

24/26

Rabinović, V.A., G.I. Cojman:

Zustandsgleichung und thermodynamische
Eigenschaften flüssigen Ammoniaks

In dem Aufsatz wird eine Zustandsgleichung dargestellt, die auf p-v-t-Versuchswerten im Bereich der spezifischen Volumina $v = 1,6 \div 2,4$ l/kg und der Temperaturen $t = 30 \div 180^\circ\text{C}$ basiert und für die Berechnung thermischer und kalorischer Eigenschaften flüssigen Ammoniaks gilt.

Der größte Teil der in den Quellen angegebenen Versuchswerte für die thermischen Eigenschaften von Ammoniak erfaßt lediglich die gasförmige Phase und nur die Angaben von Keyes [1] schließen auch Werte für die spezifischen Volumina flüssigen Ammoniaks ein.

Zahlreiche Untersuchungen [2 - 7], die untereinander gut übereinstimmen, wurden an der Sättigungskurve im flüssigen Bereich durchgeführt.

Obwohl Arbeiten vieler Autoren dem Problem der Aufstellung einer Zustandsgleichung für die flüssige Phase gewidmet sind, gibt es jedoch noch keine zuverlässige Methode dafür, wie man sie gewinnt. Wie die Untersuchungen [8] ergaben, werden die thermodynamischen Eigenschaften der flüssigen Phase bei konstanter Temperatur von der Gleichung Birons beschrieben; je größer jedoch die Annäherung an die kritische Temperatur wird, desto stärker nehmen die Abweichungen der berechneten Drücke von den Versuchswerten zu.

Ein anderes Verfahren, eine Zustandsgleichung für die flüssige Phase von Ammoniak aufzustellen, ist eine Analogie zur gasförmigen Phase in Form einer Funktion der Variablen v und T und zwar

(1)

Die mathematische Struktur dieses Ausdrucks kann man durch die Anwendung der bekannten thermodynamischen Bezie-

hungen lösen:

(2)

Nach zweifacher Integration der Beziehung (2) nach der Temperatur und unter Berücksichtigung, daß

<a> ist, (2)

erhalten wir

(3)

Die Bestimmung der analytischen Ausdrücke für die Funktionen, die zur Zustandsgleichung führen, ist mit Hilfe eines Stützgitters thermischer Werte für flüssiges Ammoniak, das durch eine genaue graphische ausgleichende Darstellung der Angaben [1] nach Isochoren und Isothermen gewonnen wurde, durchführbar. Dabei muß folgender Umstand beachtet werden. Wie die vorgenommene Abstimmung zeigte, liegen die Versuchspunkte von Keyes [1] nicht auf glatten Linien (Isochorenschnitte); die Streuung im Druck erreicht 4% und mehr, was auf Abbildung 1 deutlich dargestellt ist. Im Rahmen der Genauigkeit des oben genannten Versuches war es möglich, für den Größenbereich

$$v = 1,6 \div 2,4 \text{ l/kg} \quad \text{und} \quad t = 30 \div 180^\circ\text{C}$$

die Isochoren flüssigen Ammoniaks in Form gerader Linien darzustellen, die an der Sättigungskurve durch die entsprechenden Punkte verlaufen. Infolgedessen sieht die Gleichung für unseren konkreten Fall folgendermaßen aus:

(4)

Mit Hilfe eines Gitters von Stützwerten auf jeder Isochore in Tabellenform wurde die Funktion B_v ermittelt und in Abhängigkeit vom spezifischen Volumen dargestellt (Abbildung 2).

Durch Einsetzung der bereits ermittelten Werte der Funktion B_v sowie der gefundenen Punkte an der Sättigungskurve (Index s), wurde auf jeder Isochore die Funktion A_v aus der Beziehung

bestimmt (s. Abbildung 2).

Die Funktionen A_v und B_v sind mit hinreichender Genauig-

keit durch die analytischen Ausdrücke

(5)

(6)

bestimmbar.

