

Equation of State of Octafluorocyclobutane in the Range of Operation Parameters of Power Plants operating on the Organic Rankine Cycle

Kuznetsov K.I., Sukhikh A.A., Granchenko P.P., Skorodumov S.V.

National Research University «Moscow Power Engineering Institute»
Moscow, 111250 Russia

Abstract. The objective of the work is to construct the equation of state of octafluorocyclobutane to allow high metrological level of calculation of cycles and processes of ORC based power plants. This objective was achieved by developing an equation of state in the form of a polynomial dependence of the compressibility coefficient of the virial type on the reduced density and temperature. To construct the equation of state, experimental measurements in the superheated steam area and in the supercritical steam area were used. New experimental measurements on the density of octafluorocyclobutane are used to obtain the equation of state in the pressure range from 1 MPa up to 10 MPa and from 100°C to 450°C. The measurement uncertainty over the entire range was within 0.1–0.25%. Eleven equivalent equations of state were obtained with a mean square deviation of 0.255% in density with 25 coefficients. The most significant result is the extension of the existing database of the basic thermodynamic properties of octafluorocyclobutane what allow the use of this substance in the entire range of operation parameters of power plants. The significance of the obtained results is in the equation of state what confirmed the possibility of using the REFPROP 10.0 database outside the previously guaranteed temperature range (350°C) for calculating properties, except for heat capacities for the calculation of which a new equation of state is proposed. The experimentally justified equation of state allows to perform a design of cycles and processes of power plants based on octafluorocyclobutane.

Keywords: thermodynamic properties, fluorocarbons, octafluorocyclobutane, equations of state, mean square deviation, thermodynamic functions, organic Rankine cycle (ORC).

DOI: 10.5281/zenodo.3562207

Ecuatia stării octafluorociclobutanului în intervalul de parametri de funcționare a centralelor electrice, bazată pe ciclul organic Renkine

Kuznetsov K.I., Suhikh A.A., Granchenko P.P., Skorodumov S.V.

FSBEI NRU „MEI”

Moscova, Federația Rusă

Rezumat. Obiectivul lucrării este de a construi ecuația stării octafluorociclobutanului, care va oferi un nivel metrologic ridicat de calcul al ciclurilor și proceselor centralelor electrice care funcționează pe baza ciclului organic Rankine (ORC). Acest obiectiv a fost realizat prin dezvoltarea unei ecuații de stare sub forma unei dependențe polinomiale a coeficientului de compresibilitate de tip virial pentru valorile normalizate ale densității și temperaturii. Pentru a construi ecuația stării, datele experimentale din literatură și datele noastre experimentale proprii au fost utilizate în regiunea aburului supraîncălzit și în regiunea unei perechi de stări supercritice. Incertitudinea de măsurare pe întregul interval a fost de 0,1–0,25%. Metodologia de compilare a ecuațiilor echivalente a fost utilizată pentru a asigura calculul celor mai fiabile valori ale derivatelor necesare pentru a determina funcțiile termodinamice de bază. Pentru diferite valori a ponderii punctelor obținute experimental s-au obținut 11 ecuații echivalente de stare cu o deviație pătrată medie în densitate de 0,255% cu 25 de coeficienți. Rezultatul cel mai semnificativ constă în extinderea bazei de date existente a proprietăților termodinamice de bază ale octafluorociclobutanului, care permite utilizarea acestei substanțe în întreaga gamă de parametri de funcționare a centralelor electrice. Semnificația rezultatelor obținute este determinată de faptul, că rezultatele calculului obținute folosind noua ecuație de stare au confirmat posibilitatea utilizării pachetului software pentru calcularea proprietăților REFPROP 10.0 în afara domeniului de temperatură garantat anterior (350 °C) până la 470 °C pentru calcularea proprietăților, cu excepția capacităților de căldură pentru calculul căruia se propune o nouă ecuație de stare.

Cuvinte-cheie: proprietăți termodinamice, fluorocarbură, octafluorociclobutan, ecuație de stare, deviație standard, funcții termodinamice, ciclu Rankine organic (ORC).

©Кузнецов К.И., Сухих А.А.,
Гранченко П.П., Скородумов С.В.

Уравнение состояния октафторциклобутана в диапазоне параметров работы энергетических установок на базе органического цикла Ренкина

Кузнецов К.И., Сухих А.А., Гранченко П.П., Скородумов С.В.

ФГБОУ НИУ «МЭИ»

Москва, Россия

Аннотация. Целью работы является построение уравнения состояния октафторциклобутана, которое обеспечит высокий метрологический уровень расчетов циклов и процессов энергетических установок, работающих на основе органического цикла Ренкина (ОЦР). Поставленная цель достигнута разработкой уравнения состояния в виде полиномиальной зависимости коэффициента сжимаемости вириального типа от приведенных плотности и температуры. Для построения уравнения состояния использовались опытные данные из литературных источников и собственные экспериментальные данные в области перегретого пара и в области пара сверхкритических состояний. Массив новых экспериментальных данных о плотности октафторциклобутана, используемый при разработке уравнения состояния, покрывал диапазон данных в интервале давлений $1 \div 10$ МПа и температур от 100°C до 450°C . Неопределенность измерений во всем интервале составила 0.1-0.25%. Была использована методика составления эквивалентных уравнений с целью обеспечения расчета наиболее достоверных значений производных, необходимых для определения основных термодинамических функций. При различном весовом масштабе опытных точек было получено 11 эквивалентных уравнений состояния со средним квадратическим отклонением по плотности 0.255% с 25 коэффициентами. На их базе получено уравнение состояния с усредненными коэффициентами. Наиболее существенным результатом является расширение существующей базы данных основных термодинамических свойств октафторциклобутана, что позволяет использовать данное вещество во всем диапазоне параметров работы энергетических установок. Значимость полученных результатов состоит в том, что результаты расчетов, полученных по новому уравнению состояния, подтвердили возможность использования программного пакета по расчету свойств REFPROP 10.0 за пределами гарантированного ранее диапазона температур (350°C) вплоть до 470°C для расчета свойств, за исключением теплоемкостей для расчета которых предлагается новое уравнение состояния. Полученное в рамках данной работы экспериментально обоснованное уравнение состояния позволяет выполнять оперативные расчеты, необходимые для проектирования циклов и процессов тепловых схем энергетических установок на октафторциклобутане.

