

超临界压力正癸烷定压比热测量*

张筱喆^{1,2}, 闻 洁, 徐国强, 张 楠, 贾洲侠

(1. 北京航空航天大学 能源与动力工程学院 航空发动机气动热力国家级重点实验室, 北京 100191;
2. 沈阳发动机设计研究所, 辽宁 沈阳 110015)

摘 要: 为了准确测量高温高压条件下燃油的定压比热, 基于定压比热与焓值的关系, 提出一种适用于测量高温高压流体定压比热的方法并设计相应的实验装置, 该方法可以显著地减小热损失测量误差对测量结果的影响, 提高比热测量精度。经过误差分析, 在常温至800K范围内, 该方法具有最大3.7%的相对不确定度。利用该方法对正癸烷的定压比热(3MPa和5MPa, 312~797K)进行了标定实验, 实验结果表明, 定压比热测量的平均偏差小于1.8%, 拟临界点附近最大偏差7.6%, 其它温度范围最大偏差不超过4.3%。对3MPa和5MPa下675~797K的正癸烷定压比热数据进行了补充。该方法同样适用于其它流体在该温度范围内的定压比热测量。

关键字: 定压比热; 测量; 正癸烷; 热物性; 超临界

中图分类号: V312 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2017) 01-0214-06

DOI: 10.13675/j. cnki. tjjs. 2017. 01. 028

Isobaric Specific Heat Capacity Measurements of *n*-Decane at Super-Critical Pressures

ZHANG Xiao-zhe^{1,2}, WEN Jie, XU Guo-qiang, ZHANG Nan, JIA Zhou-xia

(1. National Key Laboratory of Science and Technology on Aero-Engine Aero-Thermodynamics, School of Energy and Power Engineering Beihang University, Beijing 100191, China;
2. Shenyang Engine Design and Research Institute, Shenyang 110015, China)

Abstract: In order to measure the isobaric specific heat capacity (c_p) of hydrocarbon fuels at high temperature and high pressure conditions accurately, a new experimental method and device were developed based on the relation between c_p and enthalpy. The influence of heat loss on the measurement accuracy can be reduced significantly based on this method. The relative uncertainty of the method for isobaric heat capacity measurements is 3.7% in the temperature range of 300K to 800K according to the uncertainty analysis. Validation experiments were conducted by measuring the c_p of *n*-decane (3MPa and 5MPa, 312~797K). The test results indicate that the average absolute deviation (AAD) is below 1.8%, and the maximum absolute deviation (MAD) is 4.3%, excluding the pseudo-critical region where the MAD is 7.6% due to sharp variations of isobaric heat capacity. Test results are tabulated in the temperature range of 675K to 797K on 3MPa and 5MPa, which extended the data range of existing data. This method can be also applied to other fluids in similar operating conditions.

Key words: Isobaric specific heat capacity; Measurement; *n*-decane; Thermophysical properties; Super-critical

* 收稿日期: 2015-07-07; 修订日期: 2015-08-31。

基金项目: 国家自然科学基金(50676005)。

作者简介: 张筱喆, 男, 硕士生, 研究领域为工程热物理。E-mail: zhangxiaozhe@buaa.edu.cn

1 引言

随着航空技术的不断发展,发动机涡轮前温度不断提高,热端部件的冷却问题日益成为制约发动机进一步发展的关键问题。而随着增压比的进一步提高,从压气机引出的冷却空气温度也相应升高,导致冷却效率大大下降。在冷气流量和冷却结构都无法大幅改变的前提下,考虑如何降低冷却气温度,提高冷却气品质成为了一个较为有效的方法。

CCA(Cooled Cooling Air)技术,即使用飞机自带燃料对冷却气进行预先冷却,以提高其冷却品质的技术具有广阔的应用前景^[1,2]。一方面,目前国内外使用的航空煤油具有很强的吸热能力。另一方面,温度较高的燃油粘性下降,也更利于喷油嘴喷出和燃烧。

