

**А. М. Левтеров,**  
канд. техн. наук  
**К. Р. Умеренкова,**  
канд. техн. наук

Институт проблем  
машиностроения  
им. А. Н. Подгорного  
НАН Украины,  
Харьков, e-mail:  
dppp@ipmach.kharkov.ua

УДК 532+541.11

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАБОЧИХ ТЕЛ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

*Запропоновано методику визначення параметрів фазових рівноваг та теплофізичних властивостей альтернативних енергоносіїв нафтового походження, що використовуються у різноманітних теплотехнічних пристроях. Обчислювальні процедури ґрунтуються на оригінальній схемі термодинамічної теорії збурень. Особливостями методу є: обмеженість вихідної інформації, висока точність, можливість застосування для широкого класу речовин в будь-яких практично важливих діапазонах станів. Похибки розрахунків теплофізичних характеристик багатоконпонентних робочих тіл знаходяться на рівні звичайних експериментальних помилок.*

**Ключові слова:** теплофізичні властивості, фазові рівноваги, робоче тіло, альтернативні енергоносії, математична модель.

### Введение

Совершенствование способов преобразования и хранения энергии, использование нетрадиционных видов топлива и сырья неизбежно вовлекают в сферу проектно-конструкторских разработок большое количество новых веществ, материалов, тепло- и энергоносителей. Ввиду этого особую актуальность приобретает обеспечение таких исследований достоверными данными о физико-химических свойствах рабочих тел (РТ) различной природы с обширным фракционным составом. Достаточно сказать, что информация о параметрах фазовых равновесий (ФР) и теплофизических свойствах веществ составляет до 90% исходных данных в соответствующих научно-исследовательских и конструкторских работах.

Рациональное использование топливно-энергетических ресурсов является одной из важнейших задач. Сложившийся в настоящее время ассортимент энергоносителей представлен главным образом продуктами переработки нефти. Однако энергетическая ситуация, возникшая на планете к началу XXI века, характеризуется истощением основных запасов нефти и усилением монополии основных производителей нефтяных топлив. Это обстоятельство стимулирует постоянный поиск перспективных и внедрение альтернативных энергоносителей (АЭ) ненефтяного происхождения (как естественных, так и синтетических).

К их числу относятся, прежде всего, природный газ, водород и водородсодержащие газы (коксовый, доменный, генераторный, синтез-газ и др.), а также прочие перспективные нетрадиционные топлива на основе углеводородов и водорода (топливный газ, получаемый газификацией угля, биогаз, шахтный газ и др.). Несомненно, в рамках потенциально располагаемых энерго-сырьевых ресурсов Украины будущее энергетики страны зависит от своевременного внедрения различных АЭ.

Очевидно, для практических целей предпочтительнее непосредственные экспериментальные данные о свойствах РТ. Однако определение свойств опытным путем в широких диапазонах состояний затруднительно, а зачастую просто невозможно. Теплофизические характеристики РТ требуются в интервалах состояний от параметров сгорания (или пиролиза компонентов) до параметров жидкого состояния включительно, в том числе при криогенных температурах, и с учетом гигантского спектра составов многокомпонентных РТ. Кроме того, информация о теплофизических свойствах должна быть пригодна для использования в текущих расчетах, т.е. быть по необходимости оперативной.

### Анализ исследований и публикаций

Обычно экспериментальные данные описываются эмпирическими уравнениями, которые с той или иной точностью воспроизводят исходные результаты. Недостатки, присущие подобным методикам [1], хорошо известны: это ограниченные области применимости, необходимость наличия значительного количества исходной информации о свойствах компонентов и их смесей, существенные искажения концентрационных зависимостей и т. д. Уточнение таких уравнений достигается вве-

дением все большего числа параметров, однако возможности экстраполяции в области неисследованных состояний всегда существенно ограничены.

