

УДК 546.217:621.59

Автоматизированная система для определения теплофизических свойств технических веществ

Е. С. Бодюл

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Канатная, 112, г. Одесса, 65039, Украина

✉ e-mail: bodyulolena@ukr.net

Разработана автоматизированная система ThermoPro 5 для расчета теплофизических свойств более 50 веществ. В автоматизированной системе в основном представлены современные уравнения состояния фундаментального типа, а также виртуальные уравнения состояния для высоких температур и давлений. В системе используется теоретическое уравнение состояния твердого вещества (метана, ксенона), построенное в рамках теории возмущения, где в качестве нулевого приближения выступает кристалл, состоящий из сферических молекул, а в качестве потенциала возмущения – октуполь-октупольное взаимодействие молекул. Система обеспечивает расчет более 30 свойств, среди которых плотность, энтальпия, энтропия, теплоемкости, скорость звука, вязкость, теплопроводность, изотермический дроссель-эффект, коэффициент объемного расширения, число Прандтля и др. Эти величины могут быть определены в однофазной и двухфазной областях и на линиях фазового равновесия при достаточно большом диапазоне температур и давлений для девяти комбинаций независимых переменных. Модули расчета свойств веществ, входящие в систему, можно использовать в программах, предназначенных для решения прикладных задач.

Ключевые слова: Автоматизированная система – Программный модуль – Октуполь – октупольное взаимодействие – Теплофизические свойства – Технически важные вещества – Уравнение состояния.

Автоматизована система для визначення теплофізичних властивостей технічних речовин

О. С. Бодюл

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, м. Одеса, 65039, Україна

Розроблена автоматизована система ThermoPro 5 для розрахунку теплофізичних властивостей більше 50 речовин. В автоматизованій системі в основному представлені сучасні рівняння стану фундаментального типу, а також віртуального рівняння стану для високих температур і тисків. В системі використовується теоретичне рівняння стану твердої речовини (метану, ксенону), побудоване в рамках теорії обурення, де в якості нульового наближення виступає кристал, що складається з сферичних молекул, а в якості потенціалу обурення – октуполь-октупольна взаємодія молекул. Система забезпечує розрахунок понад 30 властивостей, серед яких густина, ен-тальпія, ентропія, теплоємності, швидкість звуку, в'язкість, теплопровідність, ізотермічний дросель-ефект, коефіцієнт об'ємного розширення, число Прандтля та ін. Ці величини можуть бути визначені в однофазній і двофазній областях і на лініях фазового рівноваги при досить великому діапазоні температур і тисків для дев'яти комбінацій незалежних змінних. Модулі розрахунку властивостей речовин, що входять в систему, можна використовувати в програмах, призначених для вирішення прикладних завдань.

Ключові слова: Автоматизована система – Програмний модуль – Октуполь-октупольна взаємодія – Теплофізичні властивості – Технічно важливі речовини – Рівняння стану.

© The Author(s) 2017. This article is an open access publication
This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. Введение

При решении многих задач проектирования и эксплуатации энергетического оборудования необходимо знание теплофизических свойств веществ, используемых в качестве рабочих тел при функционировании аппаратов и машин, установок и систем. Для правильного представления происходящих процессов требуется

достоверное описание термодинамических, транспортных, акустических и других свойств веществ.

В последние годы появилось большое количество публикаций с уравнениями состояния веществ, в том числе перспективных в качестве холодильных агентов. В подавляющем большинстве случаев для уравнений состояния используется форма фундаментального уравнения состояния, выражающая энергии Гельмголь-

ца в зависимости от плотности и температуры. Такие уравнения можно разделить на два типа, соответствующие поставленным задачам, – технические и научные. Соответственно различаются и требования, предъявляемые к таким описаниям свойств.

Для определения теплофизических свойств веществ широко используются возможности вычислительной техники. В настоящее время создана новая версия автоматизированной системы «ThermoPro», при разработке которой была поставлена задача обеспечить пользователей данными о теплофизических свойствах более широкого спектра веществ, используя уравнения состояния научного типа.

В отличие от прежних версий [1, 2] новая версия системы должна определять для ряда веществ свойства на линиях отвердевания и плавления, а также рассчитывать свойства твердых тел. Так, например, в системе предусмотрен расчет термодинамических свойств метана с помощью теоретически обоснованного уравнения состояния твердого метана, построенного в рамках теории возмущений, где в качестве опорной выступает система сферических молекул, а октуполь-октупольное взаимодействие является возмущением. Также в системе предусмотрен расчет термодинамических свойств твердого ксенона.

