

ТЕРМИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ
АММИАКАА. В. Дубровский¹, В. В. Козында¹, С. М. Фролов²¹НИЯУ–МИФИ

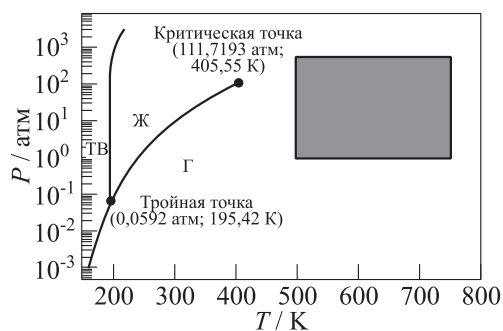
г. Москва, Россия

²ИХФ РАН

г. Москва, Россия

Аммиак — один из важнейших продуктов химической промышленности, широко используемый для производства удобрений, взрывчатых веществ, компонентов ракетных топлив, полимеров и др. К новейшим примерам применения аммиака можно отнести его использование в селективных каталитических нейтрализаторах оксидов азота. При моделировании гидродинамических течений с участием аммиака необходимо знать его термическое и калорическое уравнения состояния (УС).

На рис. 1 показана диаграмма фазового равновесия аммиака, построенная с помощью справочных данных [1, 2]. Цель данной работы — получить термическое УС для газообразного аммиака в области сверхкритических температур ($T > 500$ К) и умеренных

**Рис. 1** Фазовая диаграмма для аммиака

давлений ($P < 500$ атм), т.е. в затушеванной области на рис. 1. Как известно, давление твердого вещества можно разделить на две части: $P = P_c + P_t$, где P_c — упругая (холодная) составляющая, связанная исключительно с силами взаимодействия, действующими между атомами тела (не зависит от температуры), а P_t — тепловая составляющая, связанная с нагреванием тела. Аналогичное представление давления можно применить для плотных газов [3]. Подчеркнем, что для газов такое представление давления в виде холодной и тепловой составляющих — это приближение, точность которого может быть проверена с помощью экспериментальных данных. При использовании подхода [3] термическое УС аммиака запишется так:

$$P(\rho, T) = P_c(\rho) + \frac{\rho RT}{\mu} f(\rho),$$

где ρ — плотность; μ — молекулярная масса; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; $f(\rho)$ — некоторая функция плотности. Такая форма УС автоматически справедлива для идеального газа, для которого $P_c(\rho) = 0$ и $f(\rho) = 1$. Формулы для вычисления $P_c(\rho)$ и $f(\rho)$ имеют вид [3]:

$$P_c(\rho) = \Sigma(\rho) - \frac{\rho RT_1}{\mu} (f(\rho) - 1); \quad (1)$$

$$\Sigma(\rho) = a\rho^2 + b\rho^2 + c\rho^4 + d\rho^8; \quad (2)$$

$$f(\rho) = \frac{1 + A\rho + B\rho^2 + C\rho^6}{1 + (C/6,69)\rho^6}. \quad (3)$$

Коэффициенты A, B, C, a, b, c и d в формулах (1)–(3), полученные для аммиака в результате аппроксимации экспериментальных данных [2] при $T_1 = 500$ К и $\mu = 17,0307$ г/моль, принимают следующие значения:

$$A = 4,703\,83 \text{ см/г}; \quad B = -8,021\,40 \text{ см}^6/\text{г}^2; \quad C = 2\,876,368\,32 \text{ см}^{18}/\text{г}^6;$$

$$a = -9\,753,187 \text{ атм} \cdot \text{см}^6/\text{г}^2; \quad b = 32\,089,71 \text{ атм} \cdot \text{см}^9/\text{г}^3;$$

$$c = -63\,911,61 \text{ атм} \cdot \text{см}^{12}/\text{г}^4; \quad d = 80\,319,90 \text{ атм} \cdot \text{см}^{15}/\text{г}^5.$$

Точность предложенного УС аммиака иллюстрируют табл. 1 и рис. 2, на котором изображены экспериментальные и расчетные

Таблица 1 Сравнение расчетов давления по УС (1)–(3) со справочными данными [2] для NH_3