Ключевые слова: термодинамические свойства, фторуглероды, октафторциклобутан, уравнение состояния, стандартное отклонение, термодинамические функции, органический цикл Ренкина (ОЦР).

ВВЕДЕНИЕ

Объекты для внедрения технологий на базе органического цикла Ренкина (ОЦР) многочисленны: от утилизации выхлопных и дымовых газов самых различных устройств – до геотермальных источников [1-14], от вторичных энергоресурсов промышленных производств до солнечной энергии [15-21]. Диапазон мощности от десятков кВт до десятков МВт. В известных работах излагается утвердившееся мнение, что до 20 МВт энергоустановки на низкикипящих рабочих веществах могут быть более эффективными, чем традиционные пароводяные.

Вопрос выбора низкикипящего рабочего вещества (НРВ) является ключевым при проектировании теплосилового контура электрогенерирующих установок на базе ОЦР-цикла. Вариантов множество: это и природные рабочие вещества (углеводороды, аммиак, диоксид углерода и др.) и синтетические производные (фторорганические) соединения. Главные

требования, которые выдвигаются на первый план при выборе рабочего вещества: законодательные ограничения (запрещение использования, так называемых, озонопасных фреонов); термическая и химическая стабильность; технологическая и экологическая безопасность; термодинамическая эффективность. Такой вопрос, как стоимость на рынке, при проектировании установок малой и средней мощности является второстепенным.

Если до 290°C максимальной температуры НРВ в турбинном контуре спектр выбора веществ очень широк, то при более высоких температурах он сужается: могут быть применены только фторуглероды (на базе органического цикла с рекуперацией) и диоксид углерода (на базе цикла Брайтона). Физико-химические свойства фторуглеродов, их термическая стабильность, пожаро-взрывобезопасность позволяют данные вещества использовать до температур утилизируемого потока порядка 600°C (октафторпропан C_3F_8 , декафторбутан C_4F_{10}) а до 520°C можно применять более широко представленный на рынке хладагентов

октафторциклобутан (он же перфторциклобутан) C_4F_8 (RC318).

Выбор в качестве объекта исследования октафторциклобутана обусловлен стремлением использовать его такие физико-химические свойства, как химическая инертность и термическая стойкость, экологическая и технологическая безопасность, негорючесть. Ожидается, что внедрение фторуглеродов в качестве рабочих тел энергетических установок на базе органического цикла Ренкина даст возможность разрабатывать одноконтурные турбинные тепловые схемы (без дополнительного контура с термически стойким маслом) и позволит повысить энергетическую эффективность технологии. В этой связи важным и актуальным является вопрос разработки достоверного, построенного на базе опытных данных, уравнения состояния именно для расчета циклов и процессов в области работы энергетических установок.

БАЗА ДАННЫХ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ОКТАФТОРЦИКЛОБУТАНА

До недавнего времени термодинамические свойства октафторциклобутана с достаточной степенью точности можно было получить только до 350°C по базе данных Refprop [22], поэтому возникла необходимость экспериментального определения PvT -зависимости октафторциклобутана до 500°C и построения нового единого уравнения состояния с целью создания достоверных баз данных о его свойствах в особенности для высоких температур, необходимых для расчета термодинамических циклов современных энергетических установок.

Впервые экспериментальные исследования PvT -поверхности октафторциклобутана в области параметров работы хладагентов были проведены во второй половине 20 века. Доуслин Д.Р. и др. [22] представили данные о плотности пара в области от 30°C до критической температуры. Значения плотности были получены на изобарах в области жидкости и пара в диапазоне от 3 до 394 атм. и от 115.22 (критическая точка) до 350°C , то есть получены данные по плотности перфторциклобутана в критической и закритической областях. Геллером и др. представлены опытные данные по плотности в работе [23] в области жидкого состояния

RC318 в диапазоне от 0.3 до 55 МПа по давлению и от 233 до 530 К по температуре. В работе Бамбаха [24] приведены экспериментальные данные кривой упругости, плотности жидкости и пара на линии насыщения, плотности перегретого пара в интервале от 233-392 К и критических параметров. Определено коррозионное влияние на металлы, зависимость плотности от температуры и давления, получены данные на кривой фазового равновесия. Данные по удельной теплоёмкости октафторциклобутана в диапазоне температур от 17 до 270 К были получены Фурукавой и др. [25]. П.М. Кессельман и др. [26] исследовали PvT -зависимость в интервале температур 233-548 К и давлениях не выше 60 МПа методом безбалластного пьезометра. Теплопроводность октафторциклобутана исследовалась в работе [27] до температуры 363 К методом бикалориметров. Расхождение данных по [26] и [27] составляет 4-5% до температуры 330 К, и достигает 20% при температуре 363 К. Таким образом, в работе [26] впервые исследована теплопроводность октафторциклобутана при высоких давлениях. Опытные данные о коэффициенте поверхностного натяжения для RC318 получены в работе [28].