2. Уравнения состояния, используемые в автоматизированной системе

В разработанной автоматизированной системе в основном представлены современные многопараметрические уравнения состояния. В большинстве случаев используется форма фундаментального уравнения состояния, выражающая энергию Гельмгольца в зависимости от плотности и температуры.

В настоящее время обычно рассматривают несколько категорий многопараметрических уравнений состояния. Особый интерес представляют так называемые «эталонные уравнения состояния» – справочные уравнения, предназначенные для использования как в технических, так и в научных стандартах для описания термодинамических свойств определенного вещества. Достигнутая точность определения свойств может быть различной в зависимости от доступных наборов экспериментальных данных и от используемых для разработки уравнений состояния методов.

Первая группа эталонных уравнений состояния представляют собой высокоточные уравнения состояния, описывающие термодинамические свойства веществ с исключительно качественными экспериментальными данными. Точность определения свойств по таким уравнениям соответствует точности, которая может быть достигнута при использовании самых современных экспериментальных установок для получения данных. Уравнения состояния первой группы могут использоваться для разнообразных научных и технических приложений, которые охватывают, например, потребности в калибровке, тесты физических моделей, испытания новых измерительных приборов и т. п.

Следует отметить, что получение надежных экспериментальных данных и разработка высокоточных уравнений состояния очень трудоемки. Поэтому на сегодняшний день уравнения состояния первой группы

доступны только для нескольких веществ. К ним относятся: азот [3], аргон [4], двуокись углерода [5], вода и водяной пар [6], метан [7], этилен [8].

Доступные сегодня вычислительные мощности компьютерной техники позволяют неограниченно использовать высокоточные уравнения состояния в повседневной работе. Типичными особенностями таких уравнений состояния первой группы является высокая точность в наиболее важных регионах для технических и научных потребностей, точное описание свойств в критической и окологкритической области, возможность выполнения экстраполяции.

Уравнения состояния второй группы также разработаны как уравнения высокого качества для определения термодинамических свойств ряда веществ, но из-за ограничений в отношении имеющихся экспериментальных данных или используемым методам получения уравнения они не удовлетворяют высоким требованиям, которые предъявляются к вышерассмотренным уравнениям состояния. Уравнения второй группы менее точны (примерно в 5-10 раз), чем уравнения первой группы, не используют специальные подходы для описания критической и расширенной критической области и не гарантируют хороших результатов при экстраполяции. Такие уравнения состояния достаточно точны для большинства технических приложений и для различных научных приложений, но когда требуются очень высокие точности, то их следует использовать с осторожностью.

В данной автоматизированной системе в основном представлены фундаментальные уравнения состояния первой и второй группы. Кроме того, для ряда веществ (аргон, ксенон, криптон, неон, азот, кислород, воздух, водород, водяной пар, монооксид углерода, оксид азота, фтор, шестифтористая сера) в системе используются вириальные уравнения состояния, предназначенные для области высоких температур (от 500 до 2500 К) и давлений [9].

Автоматизированная система позволяет рассчитывать термодинамические свойства 58 веществ, таких как: ацетон, азот, аммиак, аргон, бутан, вода и водяной пар, водород (нормальный), параводород, ортоводород, воздух, гелий-4, гексан, гептан, двуокись углерода, дейтерий, ортодейтерий, парадейтерий, декан, диметиловый эфир, изобутан, изогексан, изопентан, кислород, ксенон, криптон, метан, монооксид углерода, неон, неопентан, нонан, окись этилена, оксид азота, октан, пентан, пропан, сульфид водорода, фтор, шестифтористая сера, этан, этанол, этилен, R-116, R-1233zd(E), R-1234yf, R-1234ze(E), R-125, R-134a, R-143a, R-152a, R-161, R-218, R-227ea, R-23, R-245ca, R-245fa, R-32, R-365mfc, R-41.

Для расчета вязкости и теплопроводности используются аналитические зависимости этих свойств от температуры и плотности.

3. Характеристика автоматизированной системы

В настоящее время разработана новая версия автоматизированной системы ThermoPRO 5. В этой версии число веществ, для которых термодинамические свойства определяются по фундаментальным уравнениям состояния, увеличено до 58. В отличие от прежних вер-

сией новая версия системы позволяет определять для ряда веществ свойства на линиях отвердевания и плавления, а также рассчитывать свойства твердых тел.