$\rho \cdot 1000, \text{ г/см}^3$	$P_{\text{расч}}, \text{ атм}$	$P, \text{ атм}$	$\Delta P/P, \%$
Изотерма $T = 500 \text{ К}$			
0,416	1,014	1,000	1,39
2,064	4,997	4,935	1,26
4,160	9,988	9,870	1,20
22,193	49,703	49,350	0,72
48,567	98,883	98,700	0,19
120,467	197,184	197,400	0,11
217,912	296,170	296,100	0,02
297,708	394,752	394,800	0,01
348,068	493,438	493,500	0,01
Изотерма $T = 600 \text{ К}$			
0,346	1,013	1,000	1,29
1,714	4,999	4,935	1,30
3,440	9,989	9,870	1,21
17,727	49,731	49,350	0,77
36,792	98,964	98,700	0,27
78,927	196,369	197,400	0,52
125,565	293,153	296,100	1,00
173,581	390,776	394,800	1,02
218,150	495,332	493,500	0,37
Изотерма $T = 700 \text{ К}$			
0,297	1,014	1,000	1,39
1,466	4,999	4,935	1,30
2,938	9,996	9,870	1,28
14,916	49,901	49,350	1,12
30,367	99,640	98,700	0,95
62,617	198,802	197,400	0,71
96,061	297,529	296,100	0,48
129,853	395,990	394,800	0,30
162,866	495,201	493,500	0,34

Окончание табл. 1 на с. 123

зависимости давления от плотности для 6 изотерм: 500, 550, 600, 650, 700 и 750 К. Видно, что УС в виде формул (1)–(3) с вышеприведенными коэффициентами хорошо описывает экспериментальные данные в области давлений $1 < P < 500$ атм и температур $500 <$

Таблица 1 (окончание) Сравнение расчетов давления по УС (1)–(3) со справочными данными [2] для NH_3

$\rho \cdot 1000, \text{ г/см}^3$	$P_{\text{расч}}, \text{ атм}$	$P, \text{ атм}$	$\Delta P/P, \%$
Изотерма $T = 750 \text{ К}$			
0,277	1,014	1,000	1,39
1,368	5,001	4,935	1,34
2,739	9,999	9,870	1,31
13,847	49,986	49,350	1,29
28,035	99,945	98,700	1,26
57,241	199,983	197,400	1,31
87,108	300,055	296,100	1,34
117,041	399,913	394,800	1,30
146,477	500,200	493,500	1,36

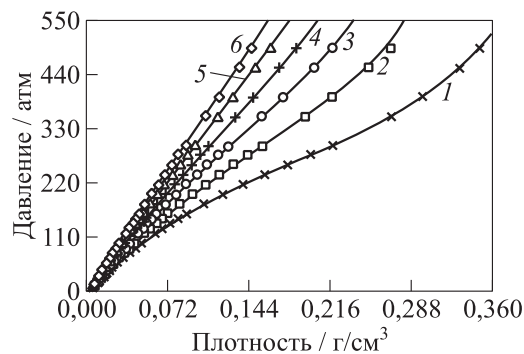


Рис. 2 Изотермы для аммиака: значки — справочные данные [2]; кривые — расчеты по УС (1)–(3): 1 — 500 К; 2 — 550; 3 — 600; 4 — 650; 5 — 700; 6 — 750 К

$< T < 750 \text{ К}$, представленные в [2]. Погрешность по давлению составляет не более 1,5% (см. табл. 1).

Таким образом, в работе предложено термическое УС для аммиака, обеспечивающее хорошую точность расчета P – ρ – T данных (не хуже 1,5%) при $1 < P < 500 \text{ атм}$ и $500 < T < 750 \text{ К}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 11-08-01168 и 11-08-97548-р-центр).

Литература

1. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972.
2. Голубев И.Ф., Кияшова В.П. Теплофизические свойства аммиака. — М.: Изд-во стандартов, 1978.
3. Кузнецов Н.М., Дубровский А.В., Фролов С.М. Аналитическая аппроксимация термических и калорических уравнений состояния реальных газов в широком диапазоне плотности и температуры // Сверхкритические флюиды: теория и практика, 2011. Т. 6. № 1.