Задачей работы [26] явилось уточнение этих данных о коэффициенте поверхностного натяжения октафторциклобутана, методом капиллярного поднятия в диапазоне температур 233-353 К. Кроме того, в работе [26] был исследован коэффициент динамической вязкости. Вязкость фреона была исследована на 5-ти изотермах: 348.15 К; 325.05 К; 298.15 К; 278.15 К и 262.15 К. Максимальная относительная погрешность составила $\pm 1.2\%$. Работу [26] можно смело считать одной из основных работ по изучению теплофизических свойств октафторциклобутан, представленных до сегодняшнего дня в научной литературе. Опытные данные работы по теплоёмкости приведены в также в работе [29] в диапазоне плотности от 154.9 до 536.6 $\text{кг}/\text{м}^3$ (7 точек) и примерный диапазон температур для каждой от 375 до 420 К. Всего 36 опытных точек. Согласно оценкам авторов [29] погрешность полученных значений теплоёмкости в 1.1% при наибольшем значении плотности и 3.2% при наименьшем. Клещкий А.В. в работе [30] описал уравнением результаты измерения давления насыщения б-ью точками в диапазоне температур от -36°C

до 111°C с точностью до 0.07%. Это уравнение с высокой точностью (макс. 0.11%) воспроизводит опытные данные работ [25,31]. Расхождение с данными работы [31] меньше 1%. Расхождение с опытными данными [24], в которой приведены сильно завышенные значения давления насыщения, составило от 7 до 9.5%. Также в данной работе авторами было составлено уравнение для изобарной теплоёмкости октафторциклобутана в идеальном газе состоянии. Полученные по этому уравнению значения теплоёмкости совпадают с расчетными данными [31] и точными экспериментальными данными Мейзи [32]. Что касается возможных проблем при изучении свойств данного фреона, то к ним можно отнести возможность его полимеризации, особенно в области высоких температур, при которой снижается давление измеряемого вещества, а за ним снижается и плотность соответствующим образом. На данную возможность указали авторы работы [33].

В работах [23, 30] были получены расчетные модели свойств C_4F_8 в температурном диапазоне работы холодильных и теплонасосных установок. До недавнего времени опытные данные по термодинамическим свойствам октафторциклобутана в более высоком температурном диапазоне работы энергетических установок отсутствовали.

На кафедре Теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в течение последних 10 лет выполнен комплекс расчетно-теоретических и экспериментальных исследований по разработке термодинамических циклов и уравнений состояния на основе собственных опытных данных о термической поверхности и пределах термической стабильности фторуглеродов при повышенных температурах.

Авторами сформулирован ряд технических предложений по внедрению таких рабочих веществ как в теплосиловой контур ядерных установок на быстрых нейтронах с жидким металлическим теплоносителем, так и в энергетические установки в системах малой распределенной энергетики и парогазовые энергетические установки.

Измерения плотности октафторциклобутана проводились методом пьезометра постоянного объема, который подробно изложен в других публикациях

авторов настоящей работы. Полученные ранее авторами экспериментальные данные на пяти изотермах в области сверхкритических параметров состояния были дополнены данными о плотности жидкого RC-318 еще на 7-ми изотермах и изохорах в диапазоне от 5.78 до 154°C при давлениях опыта от 2.7 до 10 МПа [34].

В последней серии измерений (как и в предыдущих сериях) исследования плотности проводились методом пьезометра постоянного объема. Однако, в настоящей работе измерения проводились с нагреванием по квази-изохорам, которым соответствовали расширения по семи изотермам: 20, 34, 49, 66, 90, 112 и 154 С.

Равновесие считалось достигнутым, если давление и температура не менялись в течение 15-25 минут. На каждом шаге (изохоре-изотерме) получалось от 5 до 12 опытных точек.

Это позволяло надежно определить форму кривой изохоры и, после внесения соответствующих поправок, определить плотность (удельный объем) вещества в каждом состоянии.

Количество новых экспериментальных точек составило 55 фиксированных равновесных состояний, а общее количество экспериментальных точек увеличилось до 112, включая, впервые полученные, новые экспериментальные данные плотности вещества в области высоких параметров при температурах свыше 350°C.

Неопределенность измерения плотности оценена авторами $0.1 \div 0.25\%$ в интервале давлений $1 \div 10$ МПа в диапазоне температур от 100°C до 450°C.

Чрезвычайно важным результатом опытов стало определение температуры предельной термической стойкости октафторциклобутана, было зафиксировано начало процесса полимеризации исследуемого вещества при температуре 470°C и давлении 10 МПа.

Таким образом, опытным путем был установлен предел использования данного вещества в циклах энергетических установок.

Диапазон и количество собственных и известных измерений показан на рисунке 1. Новые измерения составили базу данных, необходимых для построения единого уравнения состояния и расчета циклов и процессов теплосиловых установок на неводных рабочих веществах. Новые измерения покрывают прежде всего области

перегретого пара сверхвысоких параметров на изотермах 350°C и выше.

