

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗОФАЗНЫХ Н-АЛКАНОВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАБОЧЕГО ПРОЦЕССА В ПОРШНЕВЫХ ДВИГАТЕЛЯХ

Н. М. Кузнецов, С. М. Фролов

ИХФ РАН
г. Москва, Россия

Высокие давления (~ 10 МПа), достигаемые в камерах сгорания поршневых двигателей, обусловлены одновременным действием сжатия и нагрева. При этом газ, находящийся перед сжатием в нормальных условиях (плотность ~ 1 кг/м³), может сжиматься до 100 раз. Другими словами, плотность газа при таком сжатии может достигать 10% от плотности жидкости и 30% от критической плотности. В этих условиях могут проявляться реальные свойства газа, и этот факт следует учитывать при моделировании рабочего процесса двигателей. Цель данной работы — построение уравнений состояния газофазных н-алканов для использования в многомерных газодинамических расчетах рабочего процесса поршневых двигателей.

В зависимости от требуемой точности вычисления термического ($p-v-T$) уравнения состояния реальных газов, в том числе и газообразных н-алканов, используются различные модельные уравнения. В тех случаях, когда при заданных значениях молярного объема v и температуры T достаточно определить давление p с точностью порядка 10% или когда примерно такая же точность достаточна для вычисления v при заданных значениях p и T , широко применяются так называемые коволюмные уравнения, содержащие два–три параметра: уравнения Ван-дер-Ваальса, Редлиха–Квонга, Пенга–Робинсона и др. Для теоретического описания экспериментальных $p-v-T$ данных с точностью порядка 1% используются многопараметрические уравнения состояния. В имеющихся справочни-

ках и монографиях, посвященных первым членам гомологического ряда n -алканов (от метана до n -гексана), приведены уравнения состояния p - v - T , содержащие многие десятки (~ 40 – 50) параметров и представляющие, по существу, сложные формальные математические интерполяции данных. Для многомерных газодинамических расчетов, в которых происходит обращение к уравнению состояния в каждой ячейке вычислительной сетки на каждом временном шаге, такие уравнения состояния непригодны. Кроме того, они получены только для первых членов гомологического ряда n -алканов.

Если не претендовать на хорошее воспроизведение экспериментальных данных в малой окрестности критической точки (по температуре эта окрестность составляет ± 2 – 3 К), то указанное выше большое количество подгоночных параметров не является необходимым для описания экспериментальных данных в пределах их точности. Для этой цели предложены уравнения состояния, содержащие около 10 параметров. Наиболее удачным в применении к углеводородам от метана до n -октана и к ряду других реальных газов является уравнение Бенедикта–Вебба–Рубина, модифицированного Старлингом и Ханом, которое содержит 11 параметров. Такое уравнение можно использовать в газодинамических расчетах, однако применительно к сравнительно малым плотностям газов в поршневых двигателях оно представляется неоправданно сложным. Кроме того, для тяжелых n -алканов параметры такого уравнения состояния не известны.

Имея в виду приложения к поршневым двигателям и возможность представления уравнения состояния в виде, удобном для многомерных газодинамических расчетов, поставленную задачу решали, исходя из следующего требования к точности уравнения состояния: относительная погрешность расчета давления $\Delta p/p$ при заданных значениях температуры и молярной плотности $\rho = 1/v$ не должна превышать 1% при плотностях $\rho \leq \rho_c$, где ρ_c — критическая плотность. Отметим, что многократно проверенные и уточненные экспериментальные p - v - T данные при температурах до 1000–1500 К (для веществ, термически стабильных при таких температурах) и при давлениях до нескольких сотен мегапаскалей обычно имеют такую же точность ($\sim 1\%$).

При низких плотностях уравнение состояния типа Ван-дер-Ваальса можно значительно уточнить путем замены второго вириаль-

ного коэффициента на более точный коэффициент B , полученный для n -алканов Рожичкой и Майером [1]:

$$B = \frac{RT_c}{p_c[f_0 + \omega f_1]};$$

$$f_0 = 0,14445 - \frac{0,33}{\tau} - \frac{0,1385}{\tau^2} - \frac{0,0121}{\tau^3} - \frac{0,000607}{\tau^8};$$

$$f_1 = 0,0637 + \frac{0,331}{\tau^2} - \frac{0,423}{\tau^3} - \frac{0,008}{\tau^8},$$

где T_c — критическая температура, p_c — критическое давление, $\tau \equiv T/T_c$ — приведенная температура, ω — фактор ацентричности. При этом вириальное уравнение состояния, ограниченное четырьмя вириальными коэффициентами, представляется в виде

$$p = \rho RT [1 + B(T)\rho + b^2\rho^2 + b^3\rho^3], \quad (1)$$

где b — коволюм, входящий в слагаемое $RT/(v - b)$ уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Коволом обычно выражают через комбинацию критических параметров, имеющую размерность молярного объема:

$$b = \frac{\lambda RT_c}{p_c}, \quad (2)$$

где λ — числовой коэффициент.

Дальнейшего повышения точности уравнения состояния (1) можно добиться введением для каждого n -алкана зависимости коэффициента λ от температуры и плотности. Сделав такое уточнение для одного из n -алканов (назовем его условно «эталонным»), можно предположить, что в приведенных переменных $\tau \equiv T/T_c$, $r \equiv v_c/v$ оно будет применимо и к другим n -алканам. Конкретная процедура аппроксимации коэффициента λ заключалась в следующем. В качестве «эталонного» алкана выбрали n -бутан. Для него определили зависимость коэффициента λ от плотности на двух изотермах: $T = 450$ и 550 К путем решения системы уравнений (1) и (2) в ряде точек по плотности, взятых из табличных p - ρ - T данных для n -бутана. В каждой точке находили такое значение λ , при котором получалось табличное значение p . Оказалось, что изотермические зависимости $\lambda(\rho)$ близки к линейным. Аппроксимируя их прямыми линиями вида $\lambda = c(T) + d(T)\rho$ на двух изотермах $T = 450$ и 550 К, а

затем аппроксимируя коэффициенты $c(T)$ и $d(T)$ степенными функциями температуры, получили следующую формулу:

$$\lambda = 0,19381\tau^{-0,587} - 0,03734\tau^{-0,1753}r. \quad (3)$$

Подчеркнем, что два коэффициента и два показателя степени в (3) определены подгонкой.

Уточненное уравнение состояния, учитывающее зависимость λ от плотности, легко привести к вириальной форме. Критерием точности полученного уравнения состояния служило сравнение расчета давления с имеющимися данными из области плотностей $\rho/\rho_c \leq 1$ и температур $T \geq 273$ К там и для тех *n*-алканов, где такие данные имеются. Сравнение p - v - T -уравнений (1)–(3) с имеющимися справочными табличными данными для низших *n*-алканов от метана до *n*-гексана показало, что при плотностях $\rho < \rho_c$ его точность почти всюду составляет десятые или сотые доли процента. Максимальное расхождение с экспериментальными данными составило около 1% при давлениях до 10 МПа и около 1,5%–2% при давлениях от 10 до 20 МПа.

Таким образом, в работе предложено простое уравнение состояния в виде вириального ряда с ограниченным числом слагаемых и малым количеством параметров (четыре), которое применимо для *n*-алканов от метана до *n*-гексана и, по-видимому, для более высоких *n*-алканов и удобно для газодинамических приложений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-08-00068).

Литература

1. Younglove, B. A., and J. F. Ely. 1987. Thermophysical properties of fluids. II. Methane, ethane, propane, isobutane and normal butane. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16(4):577–798.