Так, например, система позволяет рассчитать термодинамические свойства метана с помощью теоретически обоснованного уравнения состояния твердого метана, построенного в рамках теории возмущений, где в качестве опорной выступает система сферических молекул, а октуполь-октупольное взаимодействие является возмущением. Также в системе могут быть рассчитаны термодинамические свойства твердого ксенона.

Система ThermoPRO предоставляет возможность пользователю:

- выбрать из списка необходимое вещество для последующих расчетов;
- выбрать единицы измерения (мольные или удельные);
- указать число значащих цифр в выводимых результатах расчета;
- выбрать область термодинамической поверхности для вычислений (однофазная, двухфазная, на линиях насыщения, отвердевания);
- выбрать из общего числа рассчитываемых свойств необходимые для занесения в таблицу результатов;
- выбрать пару независимых переменных – исходных данных для расчета;
- выбрать тип расчетов (единичный расчет либо для определения значений на изотермах и изобарах расчет в редактируемом диапазоне значений с заданным шагом);
- сохранить результаты расчетов в виде текстового файла для последующего анализа и печати.

Программа позволяет получить полезную информацию о веществе, например, сведения о параметрах в критической точке, в тройной точке, нормальной температуре кипения, вириальных коэффициентах, параметрах потенциала, дипольном моменте, ацентрическом факторе Питцера и др.

Автоматизированная система ThermoPRO позволяет рассчитывать более 30 свойств, среди которых плотность, энтальпия, энтропия, теплоемкости, скорость звука, вязкость, теплопроводность, изотермический дроссель-эффект, коэффициент объемного расширения, число Прандтля и др.

Эти величины могут быть определены при одиннадцати заданных комбинациях независимых переменных (температура–давление, температура–степень сухости, давление–степень сухости, давление–энтальпия, давление–энтропия и др.), т.е. исходных данных для вычислений в однофазной, двухфазной областях и на кривых фазового равновесия.

Поскольку для пользователя данные о свойствах имеют ценность только при наличии информации о достоверности определяемых величин, в программе представлены оценки погрешностей свойств, например таких, как плотность в разных областях термодинамической поверхности, теплоемкости, скорость звука и др.

Пользователь имеет возможность получить более подробную информацию о веществе, физических константах, ссылку на литературные источники, из которых взяты уравнения состояния и уравнения для расчета транспортных свойств. Для каждого вещества приводятся рекомендованные интервалы значений температуры, плотности и давления, при которых справедливы уравнения.

Автоматизированная система ThermoPRO позволяет в указываемом диапазоне значений температуры или давления с выбранным шагом рассчитать и занести в таблицу значения некоторых свойств на линиях плавления. Пользователь также имеет возможность построить графики зависимостей давления и плотности от температуры на линиях плавления и отвердевания, зависимостей температуры от давления. Построенные графики имеются возможность сохранить для последующего использования, например в текстовых файлах.

На рисунке 1 представлен внешний вид диалоговых окон разработанного приложения.