### Методика расчета

Перечисленные выше обстоятельства определяют актуальность проблемы прогнозирования и описания свойств веществ, в частности многокомпонентных РТ, что предполагает расчет требуемых характеристик при отсутствии экспериментальной информации или на основе минимального числа доступных исходных параметров. Методики таких расчетов должны опираться на фундаментальные представления статистической механики и молекулярной физики.

Определение термодинамических характеристик, фазовых равновесий РТ выполнено в рамках универсального рабочего метода – оригинальной модифицированной схемы теории возмущений (МТВ) [1].

Определяются свойства *следующих компонентов* и составленных из них смесей: предельные углеводороды ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ,  $i\text{-C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  ...); инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe); азот  $\text{N}_2$ ; двуокись углерода  $\text{CO}_2$ ; окись углерода CO; водород  $\text{H}_2$ ; кислород  $\text{O}_2$ ; вода  $\text{H}_2\text{O}$ ; сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ ; бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  и др.

Данные наборы обеспечивают, в частности, описание природного газа, газового конденсата, шахтного газа, энергоносителей на основе водорода, рабочих тел топливных элементов электрохимических генераторов и других смесей.

**Определяемые свойства:** уравнение состояния ( $p, V, T$  – соотношения, плотность); коэффициенты теплового расширения и изотермического сжатия; фазовые равновесия жидкость-пар; энергия (Гиббса, внутренняя, свободная); энтальпия; энтропия; теплоемкости ( $C_p, C_v$ ); скорость звука и др.

#### Диапазоны состояний

**Жидкое состояние:** давление – от линий парожидкостного равновесия до 1000 МПа (или до линий кристаллизации); температура – от тройной точки до критической точки.

**Газообразное (флюидное) состояние:** давление – до 1000 МПа; температура – до 5000 К (или до температур пиролиза).

Метод МТВ представляет характеристики исследуемых систем в виде рядов по параметрам, характеризующим отклонения реального потенциала  $u_{\alpha\beta}(r)$  от потенциала  $u_{\alpha\beta}^{(0)}(r)$  системы нулевого приближения, в качестве которого использована модель твердых сфер (ТС). Предложенная вычислительная процедура основана лишь на использовании полученных данных о потенциалах межмолекулярных взаимодействий, не содержит подгоночных параметров и эмпирических корреляций, реализуется при минимуме исходных данных и применима для широкого класса веществ и их смесей в любых практически значимых диапазонах состояний.

Для описания межмолекулярных взаимодействий использован потенциал Леннарда-Джонса

$$u_{\alpha\beta}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta}[(\sigma_{\alpha\beta}/r)^{12} - (\sigma_{\alpha\beta}/r)^6],$$

где  $\sigma_{\alpha\beta}$ ,  $\varepsilon_{\alpha\beta}$  – параметры потенциала взаимодействия молекул  $\alpha$  и  $\beta$  смеси.

Моделирование фазовых равновесий в РТ при заданных температуре, давлении и составе основано на вычислении термодинамического потенциала – свободной энергии Гельмгольца.

Удельная (на одну частицу) свободная энергия  $n$ -компонентной смеси имеет вид

$$\beta f_m = \beta f_m^{(0)} + \sum_{\alpha, \beta=1}^n x_\alpha x_\beta (\rho_{\alpha\beta}^* I_{\alpha\beta}^{(1)}/T_{\alpha\beta}^* + \rho_{\alpha\beta}^* I_{\alpha\beta}^{(2)}/T_{\alpha\beta}^{*2}), \quad (1)$$

где  $\beta=1/kT$ ;  $f_m^{(0)}$  – свободная энергия  $n$ -компонентной смеси ТС;  $x_\alpha = N_\alpha/N$  – молярная концентрация  $\alpha$ -го компонента  $\left(\sum_{\alpha} N_\alpha = N\right)$ ;  $\rho_{\alpha\beta}^* = \rho\sigma_{\alpha\beta}^3$ ;  $\rho$  – плотность числа частиц смеси;  $T_{\alpha\beta}^* = kT/\varepsilon_{\alpha\beta}$ ;

$I_{\alpha\beta}^{(1)}$ ,  $I_{\alpha\beta}^{(2)}$  – групповые интегралы первого и второго порядков МТВ для смесей [1]. Быстрая сходимость рядов МТВ типа (1) позволяет ограничиться малым количеством членов в дополнение к нуле-

вому: для термических величин – первого порядка (групповой интеграл, зависящий от функции распределения ТС  $g_o(r/d)$ ), для калорических и смешанных – второго порядка.