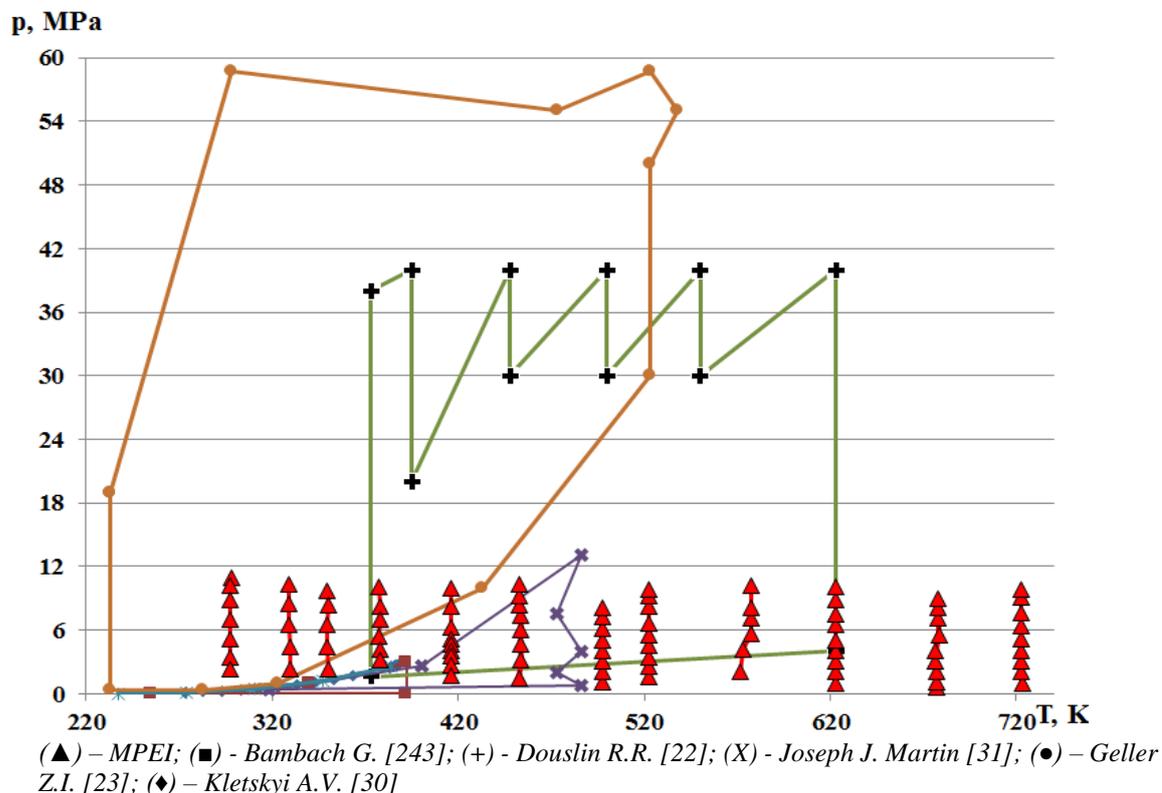


Рис. 1. Диапазон известных и новых измерений плотности октафтороциклобутана.¹

МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Для решения вопроса разработки справочных данных о термодинамических свойствах газов и жидкостей ($\rho, z, h, s, c_p, c_v, a, \mu$), охватывающих широкие диапазоны однофазных состояний, а также пограничные кривые двухфазных областей (кривые кипения-конденсации при p_s и T_s), требуется построить либо систему взаимосогласованных локальных уравнений, либо единое для газовой и жидкой фаз уравнение состояния (ЕУС). В НИУ «МЭИ» в течение многих лет сложилась и развивалась научная школа построения термического уравнения состояния на основе статистической обработки согласующихся измерений сжимаемости $z = pv / RT$, а также, при наличии дополнительной информации, на основе совокупности разнородных экспериментальных данных о термодинамических свойствах. Такие уравнения состояния, безусловно, можно

отнести к категории экспериментально-обоснованных.

Известные из литературных источников и, главным образом, собственные экспериментальные данные о pvt -поверхности октафтороциклобутана позволяют построить единое уравнение состояния на основе статистической обработки согласующихся измерений с использованием процедуры оптимизации числа эмпирических коэффициентов в форме (1):

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

где $z = pv / RT$; $\omega = \rho / \rho_{kp}$ - приведенная плотность; $\tau = T / 100$ - 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:

¹ Appendix 1

$$S = \sum_{k=1}^n W_k \left(Z_k - 1 - \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{S_i} b_{ij} \frac{\omega_k^j}{\tau_k^j} \right)^2 \quad (2)$$

где W_k - весовая функция; n - число опытных точек.

Для данного варианта термического уравнения состояния (1) при расчете термодинамических свойств использовалась методика расчета промежуточных комплексов:

$$A_0 = \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{S_i} \frac{b_{i,j} \cdot \omega^i}{\tau^i} \quad (3)$$

$$A_1 = \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{S_i} (i+1) \frac{b_{i,j} \cdot \omega^i}{\tau^i} \quad (4)$$

$$A_2 = - \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{S_i} \frac{(i+1) b_{i,j} \cdot \omega^i}{i \tau^i} \quad (5)$$

$$A_3 = \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{S_i} \frac{(i+1) b_{i,j} \cdot \omega^i}{i \tau^i} \quad (6)$$

$$A_4 = \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{S_i} \frac{(i-1) b_{i,j} \cdot \omega^i}{i \tau^i} \quad (7)$$

$$A_5 = - \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{S_i} \frac{(i-1) \cdot j b_{i,j} \cdot \omega^i}{i \tau^i} \quad (8)$$

полученных уравнений в качестве начального приближения выбрано уравнение с матрицей индексов суммирования 4-4-4-4-4 со среднеквадратическим отклонением (s_k -отклонением) аппроксимации плотности 0.325%. На втором этапе построения единого уравнения состояния в массив исходных данных добавлялись веса каждой точки, определенные на первом шаге. Изменяя степени по плотности и температуре получаем уравнения с разными s_k -отклонениями экспериментальных плотностей от расчетных. Наиболее оптимальным вариантом уравнения состояния с точки зрения минимального s_k -отклонения по плотности явилось уравнение с матрицей индексов суммирования 4-4-4-4-4 и $s_k=0.262\%$. Графическая иллюстрация методики дана на рис. 2, где показан ход определения оптимального количества коэффициентов уравнения при минимальной величине среднеквадратического отклонения (%). Для установления устойчивости используемых уравнений, описывающих область перегретого пара, при различных весовых функциях были получены 11 вариантов уравнения по методике, описанной в литературе [35]. Каждое из этих эквивалентных уравнений имеет близкие

среднеквадратические отклонения во всем имеющемся массиве экспериментальных данных.

