

УДК 536.71

Расчет линии фазового равновесия аммиака в пакете mathcad

канд. техн. наук Рыков С.В., Рябова Т.В.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО
Институт холода и биотехнологий
191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

В работе проведено исследование линии фазового равновесия аммиака. Полученные результаты позволяют сделать вывод о хорошем согласовании полученных результатов с экспериментальными данными.

Ключевые слова: линия упругости, линия фазового равновесия, аммиак.

Calculation of a line of phase equilibrium of ammonia in mathcad

Ph.D. Rykov S.V., Riabova T.V.

Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics.
Institute of Refrigeration and Biotechnology
191002, St. Petersburg, Lomonosov str., 9

In operation examination of a line of phase equilibrium of ammonia is conducted. The gained effects allow to draw a deduction on the good coordination of the gained effects with experimental data.

Key words: elasticity line, line of phase equilibrium, ammonia.

В настоящее время развитие технологий позволяет все более широко использовать аммиак как рабочее вещество в холодильных установках. Поэтому задача совершенствования ранее разработанных уравнений состояния является актуальной. Необходимо, чтобы это уравнение позволяло рассчитывать термические и калорические свойства аммиака с высокой точностью. В качестве такого уравнения выбрано [1]. Для обеспечения согласованности термических данных на линии фазового равновесия при актуализации уравнения состояния [1] необходим опорных массив $P_{k,i}^{\pm} - P_i^{\pm} - T_{s,i}$ -данных. Используемые в настоящее время уравнения фазового равновесия или не передают качественно и количественно верно поведение аммиака в критической области [2], или делают это недостаточно точно [1]. В данной работе авторами предложены уравнения, описывающие

линию фазового равновесия от тройной точки до критической в соответствии с требованиями современной теории критических явлений [3].

Уравнение линии упругости выбрано в виде:

$$p_s = p_c \exp\left(-\frac{a_0}{t} \tau^2\right) \left(1 + a_1 \tau + a_2 |\tau|^{2-\alpha} + a_3 |\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 a_i \tau^{s_i}\right), \quad (1)$$

где p_c – критическое давление; $t = T/T_c$ – приведенная температура; T_c – критическая температура; $\tau = \frac{p - p_c}{p_c}$ – ; α – критический индекс; Δ – неасимптотическая поправка; a_i – постоянные коэффициенты.

Для описания паровой линии фазового равновесия выбрано уравнение:

$$\rho^- = \frac{T(\partial p_s / \partial T)}{r^*(t)}, \quad (2)$$

где r^* – «кажущаяся» теплота парообразования:

$$r^*(T) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(a_1 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^6 d_i \tau^{m_i} \right), \quad (3)$$

где ρ_c – критическая плотность; β – критический индекс; d_i – постоянные коэффициенты.

Выражение для производной $\partial p_s / \partial T$:

$$\frac{\partial p_s}{\partial T} = p_s \frac{a_0 \tau \left(\frac{T_c}{T} \tau - 2 \right)}{T} + \frac{p_c}{T_c} \exp\left(-\frac{a_0}{t} \tau^2\right) \times \left(a_1 - (2-\alpha) a_2 |\tau|^{1-\alpha} - (2-\alpha+\Delta) a_2 |\tau|^{1-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^7 s_i a_i \tau^{s_i-1} \right). \quad (4)$$

Жидкостная линия фазового равновесия описывается выражением:

$$T_s(\rho) = T_c \left(1 - x_0 |\Delta \rho|^{1/\beta} + c_1 |\Delta \rho|^\delta + c_2 |\Delta \rho|^{3/2\beta} + c_3 |\Delta \rho|^{\delta-\alpha/\beta} + \sum_{i=4}^6 c_i (\Delta \rho)^{n_i} \right), \quad (5)$$

где $\Delta p = p/p_c - 1$, $x_0 = (a_1/d_1)^{1/\beta}$ – значение масштабной переменной x на линии насыщения; γ – критический индекс; c_i – постоянные коэффициенты.

В качестве опорного массива для обработки уравнениями (1)–(5) были выбраны экспериментальные [3–11] и табличные данные [2].

Относительные отклонения составили: на линии упругости – 0,1%; на паровой ветви – 0,06%; на жидкостной ветви – 0,07%. Результаты расчета по уравнениям (1)–(5) представлены в таблице 1.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при расчете теплофизических и калорических свойств аммиака с помощью асимметричных масштабных и широкодиапазонных уравнений состояния [1, 12–20] и расчета обобщенной масштабной переменной \tilde{x} [21], широко используемой при построении уравнений состояния, учитывающих особенности критической и метастабильных областей [22–25].

Построение уравнения и обработка экспериментальных данных была проведена в математическом пакете MathCAD. По итогам проделанной работы можно создать курс по изучению пакета MathCAD для системы дистанционного обучения [26, 27].