Zu erwähnen ist hierbei folgendes. Um eine größtmögliche Einfachheit der analytischen Ausdrücke (5) und (6) bei gleichzeitiger Gewährleistung befriedigender Genauigkeit zu erreichen, wurde von uns für die Kurven A_v und B_v die graphische Korrektur ΔB eingeführt, die eine Funktion des spezifischen Volumens ist (s. Abbildung 3). Die kleinen absoluten Werte von ΔB ermöglichen ihre graphische Definition (Bestimmung) mit großer Genauigkeit für die Sollwerte des spezifischen Volumens; sie ermöglichen weiter eine zuverlässige graphische Integration der Funktion ΔB , die für die Berechnung der kalorischen Größen notwendig ist.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, stimmen die errechneten Werte der spezifischen Volumina an der Sättigungskurve auf der Flüssigkeitsseite fast vollständig mit den Angaben von Plank [7] überein.

In Tabelle 2 sind die errechneten Werte der spezifischen Volumina von flüssigem Ammoniak auf vier Isothermen den Meßwerten [1] gegenübergestellt. Insgesamt läßt sich auf jeder Isotherme eine völlig befriedigende Übereinstimmung der berechneten Größen mit den Meßgrößen feststellen. Die größten Differenzen treten bei kleinen Drücken auf, was seine Ursache in der Abweichung der Angaben [1] und [7] hat.

Auf der Grundlage der Zustandsgleichung für flüssiges Ammoniak (4) wurden bei Anwendung der bekannten thermodynamischen Beziehungen folgende Ausdrücke für die Berechnung der kalorischen Größen gewonnen:

(7)

(8)

In den Ausdrücken (7) und (8) sind i_f , S_f und v_f konstante Werte der Enthalpie, Entropie und des spezifischen Volumens von flüssigem Ammoniak. Bei unter den kritischen Tem-

peraturen liegenden Temperaturen ($t < t_k$) werden diese konstanten Werte auf der Sättigungskurve gewählt, d.h. $i_f = i'$, $S_f = S'$, $v_f = v'$. Bei über den kritischen Temperaturen liegenden Temperaturen ($t > t_k$) werden die konstanten Werte der besagten Größen konkret auf jeder Isotherme im Punkt mit der reduzierten Dichte $\omega = v_k/v = 1,775$ gewählt, der dem spezifischen Volumen $v_f = 2,3974$ l/kg entspricht.

Nach [9] können bei $v_f = 2,3974$ l/kg die Werte der Größen p_f , i_f und S_f auf den Isothermen oberhalb der kritischen Isotherme für die Bestimmung der kalorischen Größen nach den Beziehungen (7) und (8) berechnet werden.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die vorgeschlagene Zustandsgleichung für flüssiges Ammoniak nicht nur zur Berechnung der thermischen Größen von NH_3 , sondern auch der kalorischen Größen angewandt werden kann.

Mit der dargestellten Zustandsgleichung sind detaillierte Tabellen der thermodynamischen Eigenschaften von flüssigem Ammoniak bei Temperaturen $t = 30 \div 180^\circ\text{C}$ im Druckbereich $p = 1 \div 500$ kg/cm² aufgestellt worden, die heute bei ingenieurmäßigen Berechnungen angewandt werden.

Abbildung 1. Isochoren $p = f(t)$ für Ammoniak:
 1 - Werte von Keyes;
 2 - Werte von Plank
 ($p, \text{atm}; t, ^\circ\text{C}$)

Abbildung 2. Abhängigkeit von A_v und B_v vom spezifischen Volumen
 (cm^3/kg)

Abbildung 3. Abhängigkeit der Korrektur ΔB und
 $\int \Delta B$ vom spezifischen Volumen

Tabelle 1. Vergleich der mit der Gleichung (4) gefundenen Werte der spezifischen Volumina an der Sättigungskurve mit den Angaben von Plank [7].