Основная задача исследования равновесного процесса состоит в определении фазового состояния смеси (жидкость, газ или двухфазная парожидкостная система) и нахождении составов сосуществующих фаз, которые образовались из исходной смеси состава  $\{x_i^0\}$  (набор мольных концентраций) при заданных температуре  $T$  и давлении  $p$ .

Математическая модель равновесия жидкой и паровой фаз гетерогенной системы формализована в виде совокупности уравнений, характеризующих равенство давлений  $p_m$  и химических потенциалов компонентов  $\mu_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) сосуществующих фаз смеси

$$\begin{cases} p_m(v_m^L, T, \{x_i^L\}) - p = 0; \\ p_m(v_m^V, T, \{x_i^V\}) - p = 0; \\ \mu_1(v_m^L, T, \{x_i^L\}) - \mu_1(v_m^V, T, \{x_i^V\}) = 0; \\ \dots\dots\dots \\ \mu_n(v_m^L, T, \{x_i^L\}) - \mu_n(v_m^V, T, \{x_i^V\}) = 0. \end{cases} \quad (2)$$

Если сосуществующие фазы образуются из исходной брутто-смеси, то система (2) дополняется уравнениями материального баланса для фаз и распределения компонентов смеси между фазами.

Начальным этапом расчетов фазовых равновесий  $n$ -компонентной смеси является определение ее числовой плотности  $\rho = N_A/v_m$  (или молярного объема  $v_m$ ).

При моделировании ФР получены многочисленные новые данные о фазовых диаграммах смесей, типичных для РТ, в частности различных базовых бинарных смесей. Термодинамические свойства для них определены на основе выражения МТВ (1).

Расчет параметров ФР и теплофизических свойств выполнен для широкого набора модельных РТ углеводородного типа. Сравнение полученных расчетных значений с опытными данными, имеющимися в литературе, и с расчетными значениями, определенными по другим методикам, позволяет сделать вывод, что предложенная модель лучше идентифицирует существующие экспериментальные результаты.

На рисунке изображена фазовая диаграмма базовой бинарной смеси метан–этан для набора изотерм. Сравнение с экспериментальными данными (значки) позволяет оценить погрешности описания составов жидкой и паровой фаз около 4–5 мол. %. Как правило, экспериментальные данные при приближении к критическим точкам отсутствуют, так что полученные расчетные величины прогнозируют фазовое поведение смесей в этих областях.

В табл. 1 полученное расчетным путем значение молярного объема углеводородной смеси, соответствующей возможному составу природного газа, сравнивается с экспериментальными данными, приведенными в литературе [2]. Погрешность расчета показывает хорошее согласие экспериментальных и расчетных значений.

В результате решения задачи равновесия фаз жидкость–пар для углеводородных РТ различных фракционных составов определены плотность, энтальпия и энтропия вдоль линии насыщения (табл. 2).