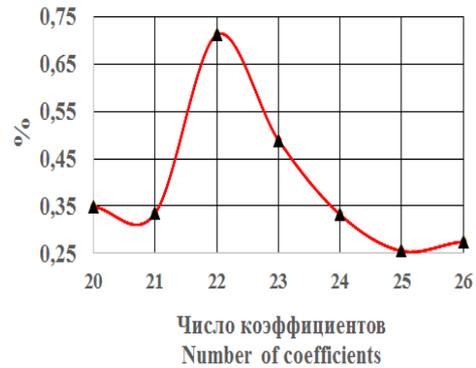


Рис. 2. Графическая иллюстрация поиска оптимального варианта уравнения состояния.²

Таким образом, несмотря на существенное различие коэффициентов по величине и знаку, среднеарифметическое значение их, набранное из всех 11 вариантов, так же хорошо описало экспериментальный массив данных (среднеквадратическое отклонения по плотности 0.255% и с 25-ью коэффициентами) и было принято основным вариантом для расчета термодинамических свойств.

Полученные коэффициенты усредненного единого уравнения состояния (1), представлены в таблице 1.

Таблица 1³.

Коэффициенты усредненного единого уравнения состояния (1)⁴.

$b_{1,0}$	1.82787990	$b_{3,3}$	31.8229738
$b_{1,1}$	1.278157156	$b_{3,4}$	-25.4462220
$b_{1,2}$	-34.5380729	$b_{4,0}$	-0.764298688
$b_{1,3}$	56.8073939	$b_{4,1}$	6.67770232
$b_{1,4}$	-28.4685059	$b_{4,2}$	-6.90765520
$b_{2,0}$	-8.82389296	$b_{4,3}$	-6.26943207
$b_{2,1}$	33.5070013	$b_{4,4}$	7.00104633
$b_{2,2}$	-15.5195584	$b_{5,0}$	-0.0361265436
$b_{2,3}$	-44.9709359	$b_{5,1}$	-0.873329653
$b_{2,4}$	37.0657902	$b_{5,2}$	1.69043814
$b_{3,0}$	2.63197935	$b_{5,3}$	-0.0684314702
$b_{3,1}$	-14.8427469	$b_{5,4}$	-0.589017969
$b_{3,2}$	5.58362937		

Необходимые данные для разработки уравнения состояния о кривых насыщения были взяты из работы [30].

Экспериментальная рТ-зависимость октафторциклобутана на кривой насыщения была аппроксимирована уравнением по обратным степеням температуры:

$$\ln p = \sum_{j=0}^{j=5} \frac{a_j}{\tau^i} \quad (9)$$

де p - давление в МПа; $\tau = T/T_0$ - приведенная температура.

Для расчета калорических свойств были использованы идеально-газовые функции октафторциклобутана c_p^0 , $(h^0 - h_o^0)$, s^0 рассчитанные по [36], представленные таблицами.

Таблица 2⁵.

Коэффициенты уравнений идеально-газовых функций⁶.

$(h^0 - h_o^0)$	s^0	c_p^0
a_j	a_j	a_j
191.723	0.541284	0.120514
11.6631	0.391136	0.29074
14.6693	-0.0273983	-0.0254693
-0.870868	0.00147231	0.000791235
0.0215563	-0.000040618	-0.000000932

Табличные данные были аппроксимированы уравнениями (10), приведенными к единому виду:

$$f(t) = \sum_{j=0}^{j=4} \frac{a_j}{\tau^i} \quad (10)$$

где $\tau = T/T_0$ ($T_0 = 100K$) - приведенная температура.

Искомые функции $f(t)$ - это безразмерная идеально-газовая энтальпия, энтропия и

теплоемкость. Коэффициенты уравнений (4) представлены в таблице 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ

По результатам проведенных экспериментально-расчетных исследований были рассчитаны таблицы термодинамических свойств c - C_4F_8 , охватывающие области параметров состояния, необходимые для расчета циклов паротурбинных установок, использующих октафторциклобутан в качестве рабочего тела.

Результаты расчетов термодинамических функций в области высоких параметров представлены в таблице 3, где приведены значения плотности (ρ), энтальпии (h), энтропии (s), скорости звука (a), изобарной (c_p) и изохорной теплоемкостей (c_v). Для оценки качества полученного уравнения состояния проведены сравнения расчетных значений калорических величин с данными расчетного пакета REFPROP 10.0 [36].

Графическая иллюстрация отклонений расчетных данных, полученных с помощью уравнения состояния, разработанного авторами, от рассчитанных по программе [36] приведена рис.3.

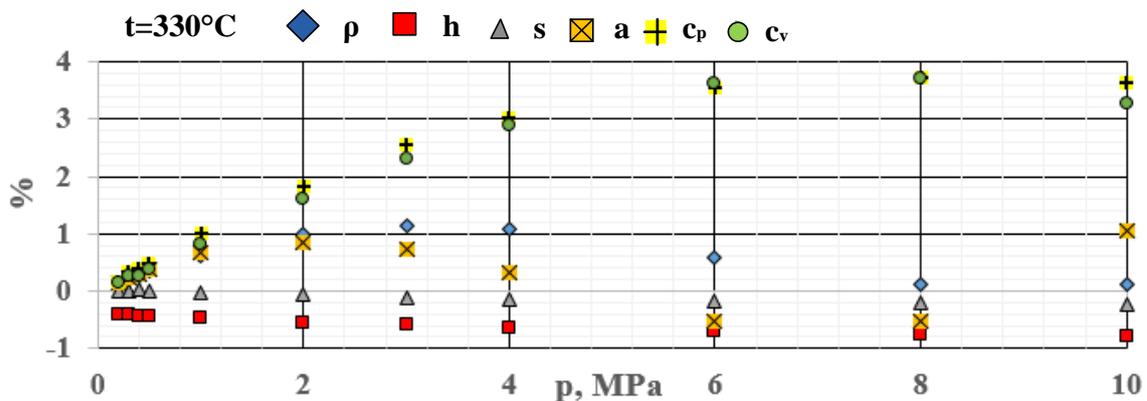


Рис. 3. Результат сравнения значений плотности, энтальпии, энтропии, скорости звука и теплоемкости при изотерме 330°C , рассчитанных по разработанному уравнению состояния с данными по [36].⁷