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \frac{\text{kg}_2}{\text{cm}^2}$	[7]	$\frac{v', \text{l/kg}}{\quad\quad\quad} \quad (4)$	$\Delta v'$
---------------------	--------------------------------------	-----	---	-------------

Tabelle 2. Vergleich der Versuchswerte der spezifischen Volumina v_{op} $\langle v_{\text{Vers}} \rangle$ mit den errechneten Werten v_r $\langle v_{\text{err}} \rangle$

<u>1. Sp.</u>	<u>2. Sp.</u>	<u>3. Sp.</u>	<u>4. Sp.</u>	<u>5. Sp.</u>	<u>6. Sp.</u>
$p,$ atm	$v_{op},$ l/kg	$v_r,$ l/kg	$p,$ atm	$v_{op},$ l/kg	$v_r,$ l/kg
<u>7. Sp.</u>	<u>8. Sp.</u>	<u>9. Sp.</u>	<u>10. Sp.</u>	<u>11. Sp.</u>	<u>12. Sp.</u>
$p,$ atm	$v_{op},$ l/kg	$v_r,$ l/kg	$p,$ atm	$v_{op},$ l/kg	$v_r,$ l/kg

T a b e l l e 3.

Vergleich der errechneten kalorischen Größen mit den Tabellenangaben [10] ($T = 330 \text{ }^{\circ}\text{K}$)

p, atm	i, kcal/kg		S, kcal/kg $\cdot^{\circ}\text{K}$	
	nach [10]	err.	nach [10]	err.

L i t e r a t u r


1. Keyes : J. Amer. chem. Soc., 53 (1931) 965
2. Cragoe and Harper : Sci. Pap. U. S. Bur. Stand.,
(1921) Nr 420
3. Keyes and Brownlee : Thermodynamic Properties
of Ammonia, John Wiley,
New York, 1916
4. Keyes and Brownlee : J. Amer. Chem. Soc.,
40 (1918) 25
5. Goodenough and Mosher : Bull. Univ.,
(1913) Nr 66
6. Cragoe, Meyers and Taylor : J. Amer. chem.
Soc., 42 (1920) 206
7. Plank, R.: Handbuch der Kältetechnik, Bd 4, Berlin, 1956
8. Mamedov, A.M.: Trudy AzII im. Azizbekova, 12 (1956)
9. Cojman, G.I.: "Neft' i gaz", (1959) Nr 12
10. Davies, P.: Editor Din London F. Butterworths Scient.
Publs., 1956

[18. 4. 1960]

Central'noe proektno-konstruktorskoe
bjuro Nr 3, g. Odessa
<Zentrales Projektierungs- und Kon-
struktionsbüro Nr 3, Odessa>
Institut inženerov morskogo flota,
g. Odessa
<Marine-Ingenieurschule, Odessa>

Stuttgart, den 22.5.1968

i.A.



(Monika Wagenknecht)

Dipl.-Übersetzerin

В. А. Рабинович, Г. И. Цойман

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОГО АММИАКА

В статье приводится уравнение состояния, составленное на базе опытных $p-v-t$ данных в интервале удельных объемов $v=1,6 \div 2,4$ л/кг и температур $t=30 \div 180^\circ\text{C}$, справедливое для расчета термических и калорических свойств жидкого аммиака.

Имеющиеся в литературе экспериментальные величины по термическим свойствам аммиака в абсолютном большинстве своем охватывают лишь газовую фазу и только данные Кейса [1] включают в себя также значения по удельным объемам жидкого аммиака.

На кривой насыщения в области жидкости было выполнено большое количество исследований [2—7], которые хорошо между собой увязываются.

Хотя вопросу составления уравнения состояния для жидкости были посвящены работы многих авторов, однако еще не существует надежной методики его получения. Как показали исследования [8], термодинамические свойства жидкости при постоянной температуре описываются уравнением Бирона, однако по мере приближения к критической температуре отклонения расчетных давлений от опытных резко возрастают.