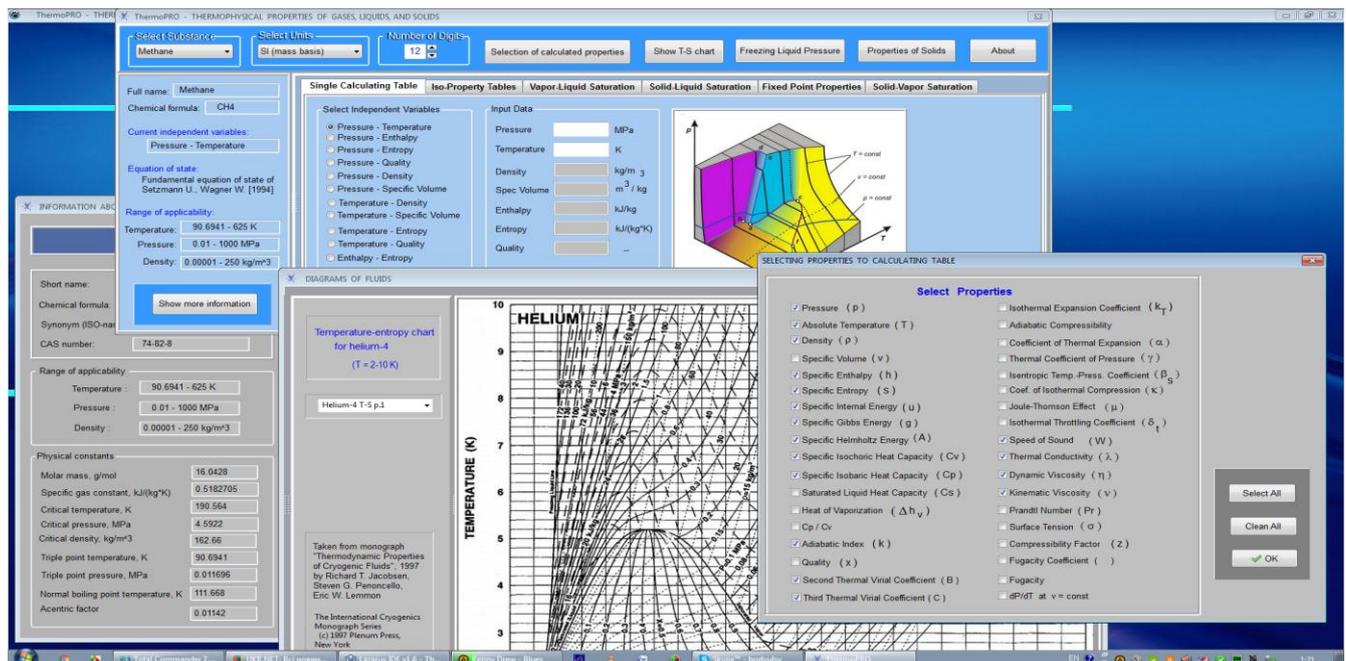


Рисунок 1 – Диалоговые окна автоматизированной системы ThermoPro 5

Система позволяет вывести на экран диаграммы температура-энтропия для рассматриваемых веществ. В системе используются диаграммы T - S из монографии «Теплофизические свойства криогенных веществ», авторы Якобсен и др. (Национальный институт стандартов и технологий США) [10].

В автоматизированной системе используется теоретическое уравнение состояния твердого вещества, построенное в рамках теории возмущения, где в качестве нулевого приближения выступает кристалл, состоящий из сферических молекул, а в качестве потенциала возмущения – октуполь-октупольное взаимодействие молекул. Система позволяет рассчитывать свойства

твердого метана и ксенона, внешний вид диалогового окна с результатами расчетов представлен на рисунке 2/

Исходные тексты модулей написаны на языке программирования Free Pascal, а для создания самой системы использована открытая среда разработки программного обеспечения Lazarus 1.6. Преимуществом свободного программного обеспечения является его общедоступность и бесплатность. Поэтому выбор данной среды визуального программирования позволяет снять все проблемы нелегального использования лицензионного программного обеспечения. Интерфейс текущей версии автоматизированной системы – англоязычный.