⁸ Appendix 1

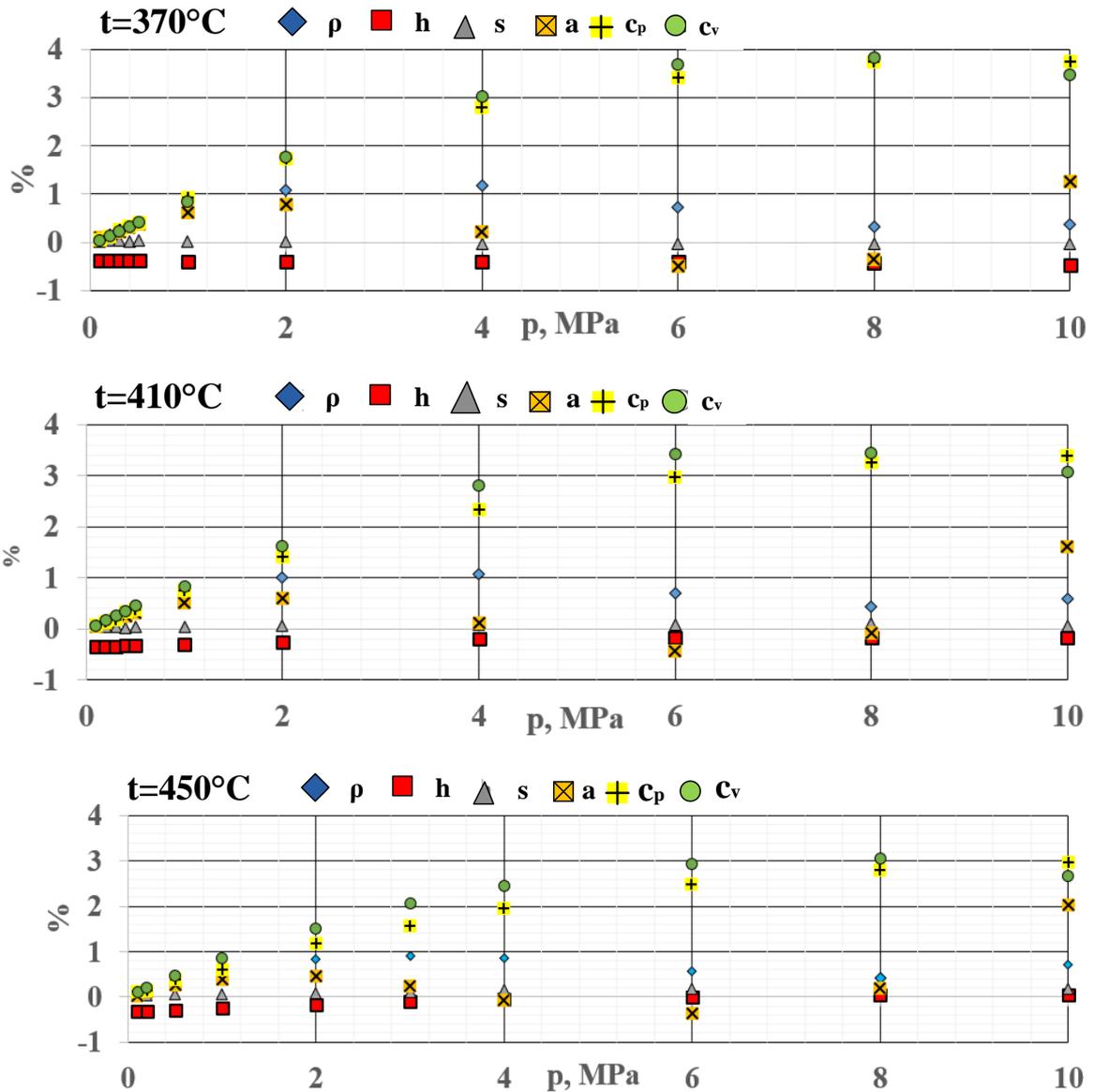


Рис. 4. Результат сравнения значений энтальпии, энтропии, скорости звука и теплоемкости, при изотермах 370°C , 410°C , 450°C , рассчитанных по разработанному уравнению состояния с данными по [36]⁸.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Программа REFPROP [36] (база теплофизических данных NIST) гарантирует достоверную точность расчетов термодинамических свойств октафторциклобутана только до 350°C . Широко распространенные уравнения состояния в виде приведенной энергии Гельмгольца, в том числе используемые в пакете [36] весьма удобны для расчета плотности, энтальпии и энтропии. Однако для расчета теплоемкостей по этим уравнениям требуется дифференцирование

2-ого порядка. Ясно, что в этом случае неопределенность расчетных данных по теплоемкости увеличивается на порядок.

Результаты расчетов, полученные по новому уравнению состояния, подтвердили возможность использования [36] за пределами гарантированного ранее диапазона температур (350°C) вплоть до 470°C для расчета значений плотности, энтальпии, энтропии. Подтверждена такая важная черта используемой [36] расчетной модели – ее экстраполяционные возможности. Как показано на рис. 3,

⁸ Appendix 1

отклонения расчетных данных по двум моделям полученных данных по плотности, энтальпии, энтропии не превышают $\pm 1\%$. Важным обстоятельством является установление опытным путем предела термической стойкости октафторциклобутана (470°C).

Расхождения расчетных значений по теплоемкости во всем диапазоне температур носят одинаковый характер и достигают 4% . Построенное на экспериментальных данных уравнение, полученных в разные периоды, имеет предпочтение для расчета именно значений теплоемкости в связи с тем, что в основу предлагаемого уравнения легли опытные данные именно в области высоких параметров, чего не заложено в аппроксимирующее уравнение [36], по которому считаются свойства в этой области.