Другой путь состоит в представлении уравнения состояния для жидкой фазы аммиака по аналогии с газовой фазой в виде функции переменных v и T , а именно

$$p = F(v, T). \quad (1)$$

Математическую структуру этого выражения можно раскрыть путем использования известного термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v. \quad (2)$$

Дважды проинтегрировав соотношение (2) по температуре и учтя, что

$$\Delta c_v = c_v - c_{v_\infty} = \varphi(T, v), \quad (2)$$

получим

$$p = A(v) + B(v)T + \iint \frac{\partial \varphi}{\partial v} \frac{dT}{T} dT. \quad (3)$$

Определение аналитических выражений для функций, входящих в уравнение состояния, может быть осуществлено при помощи опорной сетки термических данных жидкого аммиака, полученной в результате тщательного графического согласования данных [1] по изохорным и

изотермическим сечениям. При этом следует обратить внимание на следующее. Как показало проведенное согласование, экспериментальные точки Кейса [1] не ложатся на плавные линии в изохорных сечениях, причем разброс точек по давлению достигает 4 % и более, что хорошо иллюстрируется рис. 1. В пределах точности указанного эксперимента для интервала параметров $v=1,6 \div 2,4$ л/кг и $t=30 \div 180^\circ\text{C}$ оказалось возможным изохоры жидкого аммиака представить в виде прямых линий, проходящих через соответственные точки на кривой насыщения. Поэтому уравнение для нашего конкретного случая примет вид

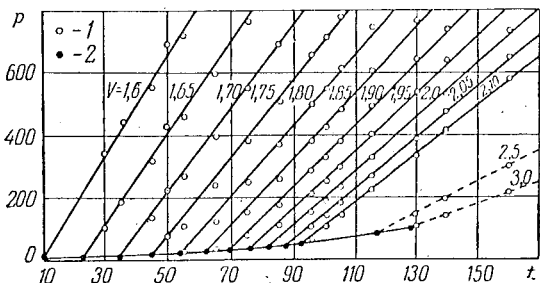


Рис. 1. Изохоры $p=f(t)$ для аммиака: 1—данные Кейса; 2—данные Пиланка (p , атм; t , $^\circ\text{C}$)

$$p = A_v + B_v T. \quad (4)$$

При помощи сетки опорных данных на каждой изохоре в табличной форме была выделена функция B_v и построена в зависимости от удельного объема (рис. 2).

Путем использования уже найденных значений функции B_v , а также найденных точек на кривой насыщения (индекс s) на каждой изохоре была определена функция A_v (см. рис. 2) из соотношения

$$A_v = p_s - B_v T_s.$$

Функции A_v и B_v с достаточной степенью точности могут быть определены аналитическими выражениями:

$$A_v = 412,9 - 11089 v^{-1,682}; \quad (5)$$

$$B_v = 2,6876 + 77,827 v^{-3,706} + \Delta B. \quad (6)$$

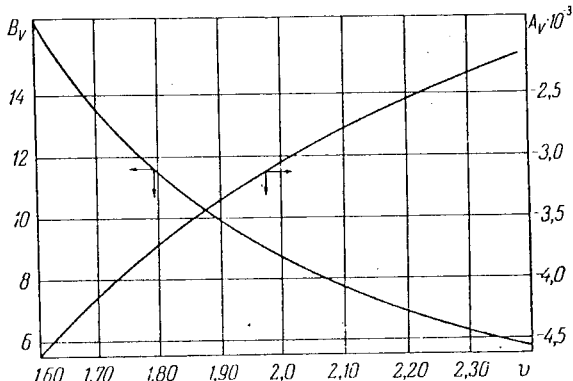


Рис. 2. Зависимость A_v и B_v от удельного объема ($\text{см}^3/\text{кг}$)

При этом необходимо отметить следующее. С целью достижения максимально возможной простоты аналитических выражений (5) и (6) при одновременном обеспечении высокой точности удовлетворения кривым A_v и B_v нами была введена графическая поправка ΔB , являющаяся функцией удельного объема (см. рис. 3). Небольшие абсолютные значения ΔB позволяют графически определять значения ее с