Таблица 1

T, K	$p_s, \text{ бар}$	$\rho \text{ кг/м}^3$	$\rho \text{ кг/м}^3$
200	0,08619	0,08886	728,77
210	0,1773	0,1744	717,5
220	0,3380	0,3187	705,88
230	0,6043	0,5486	693,94
240	1,023	0,8974	681,67
250	1,650	1,405	669,07
260	2,554	2,118	656,13
270	3,812	3,090	642,8
280	5,510	4,384	629,05
290	7,744	6,074	614,81
300	10,62	8,246	600,01
310	14,23	11,01	584,53
320	18,72	14,50	568,24
330	24,19	18,88	550,95
340	30,78	24,39	532,44
350	38,64	31,33	512,37
360	47,91	40,17	490,27
370	58,74	51,66	465,36
380	71,35	67,18	436,33
390	85,97	89,87	400,2
400	103,03	130,85	346,47
405,367	113,53	235	235

Список литературы:

1. Рыков С.В. Метод построения асимметричного масштабного уравнения состояния в физических переменных // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2009, – 198 с.
2. Клецкий А.В. Аммиак // Таблицы термодинамических свойств газов и жидкостей. – М.: Изд-во стандартов, 1978. Вып. 4.
3. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир. 1980.
4. Исследование некоторых теплофизических свойств хладагентов / О.Б. Цветков, Н.А. Полякова, А.В. Клецкий и др. – Теплофизические свойства газов. М., Изд. «Наука» 1976, с. 63 – 70.

5. Манжелей В.Г., Толкачев А.М. Плотность аммиака и метана в твердом состоянии – Физика твердого тела, 1963, т. 5, с. 3413 – 3419.
6. Baehr H.D., Garnjost H., Pollak R. The vapour pressure of liquid ammonia. New measurements above 328 K and a rational vapour-pressure equation. – J. Amer. Chem. Therm., 1976, v. 8, № 2, p. 113 –119.
7. Beattie J.A., Lawrence C.K. Some of the Thermodynamic Properties of Ammonia. – J. Amer. Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 6 – 14.
8. Cragoe C.S., Meyers C.H., Taylor C.S. The Vapor Pressure of Ammonia – J. Amer. Chem. Soc., 1920, v. 42, p. 206 – 229.
9. Date K. Studies on the P–V–T Relations of Fluids at High Pressure II – Rev. Phys. Chem. Japan, 1973, v. 43, № 1, p. 1 – 23.
10. Mc Kelvey E.C., Taylor C.S. Composition, purification and certain constants of ammonia. Sci. Pap. Bur. Stand., 1923, v. 18, № 465, p. 665 – 693.
11. Timmermans J. Nouvelles recherches experimentales sur la densite des liquids en dessous de 0° – Bull. Soc. Ch. Belg., 1923, v. 32, № 7, p. 299 – 304.
12. Рыков С.В. и др. Асимметричное масштабное уравнение состояния аргона в переменных плотность-температура / Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО, 2008. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru/>
13. Кудрявцева И.В. и др. О структуре фундаментального уравнения состояния, учитывающего асимметрию жидкости и пара / Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. // Научный журнал НИУ ИТМО, 2009. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru/>
14. Рыков С.В. и др. Метод построения фундаментального уравнения состояния, учитывающего особенности критической области / Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Курова Л.В. // Научный журнал НИУ ИТМО, 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru/>
15. Рыков А.В. и др. К вопросу описания термодинамической поверхности, включая критическую область, уравнениями состояния в физических переменных / Рыков А.В., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО, 2013. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.refrigeration.ihbt.ifmo.ru/>
16. Кудрявцева И.В. и др. Новое уравнение для «кажущейся» теплоты парообразования / Кудрявцева И.В., Рыков А.В., Рыков В.А. // Научный журнал НИУ ИТМО, 2013. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.processes.ihbt.ifmo.ru/>

17. Рыков С.В., Кудрявцева И.В., Демина Л.Ю. Единое уравнение состояния R717, учитывающее особенности критической области // Вестник Международной академии холода. 2009. № 4. С. 29–32.
18. Рыков С.В., Багаутдинова А.Ш., Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния // Вестник Международной академии холода. 2008. № 3. С. 30–32.
19. Рыков А.В. Кудрявцева И.В., Рыков В.А. Асимметричное масштабное уравнение состояния R23 // Вестник Международной академии холода. 2012. № 4. С. 26–28.
20. Кудрявцева И.В. Асимметричное единое уравнение состояния аргона и хладагента R134a // Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. – СПб.: СПбГУНиПТ, 2007, – 143 с.
21. Рыков В.А. Метод расчета ρ -T параметра спинодали // Инженерно-физический журнал. 1986. Т. 50, № 4. С. 675–676.
22. Рыков В.А. Уравнение состояния в критической области, построенное в рамках метода нескольких «псевдоспинодальных» кривых // Журнал физической химии. 1985. Т. 59, № 10. С. 2605–2607.
23. Рыков В.А. Определение «псевдоспинодальной» кривой на основе термодинамических равенств $\partial \ln \rho / \partial T = 0$ и $\partial \ln \rho / \partial T = 0$ // Журнал физической химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2905.
24. Рыков В.А. Масштабное уравнение состояния, верно воспроизводящее метастабильную область // Инженерно-физический журнал. 1985. Т. 49, № 3. С. 506–507.
25. Рыков В.А. Уравнение спинодальной кривой для асимптотической окрестности критической точки // Журнал физической химии. 1985. Т. 59, № 10. С. 2603–2605.
26. Арет В.А. и др. О подготовке учебных материалов для обучения инженеров в интернете / Арет В.А., Кулаев Д.Х., Малявко Д.П., Морозов Е.А. // Научный журнал НИУ ИТМО, 2006. - №1. [Электронный ресурс]: <http://www.processes.ihbt.ifmo.ru/>
27. Кудрявцева И.В., Рыков С.В., Селина Е.Г., Рыков В.А., Курова Л.В. Современные технологии обучения на примере освоения методов расчета равновесных свойств индивидуальных веществ // Материала XIX Международной научно-методической конференции “Современное образование: содержание, технологии, качество”. Санкт-Петербург, 24 апреля 2013 г. Т. 1. С. 103–104.