Разработанное уравнение состояния позволило проверить согласованность опытных данных полученных авторами данных известных литературных источников. Так, данные авторов [22] имеют среднеквадратические отклонения по плотности не более 1.46% , максимальные отклонения по измеренным значениям плотности [24] не более

0.95 , максимальные отклонения по измеренным значениям плотности [31] не более 1.12% . Имеющиеся данные других литературных источников относятся к невысоким параметрам состояний исследуемого вещества, в то время как авторами настоящей работы были получены экспериментальные данные о плотности октафторциклобутана как в области низких параметров состояний (где было проведено сравнение полученных результатов с пересекающимися данными других литературных источников, указанных в данной работе), так в области высоких параметров состояния.

Значимость полученных результатов заключается в том, что полученное в рамках данной работы экспериментально обоснованное уравнение состояния позволяет выполнить оперативные расчеты, необходимые для проектирования циклов и процессов технологических схем электростанций на базе ОЦР на основе октафторциклобутана во всем диапазоне параметров работы современных энергетических установок.

Работа поддержана грантом РФФИ №17-08-00983.

APPENDIX 1 (ПРИЛОЖЕНИЕ 1)

¹**Fig. 1.** The range of known and new measurements of density of octafluorocyclobutane.

²**Fig. 2.** Graphic illustration of obtaining the optimal equation of state.

^{3,4}**Table 1.** Averaged coefficients of the unified equation of state.

^{5,6}**Table 2.** The coefficients of the equations of ideal gas functions.

^{7,8}**Table 3.** Thermodynamic properties of octafluorocyclobutane.

³**Fig. 3.** Comparison of density, enthalpy, entropy, speed of sound and heat capacity values calculated according to the obtained equation of state with the values from [36].

Литература (References)

- [1] Cammarata G., Cammarata L., Petrone G. Thermodynamic analysis of ORC for energy production from geothermal resources. *Energy Procedia*, 2014, no. 45, pp. 1337-1343.
- [2] Moloney F., Almatrafi E., Goswami D.Y. Working fluid parametric analysis for regenerative supercritical organic Rankine cycles for medium geothermal reservoir temperatures. *Energy Procedia*, 2017, no. 129, pp. 599-606.
- [3] Algieri A., Sebo J. Energetic Investigation of Organic Rankine Cycles (ORCs) for the Exploitation of low-temperature geothermal
- Sources – a possible application in Slovakia. *Procedia computer science*, 2017, no. 109C, pp. 833-840.
- [4] Hu K., Zhu J., Zhang W., Lu X. A case study of an ORC geothermal demonstration system under partial load conditions in Huabei oilfield, China. *Energy procedia*, 2017, no. 142, pp. 1327-1332.
- [5] Pili R., Romagnoli A., Spliethoff H., Wieland Ch.. Techno-economic analysis of waste heat recovery with ORC from fluctuating industrial sources. *Energy procedia*, 2017, no. 0, pp. 1-9.
- [6] Wiedemann J., Span R. Simulation of an exhaust heat driven Rankine-cycle for heavy-duty diesel engines. *Energy procedia*, 2016, no. 88, pp. 531-536.
- [7] Zhao M., Shu G., Tian H., Yan F., Huang G., Hu Ch. The investigation of the recuperative organic Rankine cycle models for the waste heat recovery on vehicles. *Energy procedia*, 2017, no. 129, pp. 732-739.
- [8] Apostol V., Pop H., Dobrovicescu A., Prisecaru T., Alexandru A., Prisecaru M. Thermodynamic analysis of ORC configurations used for WHR from a turbocharged diesel engine. *Procedia Engineering*, 2015, no. 100, pp. 549-558.
- [9] Lee Y., Liu L., Chang Y., Hsieh J. Development and application of a 200 kW ORC generator system for energy recovery in chemical processes. *Energy procedia*, 2017, no. 129, pp. 519-526.