为了使用该技术设计空油换热器,就必须得到燃油的各种物性,包括密度、粘度、导热系数、定压比热等。在临界点处,流体的物性会发生剧烈变化,温度的微小变化会显著影响流体的性质^[3]。例如,对于定压比热而言,在临界点附近会突然增大并趋于无穷大。在压力保持一定并且高于流体临界压力的情况下,定压比热仍存在一个峰值,但趋于平缓^[4]。流体定压比热容最大值所对应的温度称之为“拟临界温度”。

目前,获取物性数据主要有两种方法,一是理论计算,二是实验测量。就理论计算而言,目前还没有成熟的理论方法实现高精度可靠的推算,而且目前所用燃油是由上百种成分组成的混合物,在较高温度下还会发生化学反应,组分不断变化^[5,6],这使得计算更加困难。因此,在实验中对碳氢燃料的物性进行准确的测量仍具有非常重要的意义。

实验测量包括静态法和动态法。Tanaka等采用静态法测量了二甲醚、HFO-1234yf, HFO-1234ze(E)的定压比热,压力最高 5MPa,温度范围为 310~360K,测量精度约为 5%^[7~9]。Abdulagatov等使用静态法测量了 RP-1 在 293~671K 范围内的定压比热,压力最高 60MPa^[10]。文献[11,12]使用动态法分别测量了低温制冷剂和高温空气的定压比热。文献[13]使用动态法中的定义法对常温至 800K 范围内 RP-3 的定压比热进行了测量,但未经高温标定。

本文采用动态法,设计了一套定压比热测量装置及测量方法。为了验证其测量该方法和实验系统的可靠性,选取了正癸烷作为标定物质,这是因为:正癸烷是航空煤油的主要成分之一;其热物性与航

空煤油非常相似;正癸烷毒性较低;且正癸烷有标准数据,是标定实验的理想工质。正癸烷是一种无色液体,临界温度 617.7 K,临界压力 2.103MPa^[14],3MPa 下拟临界点为 648.2K,5MPa 下拟临界点为 707.9K^[15]。本文对其在 3MPa 和 5MPa,常温至 800K 范围内的定压比热数据进行了标定,实验表明,该测量方法是准确可靠的,能够很好满足科研及工程应用。

2 实验原理

单位质量物质改变单位温度时吸收或者释放出的热量称为比热,在系统压力保持不变的条件下的比热称为定压比热,表示为 c_p 。对于一孤立系统,在等压绝热条件下,物质的吸热量等于该物质的焓增,即

$$Q = M(h_2 - h_1) = M \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (1)$$

对于定压开口系统,流体吸热的热量等于流体进出口的焓差,即

$$\Phi = \dot{m} \int_{T_{in}}^{T_{out}} c_p dT \quad (2)$$

式中 T_{in} , T_{out} 别为流体在进出口处的温度。当流体比热在 T_{in} 与 T_{out} 之间可以被看作是线性变化时,上式可变为

$$\Phi = \dot{m} c_p \Big|_{T=\frac{1}{2}(T_{in}+T_{out})} (T_{out} - T_{in}) \quad (3)$$

在实验过程中,由于系统向环境散热,流体实际吸热量等于加热量与散热量之差,即

$$\Phi = \Phi_0 - \Phi_{loss} = UI - \Phi_{loss} \quad (4)$$

式中 U , I 分别为加热电压和电流,于是得到

$$c_p \Big|_{T=\frac{1}{2}(T_{in}+T_{out})} = \frac{UI - \Phi_{loss}}{\dot{m}(T_{out} - T_{in})} \quad (5)$$