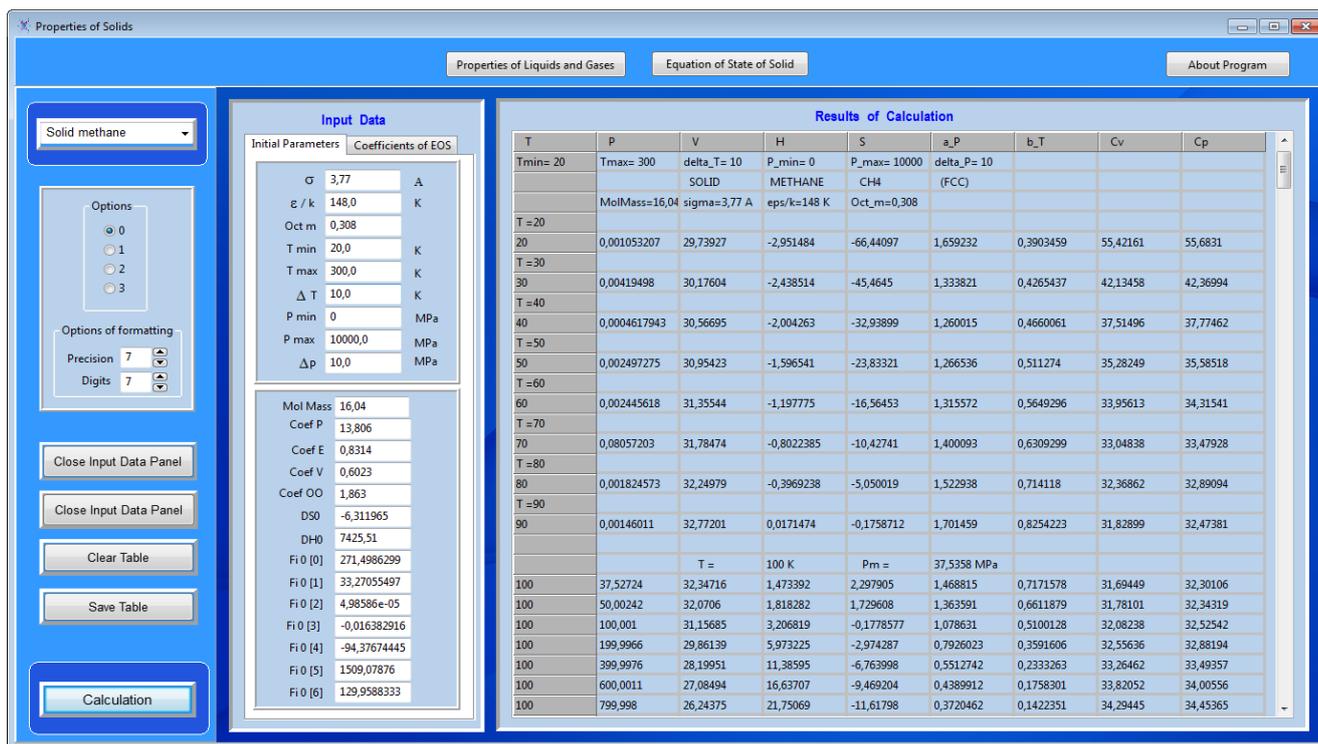


Рисунок 2 – Диалоговое окно с результатами расчетов термодинамических свойств твердого метана

Автоматизированная система предназначена для функционирования под управлением операционной системы Windows. Входящие в нее модули расчета свойств веществ автономны и универсальны. При необходимости они могут быть включены в прикладные программы, связанные с расчетами теплофизических свойств для различных отраслей науки и техники.

4. Заключение

Разработаны программные модули для расчета теплофизических свойств ряда технически важных веществ, позволяющие использовать их в приложениях (прикладных программах) пользователей для многовариантных расчетов при решении технических и научных задач. Расширен перечень веществ, для которых разработанные модули используют большей частью современные высокоточные уравнения состояния. Включенные в систему уравнения с высокой точностью

описывают экспериментальные данные. Разработана новая версия автоматизированной системы ThermoPro 5, обеспечивающая пользователей данными о теплофизических свойствах 58 веществ. Автоматизированная система ThermoPRO 5 позволяет рассчитывать более 30 свойств. Новая версия системы позволяет определять для ряда веществ свойства на линиях отвердевания и плавления, а также рассчитывать свойства твердых тел. Система позволяет рассчитать термодинамические свойства метана с помощью теоретически обоснованного уравнения состояния твердого метана, построенного в рамках теории возмущений, где в качестве опорной выступает система сферических молекул, а октуполь-октупольное взаимодействие является возмущением. Также в системе могут быть рассчитаны термодинамические свойства твердого ксенона. Упрощенные версии программных модулей используются в учебном процессе.

Література

- Vasserman A.A., Slynko A.G., Bodyul S.V., Gondarenko Yu.V., Bodyul E.S. (2001). A Thermophysical Property Databank for Technically Important Gases and Liquids. *International Journal of Thermophysics*, 22(2), 477–485. DOI: <https://doi.org/10.1023/a:1010774831521>
- Vasserman, A.A., Bodyul, S.V., Bodyul, E.S. (2004). The Automated System for Calculating Thermophysical Properties of Fluids and Thermal Processes of Cryogenic Plants. Proc. of Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties. *International Journal of Thermophysics*, 25(2), 371–377. DOI: <https://doi.org/10.1023/b:ijot.0000028474.99046.60>
- Span, R., Lemmon, E., Jacobsen, R., Wagner, W., Yokozeki, A. (2000). A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures From 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29(6), 1361–1433. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1349047>
- Tegeler, Ch., Span, R., Wagner, W. (1999). A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 28(3), 779–850. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.556037>
- Span, R., Wagner, W. (1996). 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. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6), 1509–1596. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555991>
- Wagner, W., Pruss, A. (2002). The IAPWS Formulations 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(2), 387–535. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1461829>
- Setzmann, U., Wagner, W. (1991). A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range From the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(6), 1061–1155. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555898>
- Smukala, J., Span, R., Wagner, W. (2000). New Equation of State for Ethylene Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 450 K at Pressures up to 300 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29(5), 1053–1121. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1329318>
- Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях: Справочник / В. Н. Зубарев, А. Д. Козлов, В. М. Кузнецов и др. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 232 с.
- Jacobsen, R., Penoncello S., Lemmon E. (1997). Thermodynamic Properties of Cryogenic Fluids (The International Cryogenics Monograph Series), *Plenum Press, New York and London*, 312 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1798-0>