- [10] Priyadarshini S.N., Sivakumar D.B. Waste heat recovery in cement plant. *International journal of engineering research and technology (IJERT)*, 2014, no. 5(3), pp. 814-818.
- [11] Zhiqi W., Najun Z., Jing G. Performance analysis of ORC power generation system with low-temperature waste heat of aluminum reduction cell. *Physics procedia*, 2012, no. 24, pp. 546-553.
- [12] Ramirez M., Epelde M., Gomez de Arteché M., Panizza A.A. Performance evaluation of an ORC unit integrated to a waste heat recovery system in a steel mill. *Energy procedia*, 2017, no. 129, pp. 535-542.
- [13] Murgia S., Valenti G., Colletta D., Costanzo I., Contaldi G. Experimental investigation into an ORC-based low-grade energy recovery system equipped with sliding-vane expander using hot oil from an air compressor as thermal source. *Energy procedia*, 2017, no. 129, pp. 339-346.
- [14] Pantaleo A. M., Fordman J., Oyewunm O.A., De Palma P., Markides Ch. N. Integrating cogeneration and intermittent waste-heat recovery in food processing: microturbines vs. ORC systems in the coffee roasting industry. *Applied energy*, 2018, no. 225, pp. 782-796.
- [15] Zourellis A., Perers B., Donneborg J., Matoricz J. Optimizing efficiency of biomass-fired organic Rankine cycle with concentrated solar power in Denmark. *Energy procedia*, 2018, no. 149, pp. 420-426.
- [16] Pantaleo A.M., Camporeale S.M., Sorrentino A., Miliozzi N., Shah N., Markides Ch. N. Solar/biomass hybrid cycles with thermal storage and bottoming ORC: system integration and economic analysis. *Energy procedia*, 2017, no. 129, pp. 724-731.
- [17] Caldino-Herrera U., Castro L., Jaramillo O. A., Garcia J.C., Urquiza G., Flores F. Small organic Rankine Cycle coupled to parabolic trough solar concentrator. *Energy procedia*, 2017, no. 129, pp. 700-707.
- [18] Freeman J., Guarracino I., Kalogirou S. A., Markides C.N. A small-scale solar organic Rankine cycle combined heat and power system with integrated thermal energy storage. *Applied thermal engineering*, 2017, no. 127, pp. 1543-1554.
- [19] Unguresan P., Petreus D. Potential of solar ORC and PV systems to provide electricity under Romanian climatic conditions. *Energy procedia*, 2016, no. 85, pp. 584-593.
- [20] Ramos A., Chatzopoulou M. A., Freeman J., Markides Ch. N. Optimisation of a high-efficiency solar-driven organic Rankine cycle for applications in the built environment. *Applied energy*, 2018, no. 228, pp. 755-765.
- [21] Cameretti M.C., Ferrara F., Gimelli A., Tuccillo R. Combined MGT – ORC solar – hybrid system. PART B: Component analysis and prime mover selection. *Energy procedia*, 2015, no. 81, pp. 379-389.
- [22] Douslin D.R., Moore R. T., Waddington G. The pressure-volume-temperature properties of perfluorocyclobutane: equations of state, virial coefficients and intermolecular potential energy functions. *Physical chemistry*, 1959, vol.1, pp.50-55.
- [23] Geller Z.I., Porichanskyi E.G., Romanov V.K. Termodinamicheskie svoistva zhidkogo freona-C318 [Thermodynamic properties of liquid refrigerant-C318]. *Teplotfizicheskie svoistva veshstv i materialov. Sb. GSSSD [Thermal physical properties of fluids and materials. Proc. GSSSD]*. Moscow, 1975, vol. 8, pp. 71-78.
- [24] Bambach G. Octafluorocyclobutan C₄F₈. *Kalitetchnik*, 1956, Vol.8, no.11, pp.334-339.
- [25] Furukawa G.T., Mc. Coskey R.E., Reilly M.Z. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1953, vol. 50, no. 6, pp.357-365.
- [26] Kessel'man P.M., Porichanskyi E.G., Romanov V.K., Ponomareva O.P. Complex study of thermophysical properties of refrigerant-C318. *Teplotfizicheskie svoistva veshstv i materialov - Thermophysical properties of substances and materials*, 1977, vol.11, pp. 4-10.
- [27] Danilova T.N. Kholodilnaya tekhnika [Refrigerant technics]. 1968, no.2, pp. 61-62.
- [28] Kessel'man P.M., Zheleznyi V.P. [An experimental study of of the surface tension of freon-C318]. *Sb. GSSSD «Issledovanie teplofizicheskikh svoistv freonov»* [Proc. GSSSD “A study of thermophysical properties of refrigerants”], 1976, Standart publ., pp. 207-214.
- [29] De-Nevers N., Martin J.J. The constant-Volume Heat Capacities of Gaseous Perfluorocyclobutane and Propylene. *Am. I. Chem.J.*, 1960, vol.6, no.1, pp. 43-49.
- [30] Kletskyi A.V. *Issledovanie I opisaniye vzaimosoglasovannyimi uravneniyami termodinamicheskikh svoistv i vyazkosti kholodilnykh agentov*. Diss. dokt. fiz.-mat. nauk [Study and description of thermodynamic properties and viscosity of refrigerants by means of mutually agreed equations. Dr. phys. and math. sci. diss.]. Leningrad, 1978, pp. 285.
- [31] Joseph J. Martin. Thermodynamic Properties of Perfluorocyclobutane. *Journal of Chemical Engineering*, 1962, Vol.8, no.11, pp. 334-339.
- [32] Masi J.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol.75, pp. 5082.
- [33] Altunin V.V., Gvozdkov A.V. *Issledovanie teplofizicheskikh svoistv C-318* [Study of thermophysical properties of C-318] *Scientific report MPEI*, 1968, № state reg. 68035245

- [34] Granchenko P.P., Kuznetsov K.I., Sukhikh A.A., Skorodumov S.V. Eksperimental'nye izmereniya plotnosti oktaftortsiklobutana v oblasti parametrov raboty teplosilovykh ustanovok [Experimental measurements of density of octafluorocyclobutane in the range of the operating parameters of thermal power units]. *Energoberezhenie i vodopodgotovka – Energy savings and water treatment*, 2018, no.4, pp. 53-59.
- [35] Sychev V.V., Vasserman A.A., Kozlov A.D., Spiridonov G.A., Tsymarnyi V.A. Termodinamicheskie svoistva azota [Experimental measurements of density of octafluorocyclobutane

in the range of the operating parameters of thermal power units]. *Izdatelstvo standartov – Standard publ.*, 1977, pp. 352.

- [36] REFPROP 10.0: Reference Fluid Thermodynamic and Transport properties: Copyright 2018 by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the USA.

Сведения об авторах.



Кузнецов Кирилл Игоревич, доцент каф. ТОТ, НИУ «МЭИ», к.т.н. Область научных интересов: циклы ПТУ на нетрадиционных рабочих телах.
E-mail: kikuznlyc@mail.ru



Гранченко Павел Павлович, ассистент каф. ТОТ, НИУ «МЭИ», - Область научных интересов: циклы ПТУ на нетрадиционных рабочих телах и их применение.
E-mail: granchenkov@gmail.com



Сухих Андрей Анатольевич, профессор каф. ТОТ, НИУ «МЭИ», д.т.н. Область научных интересов теплофизические и термодинамические свойства веществ и материалов; энергетическая эффективность.
E-mail: sukhikhaa@mpei.ru



Скородумов Сергей Владимирович, доцент каф. ТОТ, НИУ «МЭИ», к.т.н. Область научных интересов: циклы ПТУ на нетрадиционных рабочих телах и их применение.
E-mail: skorodumov.sv@yandex.ru