从公式(5)可以看出,在有效加热功率已知的前提下,通过不断改变流体的进口温度便可得到流体的定压比热容。

为了保证流体比热在 T_{in} 与 T_{out} 之间可以被看作是线性变化,进出口温差不能选取过大,一般保持在 10℃左右,因此实验段所加功率一般很小。然而随着温度的升高,热损失功率逐渐上升,其所占总加热功率的比重也就逐渐增大。通过实验发现,使用本文中的实验设备,即使采取了抽真空和加遮热屏的措施来减小散热,高温下热损失所占总加热量比重仍然不可忽略,然而由于实验工况与热损失测量工况不能完全相同,且每次实验由于环境因素热损失不断变化,导致热损失的测量值可能存在较大误差。因此,为了更加准确地测量定压比热,设法降低热损

失功率占总加热功率的比值以降低热损失测量误差对比热测量结果的影响是一个较为有效的方法。

基于此理论,本文提出了通过测量焓差来计算 c_p 的方法。其基本原理为保持进口温度为定值 T_0 ,对实验段加不同功率稳定后得到不同的出口温度 T_i ,由

$$h_i = h_0 + \frac{U_i I_i - \Phi_{\text{loss},i}}{\dot{m}} \quad (6)$$

即可得出不同油温下以进口油温为参考温度的焓差。然后由

$$c_p = \frac{dh}{dT} \quad (7)$$

认为 T_i 与 T_{i+1} 之间 c_p 可以被看作是线性变化,则有

$$c_p \Big|_{T=\frac{1}{2}(T_{i+1}+T_i)} = \frac{h_{i+1} - h_i}{T_{i+1} - T_i} = \frac{\frac{U_{i+1} I_{i+1} - \Phi_{\text{loss},i+1}}{\dot{m}} - \frac{U_i I_i - \Phi_{\text{loss},i}}{\dot{m}}}{T_{i+1} - T_i} \quad (8)$$

实验过程中流量 \dot{m} 保持不变,式(8)化为

$$c_p \Big|_{T=\frac{1}{2}(T_{i+1}+T_i)} = \frac{(U_{i+1} I_{i+1} - U_i I_i) - (\Phi_{\text{loss},i+1} - \Phi_{\text{loss},i})}{\dot{m}(T_{i+1} - T_i)} \quad (9)$$

从该式可以看出,其形式与式(5)相同,不同的是加热功率和热损失功率均变成了两个工况点相减,热损失之差占功率之差的比重可以大大减小,经过实验发现,在所有实验工况中,此值最大仅为2%,可以大大减小高温下热损失测量误差对结果的影响,使得定压比热测量在较大温度范围内具有较为可控的精度。

3 实验系统

如图1所示为实验系统总体结构图,主要由供油系统、预热段、实验段、冷却系统和废油收集系统组成。供油系统主要部件为柱塞泵,该泵可提供0~800ml/min的流量和0~15MPa的压力,流量波动小于0.5%。泵出口接有一个脉冲阻尼器,用来稳定供油压力,减小波动。预热段共分两级,由两台20kW可调直流电源进行电加热,可以为实验段提供室温~600℃的进口油温。两级预热段及实验段两端均有绝缘法兰,防止电源短路及漏电。实验段之后通过一个水冷换热器将高温燃油冷却后排入废油桶进行回收。

图2所示为本实验的实验段部分,该装置主要由真空腔和实验段两部分组成,真空腔为对半式,中间使用一个聚四氟乙烯垫片进行密封和绝缘,C口连接

真空泵,实验中其真空压力低于50Pa,以尽可能减小对流换热的影响。在实验管与真空腔外壳间,装有厚度为0.2mm的铝箔遮热屏,以减小实验过程中的辐射热损失。内部为350mm长的实验管,外径为Φ2.2mm,壁厚0.2mm,实验管经过转接头与外侧Φ8mm引管进行连接,Φ8mm管与外壳通过卡套接头进行连接和密封。实验段通过接在Φ8mm管上的铜电极进行电加热,由于两半外壳之间通过绝缘法兰进行了绝缘,因此电流全部流经实验管。实验管上焊有5个热电偶,用于测量壁温并计算热损失,在2.2mm管与8mm管的2个转接头上焊接了2根取压线用于测量实验段电压,与热电偶信号线一起从D口引出并对D口进行密封。油温通过两只长185mm的K型铠装热电偶进行测量,分别通过三通接头从A,B两口插入,直至其端部伸到8转2.2的转接头中间。为了减小进出口温度相减造成的误差,将两只热电偶组成温差热电偶^[16],直接测量进出口温差。