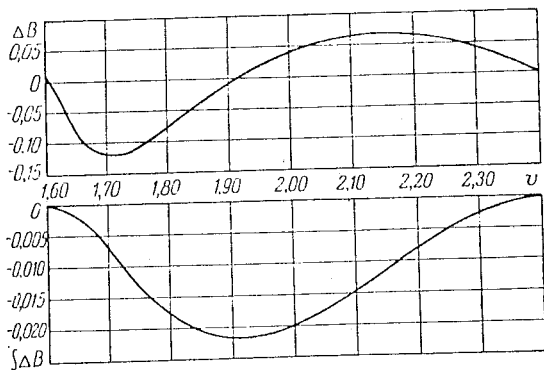


Рис. 3. Зависимость поправки ΔB и $\int \Delta B$ от удельного объема

высокой точностью для заданных значений удельного объема, а также дают возможность производить надежное графическое интегрирование функции ΔB , необходимое для расчета калорических величин.

Как видно из табл. 1, расчетные значения удельных объемов на кривой насыщения со стороны жидкости почти полностью совпадают с данными Планка [7].

Таблица 1

Сравнение значений удельных объемов на кривой насыщения, найденных по уравнению (4), с данными Планка [7]

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \frac{\text{кг}}{\text{см}^3}$	$v', \text{ л/кг}$		$\Delta v'$
		[7]	(4)	
10	6,27	1,6008	1,6001	+0,0007
20	8,74	1,6386	1,6389	-0,0003
30	11,90	1,6800	1,6796	+0,0004
40	15,85	1,7257	1,7256	+0,0001
50	20,73	1,7775	1,7781	-0,0006
60	26,66	1,8384	1,8383	+0,0001
70	33,77	1,9056	1,9058	-0,0002
80	42,26	1,9835	1,9837	-0,0002
90	52,24	2,0764	2,0763	+0,0001
100	63,87	2,1915	2,1917	-0,0002
110	77,32	2,3442	2,3444	-0,0002

В табл. 2 сопоставлены расчетные значения удельных объемов жидкого аммиака на четырех изотермах с опытными данными [1]. В целом на каждой изотерме наблюдается вполне удовлетворительное совпадение расчетных и опытных величин. Наибольшие расхождения имеют место при малых давлениях, что объясняется несогласованностью данных [1] и [7].

На базе уравнения состояния для жидкого аммиака (4) при использовании известных термодинамических соотношений были получены следующие выражения для расчета калорических величин:

$$i = i_f - A \int_{v_f}^v A_v dv + A (p v - p_f v_f); \quad (7)$$

$$S = S_f + \int_{v_f}^v B_v dv. \quad (8)$$

В формулах (7) и (8) i_f , S_f и v_f — фиксированные значения энтальпии, энтропии и удельного объема жидкого аммиака. При температурах ниже критических ($t < t_k$) эти фиксированные значения выбираются на кривой насыщения, т. е. $i_f = i'$, $S_f = S'$, $v_f = v'$. При температурах выше критических ($t > t_k$) фиксированные значения указанных величин выбираются конкретно на каждой изотерме в точке с приведенной плотностью $\omega = v_k/v = 1,775$, которая соответствует удельному объему $v_f = 2,3974 \text{ л/кг}$.

Таблица 2

Сравнение опытных значений удельных объемов $v_{оп}$ с расчетными v_p

$t = 34,86^\circ\text{C}$			$t = 75,065^\circ\text{C}$			$t = 95,46^\circ\text{C}$			$t = 129,862^\circ\text{C}$		
P , атм	$v_{оп}$, л/кг	v_p , л/кг	P , атм	$v_{оп}$, л/кг	v_p , л/кг	P , атм	$v_{оп}$, л/кг	v_p , л/кг	P , атм	$v_{оп}$, л/кг	v_p , л/кг
425,94	1,60	1,597	765,45	1,65	1,653	658,86	1,75	1,746	645,79	1,90	1,894
186,73	1,65	1,650	550,59	1,70	1,702	502,22	1,80	1,798	543,59	1,95	1,946
18,23	1,70	1,699	383,43	1,75	1,753	383,73	1,85	1,850	459,10	2,00	2,000
—	—	—	251,94	1,80	1,806	288,95	1,90	1,902	391,46	2,05	2,054
—	—	—	154,49	1,85	1,857	214,36	1,95	1,953	337,14	2,10	2,107
—	—	—	78,16	1,90	1,909	151,50	2,00	2,005	—	—	—
—	—	—	—	—	—	106,83	2,05	2,059	—	—	—
—	—	—	—	—	—	68,81	2,10	2,114	—	—	—