Отримана в редакції 22.07.2017, прийнята до друку 08.09.2017

Automated System for Determination of Thermophysical Properties of Technical Substances

E. S. Bodiul

Odesa National Academy of Food Technologies, 112, Kanatna str., Odesa, 65039, Ukraine

✉ e-mail: bodyulolena@ukr.net

The automated system ThermoPro 5 for calculating the thermophysical properties of more than 50 substances was developed. The fundamental type modern equations of state are presented in the automated system as well as the virial equations of state for high temperatures and pressures. The system uses the theoretical equation of the solid substance (methane, xenon) state, constructed in the framework of perturbation theory, where as the zero approximation a crystal consisting of spherical molecules appears, and the octupole-octupole interaction of molecules as the perturbation potential. The system provides calculation of more than 30 properties, including density, enthalpy, entropy, heat capacity, sound velocity, viscosity, thermal conductivity, isothermal choke effect, coefficient of volumetric expansion, Prandtl number, etc. These values can be determined in single-phase and two-phase regions and on lines of phase equilibrium for a sufficiently large range of temperatures and pressures. for nine combinations of independent variables. The modules for calculating the properties of substances that are included into the system can be used in the programs intended for solving application problems.

Key words: Automated system; Program module; Thermophysical properties; Technically important substances; Equation of state.

References

- Vasserman A.A., Slynko A.G., Bodyul S.V., Gondarenko Yu.V., Bodyul E.S. (2001). A Thermophysical Property Databank for Technically Important Gases and Liquids. *International Journal of Thermophysics*, 22(2), 477–485. DOI: <https://doi.org/10.1023/a:1010774831521>
- Vasserman, A.A., Bodyul, S.V., Bodyul, E.S. (2004). The Automated System for Calculating Thermophysical Properties of Fluids and Thermal Processes of Cryogenic Plants. Proc. of Fifteenth Symposium on Thermophysical Properties. *International Journal of Thermophysics*, 25(2), 371–377. DOI: <https://doi.org/10.1023/b:ijot.0000028474.99046.60>

3. **Span, R., Lemmon, E., Jacobsen, R., Wagner, W., Yokozeki, A.** (2000). A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Nitrogen for Temperatures From 63.151 to 1000 K and Pressures to 2200 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29(6), 1361–1433. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1349047>
4. **Tegeler, Ch., Span, R., Wagner, W.** (1999). A New Equation of State for Argon Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 700 K at Pressures up to 1000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 28(3), 779–850. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.556037>
5. **Span, R., Wagner, W.** (1996). 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. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25(6), 1509–1596. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555991>
6. **Wagner, W., Pruss, A.** (2002). The IAPWS Formulations 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(2), 387–535. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1461829>
7. **Setzmann, U., Wagner, W.** (1991). A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range From the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(6), 1061–1155. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.555898>
8. **Smukala, J., Span, R., Wagner, W.** (2000). New Equation of State for Ethylene Covering the Fluid Region for Temperatures From the Melting Line to 450 K at Pressures up to 300 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29(5), 1053–1121. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1329318>
9. Теплофизические свойства технических важных газов при высоких температурах и давлениях: Справочник / В. Н. Зубарев, А. Д. Козлов, В. М. Кузнецов и др. М.: Энергоатомиздат, 1989. 232 с.
10. **Jacobsen, R., Penoncello S., Lemmon E.** (1997). Thermodynamic Properties of Cryogenic Fluids (The International Cryogenics Monograph Series), *Plenum Press, New York and London*, 312 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1798-0>

Received 22 July 2017
Approved 08 September 2017
Available in Internet 30 October 2017