4 不确定度分析

本实验系统中直接测量量有电压 U ,电流 I ,流量 \dot{m} ,进出口温差 ΔT 。使用的仪表及各自的量程、精度如表1所示。

Table 1 Instrument model and accuracy

Item	Instrument model	Range	Accuracy
Voltage	XSP1C/D-HVT1A1S1V0 voltmeter	0~100V	0.2
Current	XSP1C/D-HIT1A1S1V0 ammeter	0~100A	0.2
Mass flow rate	ShouKeShiHua DMF-1- 1 mass flowmeter	0~5g/s	0.15
Temperature	Armoured K type thermocouple class I	-200~ 1300℃	0.4

由式(5)及不确定度传递公式得

$$\varepsilon_{c_p} = \sqrt{\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)^2 (\varepsilon_u^2 + \varepsilon_i^2) + \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2 \varepsilon_{\Phi_{\text{loss}}}^2 + \varepsilon_{\dot{m}}^2 + \varepsilon_{\Delta T}^2} \quad (9)$$

式中 α 为热损失功率所占总加热功率的比值,即

$$\alpha = \frac{\Phi_{\text{loss}}}{\Phi_0} \quad (10)$$

对于定义法,计算得 c_p 的不确定度大于10%。经过分析,这是由于热损失占比 α 在高温下较大,热损失测量不准引起的误差将对最终 c_p 的测量结果造成比较可观的影响,这一点在初期按定义法进行的正癸烷标定实验中也得到了验证:随着温度的升高,测量值与 NIST REFPROP^[15] 软件的计算值之差越来越