По [9] при $v_f = 2,3974$ л/кг можно рассчитать значения величин p_f , i_f и S_f на изотермах выше критической для вычисления калорических величин по формулам (7) и (8).

Из табл. 3 видно, что предлагаемое уравнение состояния для жидкого аммиака пригодно не только для расчета термических величин NH_3 , но и для расчета калорических величин.

Таблица 3
Сравнение расчетных калорических величин с табличными данными [10] ($T=330^\circ K$)

p , атм	i , ккал/кг		S , ккал/кг·°K	
	по [10]	расчетн.	по [10]	расчетн.
30	295,1	295,1	1,5742	1,5732
40	295,1	295,0	1,5713	1,5717
50	295,1	295,0	1,5695	1,5703
60	295,1	294,9	1,5683	1,5688
70	295,1	294,8	1,5671	1,5674
80	295,1	294,8	1,5654	1,5660
90	295,1	294,8	1,5642	1,5646
100	295,1	294,8	1,5630	1,5632
120	295,2	294,8	1,5607	1,5606
140	295,2	294,8	1,5583	1,5581
160	295,3	294,8	1,5566	1,5556
180	295,3	294,9	1,5542	1,5532
200	295,4	295,0	1,5525	1,5509
220	295,5	295,1	1,5501	1,5487
240	295,6	295,2	1,5484	1,5466
260	295,8	295,4	1,5460	1,5445
280	295,9	295,5	1,5442	1,5424
300	296,1	295,7	1,5425	1,5402
320	296,2	295,9	1,5401	1,5386
340	296,4	296,1	1,5384	1,5367
360	296,6	296,3	1,5366	1,5342
380	296,9	296,5	1,5349	1,5331
400	297,2	296,8	1,5337	1,5314
450	297,9	297,4	1,5296	1,5271
500	298,6	298,1	1,5255	1,5232

По предложенному уравнению состояния составлены подробные таблицы термодинамических свойств жидкого аммиака при температурах $t=30-180^\circ C$ в интервале давлений $p=1-500$ кг/см², которые в настоящее время используются при инженерных расчетах.

SUMMARY

In the paper an equation of state is given for liquid ammonia, based on $p-v-t$ data. The equation holds for temperatures $t=30-180^\circ C$ and specific volumes $v=1.6-2.4$ lit/kg. The equation can be used for calculating caloric and thermophysical values of liquid ammonia (Tables 1-3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Keyes, J. Amer. chem. Soc., 53, 965, 1931.
2. Cragoe a. Harper. Sci. Pap. U. S. Bur. Stand., No 420, 1921.
3. Keyes a. Brownlee. Thermodynamic Properties of Ammonia, John Wiley. New-York, 1916

4. Keyes a. Brownlee. J. Amer. Chem. Soc., 40, 25, 1918.
5. Goodenough a. Mosher. Bull. Univ., No 66, 1913.
6. Cragoe, Meyers a. Taylor. J. Amer. chem. Soc., 42, 206, 1920.
7. Plank R. Håndbuch der Kältetechnik, B. 4, Berlin, 1956.
8. Мамедов А. М. Труды АЗИИ им. Азизбекова, XII, 1956.
9. Цойман Г. И. «Нефть и газ» № 12, 1959.
10. Davies P. Editor Din London F. Butterworths Scient. Pubs., 1956.

[18. IV 1960 г.]

*Центральное проектно-конструкторское бюро № 3,
г. Одесса,*

*Институт инженеров морского флота,
г. Одесса*