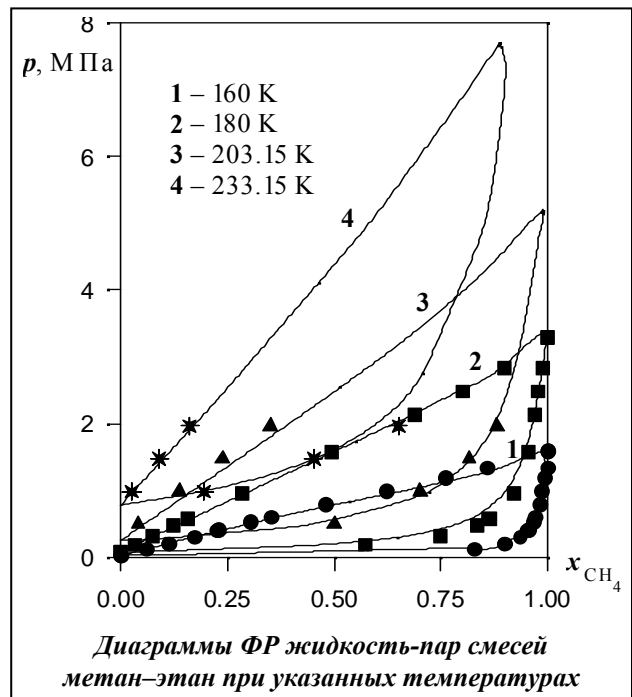


Таблица 1. Сравнение экспериментального и расчетного значения молярного объема углеводородной смеси

Состав смеси. Молярные доли компонентов, %	T, К	p, МПа	V <sub>эксп</sub> , м <sup>3</sup> /кмоль [2]	Расчет по МТВ	
				V <sub>расч</sub> , м <sup>3</sup> /кмоль	погрешность, %
CH <sub>4</sub> = 77,43 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> = 5,74 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> = 2,99n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> = 4,66 C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> = 3,59 C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> = 2,63 H <sub>2</sub> S = 2,96	338,71	21,75	0,1003	0,1004	0,09

Таблица 2. Термодинамические свойства смесей РТ в равновесии с паровой фазой

Состав смеси. Молярные доли компонентов, %	T, К	D <sub>m</sub> , кг/м <sup>3</sup>	-H <sub>m</sub> , кДж/кг	S <sub>m</sub> , кДж/(кг К)
CH <sub>4</sub>	105	431,37	308,60	4,729
	112	422,07	285,46	4,942
	120	410,27	257,62	5,181
CH <sub>4</sub> =99,5 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> =3 N <sub>2</sub> =1 CO <sub>2</sub> =0,5	105	448,18	310,16	4,688
	112	438,71	288,05	4,891
	120	426,86	261,37	5,120
CH <sub>4</sub> =95 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> =3 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =0,5 N <sub>2</sub> =1 CO <sub>2</sub> =0,5	105	450,78	311,04	4,675
	112	441,32	289,11	4,876
	120	429,50	262,66	5,103
CH <sub>4</sub> =94 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> =3 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> =0,5 N <sub>2</sub> =2 CO <sub>2</sub> =0,5	105	453,80	306,18	4,676
	112	444,19	284,27	4,877
	120	432,19	257,91	5,104

Здесь D<sub>m</sub> – плотность смеси, H<sub>m</sub> – энтальпия смеси, S<sub>m</sub> – энтропия смеси.

### Выводы

Разработанные методы описания параметров ФР и теплофизических характеристик рабочих тел теплотехнических устройств представляют практическую ценность при решении опытно-конструкторских и инженерных задач в областях энергетики, машиностроения, теплофизики, криогенной физики и техники. Практическое значение имеют также эффективность и универсальность развитых методов определения технически важных свойств разнообразных рабочих тел.

Разработанное программное обеспечение позволяет оперативно использовать получаемую информацию для расчетов характеристик процессов, идущих в реальном времени. Применение эффективных методов расчета свойств РТ позволяет ограничить или исключить проведение дорогостоящих и длительных экспериментальных исследований.

### Литература

1. Маринин В. С. Теплофизика альтернативных энергоносителей / В. С. Маринин. – Харьков: Форт, 1999. – 212 с.
2. Калашников О. В. Моделирование фазового поведения углеводородов: выбор уравнения состояния / О. В. Калашников // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 1. – С. 22–29.

Поступила в редакцию 16.02.15