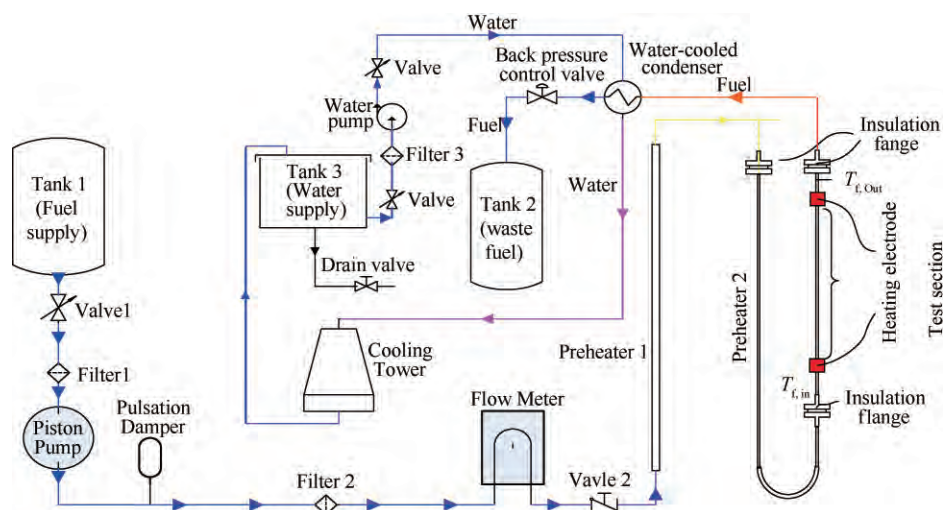


Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

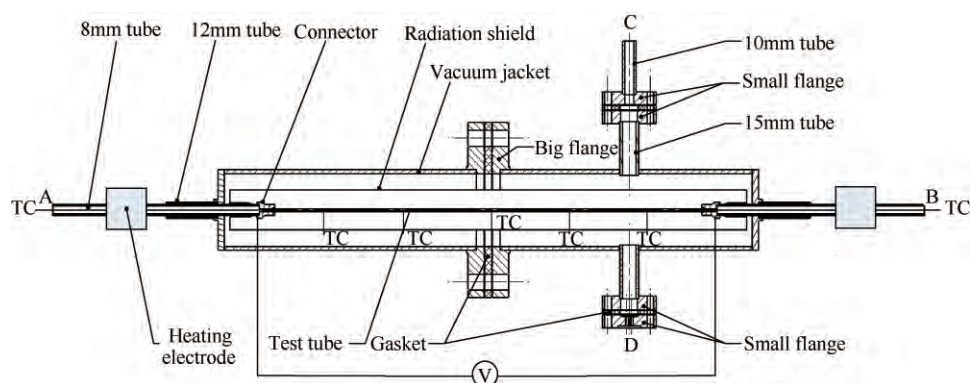


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for isobaric specific heat capacity

越大,在 500℃时测量值较计算值偏大约 8%。

而采用焓差法测量,由两量相减的不确定度传递公式

$$\varepsilon_{a-b} = \sqrt{\left(\frac{a}{b-a}\right)^2 \cdot \varepsilon_a^2 + \left(\frac{b}{b-a}\right)^2 \cdot \varepsilon_b^2} \quad (11)$$

得到功率之差的不确定度为 1.78%,温差的不确定度为 3.16%,由实验数据得到热损失占比 α 最大仅为 2%。

$$\varepsilon_{c_p} = \sqrt{(1.82\%)^2 + (0.714\%)^2 + (0.15\%)^2 + (3.16\%)^2} \approx 3.72\% \quad (12)$$

可见,使用焓差法可以显著提高高温下定压比热的测量精度。

5 实验结果及讨论

为了验证实验系统的可靠性,使用了正癸烷对实验系统进行标定。实验压力分别保持在 3MPa 和 5MPa,温度从室温至 797K,进口油温分别保持在 303K,373K,473K,573K,673K 和 723K,这一方面是因为实验段最大加热功率有限,另一方面是为了减

小功率和温差的测量误差。而且不同进口油温的曲线之间具有重合的一部分,可以验证测量结果的重复性。

3MPa 下测量结果与标准值对比如图 3(a)所示,详细结果参见表 2,其中标准数据由 NIST REFPROP 软件计算得到(需要指出的是,该软件计算时提示 675K 以上的数据超出了使用范围,仅具有参考价值)。从图表中可以看出:在给定压力和温度范围内,平均绝对误差为 1.8%,最大绝对误差为 7.6%。其中,在远离拟临界点的区域,测量值与标准值非常接近,其最大绝对误差为 3.6%,平均绝对误差 1.3%。拟临界点附近误差稍大,最大绝对误差为 7.6%。这是因为拟临界点附近 c_p 变化剧烈,而我们测量的是 $T_i \sim T_{i+1}$ 之间 c_p 的平均值,因此不可避免地出现测量值偏小的情况。只有缩小两个测量点之间的温度间隔才能更好的反应出该点的真实比热,但这又会放大测温的相对误差,导致结果误差增大。

5MPa 下测量结果与标准值对比如图 3(b)所示,详细结果参见表 3。从图中可以看出,5MPa 下 c_p 变化较为平缓。其平均绝对误差为 1.7%,最大绝对误

