6 6 5 и sk=0.252 %. Изменяя весовую функцию были получены 11 эквивалентных уравнений состояния с sk‑отклонением по плотности 0.252%. Сложив соответствующие коэффициенты и поделив на 11 получили коэффициенты усредненного единого уравнения состояния (1), представленные в табл. 2.

 Таблица 2

Коэффициенты усредненного единого уравнения состояния (1) октафтопропана

|  |  |
| --- | --- |
| b10 = .1217522541D+01 | b40 = .1356670301D+02 |
| b11 = -.1972602219D+02 | b41 = -.7749966512D+02 |
| b12 = .9814302115D+02 | b42  = .1414909594D+03  |
| b13 = -.2168183235D+03 | b43 = -.9327302229D+02 |
| b14 = .2344561721D+03 | b44 = .1175018793D+02 |
| b15 = -.1237110121D+03  | b 45 = -.4271193309D+01 |
| b16 = .2531620723D+02  | b 46 = .7203840250D+01  |
| b20 = .2385793659D+02 |  |
| b21 = -.1252551467D+03 | b50 = -.3742562559D+01 |
| b22 = .4486387939D+02 | b51  = .2270602691D+02 |
| b23 = .2311095185D+03  | b52  = -.4001611443D+02 |
| b24 = -.1611746761D+03 | b53 = .1959877374D+02 |
| b25 = -.3427530309D+00  | b54 = .8053091997D+01 |
| b26 = -.1314097615D+02 | b55 = -.5372285912D+01 |
| b30 = -.3002339991D+02 | b56 = -.9076106923D+00  |
| b31 = .1688701105D+03 | b 60 = .3258215810D+00 |
| b32 = -.3386147251D+03 | b 61 = -.2611985545D+01 |
| b33 = . .3050271258D+03  | b 62 = .5279457715D+01 |
| b34 = -.1333194187D+03 | b 63 = -.3159532435D+01 |
| b35 = .4165753067D+02 | b 64 = -.7094392582D+00 |
| b36 = -.1238269508D+02 | b 65 = .8564695238D+00 |

В работе [2] представлена экспериментальная ρ,T- зависимость октафторпропана на кривой насыщения , которая была аппроксимирована

уравнением по обратным степеням температуры:

|  |  |
| --- | --- |
| **,** | **(3)** |

 где [p] = МПа; τ = T/To, To =345,05 K , а коэффициенты уравнения (3) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (3)

|  |  |
| --- | --- |
| j | *aj* |
| 0 | 60,85252850 |
| 1 | -213,13589817 |
| 2 | 313,03019463 |
| 3 | -235,83844255 |
| 4 | 88,22270470 |
| 5 | -13,13013776 |

В табл. 4 приведены экспериментальные и расчетные значения давления насыщения в зависимости от температуры и отклонения в процентах.

Таблица 4

Расчетные значения давления насыщения

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Т, К | pэкс , МПа | pРэкс , МПа | откл,% |
| 213.00 | 0,031 | 0,031 | -0,0549 |
| 221.12 | 0,048 | 0,048 | 0,048 |
| 229.23 | 0,073 | 0,073 | 0,328 |
| 243.74 | 0,139 | 0,139 | -0,398 |
| 258.88 | 0,254 | 0,253 | 0,334 |
| 270.04 | 0,375 | 0,376 | -0,346 |
| 272.74 | 0,411 | 0,412 | -0,071 |
| 287.73 | 0,659 | 0,656 | 0,406 |
| 302.32 | 0,982 | 0,983 | -0,135 |
| 316.81 | 1,415 | 1,415 | -0,0484 |
| 332.91 | 2,053 | 2,052 | 0,0181 |
| 340.90 | 2,445 | 2,445 | -0,0011 |

Среднеквадратическое отклонение расчетных значений давлений насыщения от экспериментальных составляет 0,34 %.

 Для расчета калорических свойств были использованы идеальногазовые функции октафторпропана Cp0, (h°- h°0), S0, рассчитанные в Техасском университете (США) [4], представленные таблицами. Табличные данные были аппроксимированы уравнениями (4), приведенными к единому виду:

|  |  |
| --- | --- |
| , где τ = T/To (To = 100,0 K). Искомые функции f(t) - это безразмерная идеальногазовая энтальпия, энтропия и теплоемкость.  | (4) |
|  |

Коэффициенты уравнений (4) представлены в табл. 5.

Таблица 5

 Коэффициенты уравнений идеально-газовых функций

|  |
| --- |
| Октафторпропан (C3F8) |
|  |  |  |
| *aj* | *aj* | *aj* |
| 30,3141533 | 117,236608 | 30,1063625 |
| -125,667275 | -577,076596 | 2,96800308 |
| 323,431755 | 2075,67277 | -335,693885 |
| -439,939524 | -3787,35213 | 891,059402 |
| 245,536282 | 2684,53836 | -724,047808 |

Для оценки качества полученного уравнения состояния проведены сравнения расчетных значений калорических величин с экспериментальными. Сравнение рассчитанных значений изохорной теплоемкости с данными прямого эксперимента [5] представлено в табл. 6.

Таблица 6

Сравнение рассчитанных значений изохорной теплоемкости с данными прямого эксперимента

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  T, K |  кг/м3 | Cv ,экс | Cv ,рас | ∆ Cv , % |
| 347,57 | 377,074 | 0,968 | 0,968 | -2,68 |
| 352,52 | 376,79 | 0,955 | 0,955 | -2,12 |
| 357,76 | 376,36 | 0,944 | 0,944 | -1,48 |
| 371,58 | 376,22 | 0,925 | 0,925 | -0,49 |
| 382,09 | 376,08 | 0,918 | 0,918 | -0,54 |

Приведенные выше сравнения показывают, что полученные в настоящей работе данные о калорических свойствах октафторпропана достаточно надежны во всей области исследований и могут быть использованы в расчетах при проектировании энергетических установок.

Литература:

1. Геллер В.З., Поричанский Е.Г., Барышев В.П. Плотность и уравнение состояния фреона- R218.//Изв. Вузов. «Энергетика».-1980. №6. – C.119-123.
2. Brown I.A Physical properties of perfluoropropane//J. Chem. Eng. Dta.- 1963. Vol.8, №11. P.106-108.
3. Кузнецов К.И., Скородумов С.В., Сухих А.А., Утенков В.Ф. Экспериментальные данные о плотности октафторпропана при повышенных температурах //Труды XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, 28 июня – 1 июля 2011 г. – Новосибирск, 2011. – 1 CD-ROM. – ISBN 978-5-89017-030-9
4. TRC Thermodynamic Tables, Non-Hydrocarbons. JANAF Thermochemical Tables 4th floor stacks College Station,TX: Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System, QD511 N57 1998, 2985- (QD305 H5 T45) 9 volumes, loose leaf Page s-6520
5. Рябушева Т.И., Гуйго Э.И., Петрунина Е.Б. Термодинамические свойства хладагента R218 // Холодильная техника -1979, № 6- С.30-33