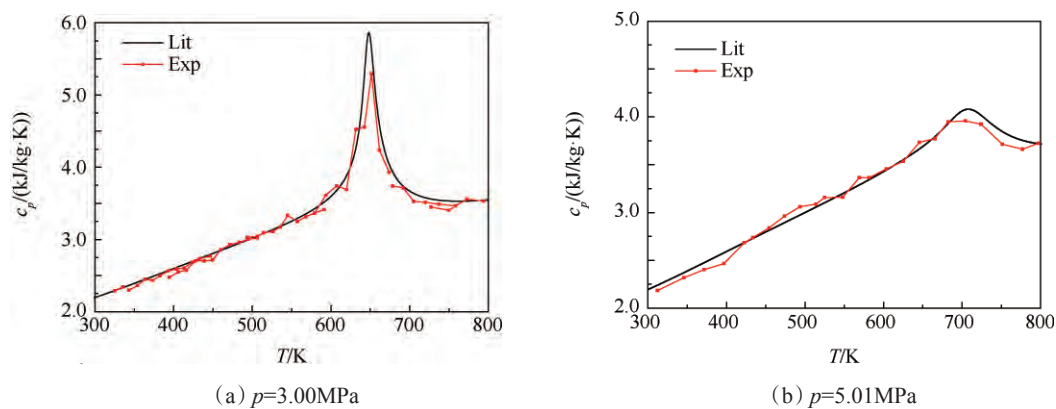


Fig. 3 Capacity of experimental results and reference data

Table 2 Capacity of experimental results and reference data at 3.00MPa

T/K	$c_{p,exp}/(kJ/(kg \cdot K))$	$c_{p,lit}/(kJ/(kg \cdot K))$	Deviation/%	T/K	$c_{p,exp}/(kJ/(kg \cdot K))$	$c_{p,lit}/(kJ/(kg \cdot K))$	Deviation/%
325.02	2.289	2.292	-0.1	545.05	3.333	3.228	3.2
335.49	2.344	2.333	0.5	557.34	3.250	3.292	-1.3
343.24	2.298	2.364	-2.8	567.98	3.315	3.353	-1.1
354.09	2.362	2.408	-1.9	579.20	3.366	3.425	-1.7
363.45	2.448	2.446	0.1	593.52	3.615	3.536	2.2
373.40	2.434	2.487	-2.2	607.43	3.742	3.681	1.7
382.75	2.498	2.526	-1.1	619.88	3.690	3.883	-5.0
392.99	2.563	2.568	-0.2	631.61	4.524	4.264	6.1
403.29	2.592	2.611	-0.7	651.52	5.293	5.634	-6.0
413.02	2.605	2.652	-1.8	661.74	4.232	4.579	-7.6
423.98	2.687	2.698	-0.4	673.97	3.931	4.040	-2.7
432.71	2.733	2.734	0.0	678.12	3.741	3.940	-5.1
446.79	2.771	2.793	-0.8	691.77	3.715	3.739	-0.6
459.84	2.856	2.848	0.3	705.34	3.528	3.637	-3.0
471.59	2.929	2.898	1.1	719.92	3.514	3.578	-1.8
483.35	2.959	2.948	0.4	727.34	3.448	3.560	-3.1
494.64	3.003	2.996	0.2	737.21	3.488	3.544	-1.6
506.41	3.042	3.048	-0.2	750.04	3.405	3.533	-3.6
514.29	3.091	3.083	0.3	758.06	3.465	3.530	-1.9
526.06	3.111	3.136	-0.8	772.41	3.560	3.532	0.8
535.67	3.173	3.182	-0.3	793.97	3.531	3.543	-0.3

Table 3 Capacity of experimental results and reference data at 5.01MPa

T/K	$c_{p,exp}/(kJ/(kg \cdot K))$	$c_{p,lit}/(kJ/(kg \cdot K))$	Deviation/%	T/K	$c_{p,exp}/(kJ/(kg \cdot K))$	$c_{p,lit}/(kJ/(kg \cdot K))$	Deviation/%
312.10	2.184	2.239	-2.5	569.08	3.364	3.287	2.3
345.82	2.319	2.371	-2.2	581.53	3.364	3.343	0.6
371.32	2.402	2.474	-2.9	603.60	3.456	3.445	0.3
396.60	2.466	2.578	-4.3	625.18	3.537	3.552	-0.4
422.58	2.684	2.684	0.0	645.81	3.734	3.664	1.9
433.42	2.738	2.728	0.3	665.39	3.773	3.791	-0.5
454.11	2.838	2.813	0.9	682.32	3.948	3.929	0.5
474.01	2.963	2.894	2.4	704.15	3.956	4.075	-2.9
493.53	3.061	2.973	3.0	724.10	3.923	4.018	-2.4
513.85	3.088	3.055	1.1	751.19	3.714	3.847	-3.5
524.77	3.156	3.099	1.9	777.00	3.662	3.754	-2.5
547.88	3.159	3.196	-1.2	797.34	3.724	3.719	0.1

差为4.3%,能够较好地满足科研及工程应用。

6 结 论

(1)本文提出的测量流体定压比热的方法和设计的实验装置,能够显著减小热损失对测量结果的影响。

(2)使用正癸烷在3MPa,5MPa压力下300~800K的温度范围进行了标定实验,结果表明,在实验压力和温度范围内,定压比热测量的平均偏差小于1.8%,拟临界点附近最大偏差7.6%,其它区域最大偏差不超过4.3%。并对NIST软件该压力下675K~800K的正癸烷定压比热数据进行了补充。

(3)该方案同样适用于其它流体在该温度范围内的定压比热测量,能够较好地满足科研及工程应用。

参考文献:

- [1] Bruening G B, Chang W S. Cooled Cooling Air Systems for Turbine Thermal Management[R]. ASME 1999-GT-14.
- [2] Huang He, Spadaccini L J, Sobel D R. Fuel-Cooled Thermal Management for Advanced Aeroengines [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2004, 126(2): 284-293.
- [3] 黄禹,沈飏,张鹏,等. 超临界流体传热综述[J]. *低温与超导*, 2008, 36(10): 44-50.
- [4] 陈听宽. 两相流与传热研究[M]. 西安:西安交通大学出版社, 2004: 57-193.
- [5] 范学军,俞刚. 大庆RP-3航空煤油热物性分析[J]. *推进技术*, 2006, 27(2): 187-192. (FAN Xue-jun, YU Gang. Analysis of Thermophysical Properties of Daqing RP-3 Aviation Kerosene[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(2): 187-192.)
- [6] 郑东,于维铭,钟北京. RP-3航空煤油替代燃料及其化学反应动力学模型[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(4), 636-642.
- [7] Tanaka K, Takahashi G, Higashi Y. Measurements of the Isobaric Specific Heat Capacities for Trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234ze(E)) in the Liquid Phase [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(6): 2267-2270.
- [8] Tanaka K, Higashi Y. Measurements of the Isobaric Specific Heat Capacity and Density for Dimethyl Ether in the Liquid State [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(8): 2658-2661.
- [9] Tanaka K, Higashi Y, Akasaka R. Measurements of the Isobaric Specific Heat Capacity and Density for HFO-1234yf in the Liquid State [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, 55(2): 901-903.
- [10] Abdulagatov I M, Azizov N D. Heat Capacity of Rocket Propellant (RP-1 Fuel) at High Temperatures and High Pressures [J]. *Fuel*, 2011, 90(2): 563-567.
- [11] 高能,蒋云云,何一坚,等. 一种制冷剂液态比定压热容的测量装置[J]. *工程热物理学报*, 2015, 36(4): 709-713.
- [12] 王滨,苏志军,鲍雷. 高温空气定压比热测量仪的研制[J]. *节能技术*, 1993, 3(8): 12-15.
- [13] Deng H W, Zhu K, Xu G Q, et al. Isobaric Specific Heat Capacity Measurement for Kerosene RP-3 in the Near-Critical and Supercritical Regions [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57(2): 263-268.
- [14] Lemmon E W, Span R. Short Fundamental Equations of State for 20 Industrial Fluids [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2006, 51(3): 785-850.
- [15] Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O. Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP). Version 9.0, NIST Standard Reference Database 23 [S]. USA: National Institute of Standard and Technology, 2007.
- [16] 游伯坤,阙家钜. 温度测量与仪表-热电偶和热电阻 [M]. 北京:科学技术文献出版社, 1990: 73-74.

(编辑:梅瑛)