

ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ–ТОМСОНА АРГОНА, ТРИФТОРМОНОХЛОРМЕТАНА И ИХ СМЕСЕЙ

А. В. Егоров* и Г. К. Лавренченко

*Технологический институт холодильной промышленности, Одесса, СССР,
Химико-технологический институт, Прага*

Поступило в редакцию 6. ноября 1975 г

Описана усовершенствованная установка для измерения изотермического дроссель-эффекта сжатых газов. Измерен дифференциальный дроссель-эффект аргона, трифтормонохлорметана и их смесей в зависимости от температуры и давления.

При давлениях ниже 50 бар расчет энтальпии из P - V - T -данных по точности значительно уступает эксперименту. Измерение дифференциального изотермического эффекта Джоуля–Томсона, кроме изменения энтальпии, позволяет достаточно точно рассчитать изобарную теплоемкость, второй и третий вириальные коэффициенты, энергию межмолекулярного взаимодействия^{1–3}.

Для исследования дифференциального изотермического дроссель-эффекта была использована установка, описанная нами ранее⁴. Однако, в связи с высокими требованиями к точности экспериментальных данных, была изменена конструкция калориметра, а также усовершенствованы некоторые другие узлы установки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основной частью установки является измерительная ячейка, состоящая из калориметра и дроссельного вентиля. Кроме того, имеются системы термостатирования, подачи газа, измерения давления и расхода.

Калориметр (рис. 1) состоит из трех медных цилиндров 5, 7 и 9. Между цилиндрами нарезаны винтовые каналы. Канал 6 предназначен для газа, а канал 8 — для нагревателя. Цилиндры 5 и 7, между которыми должен проходить газ, спаяны твердым припоем. Цилиндр 9 вместе с нагревателем плотно вставлен в цилиндр 7 для хорошей теплопередачи. Для уменьшения массы цилиндр 9 внутри полый. Газ поступает в калориметр по тонкостенной трубке 1 из нержавеющей стали. В верхнем торце калориметра просверлено конусное отверстие, которое служит седлом дроссельного вентиля. В зазоре между седлом и иглой 4 происходит дросселирование газа. Зазор можно изменять во время опыта. Для этого к игле припаян длинный шток, который герметично выведен из термостата. Шток внутри полый для уменьшения массы. Газ, охлажденный при дросселировании, подогревается до прежней температуры нагревателем 8

* Стажер из Технологического института холодильной промышленности, СССР.

и покидает калориметр по трубке 2 из нержавеющей стали. Разность температур входящего и выходящего газовых потоков контролировали 10-спайной термопарой, одна группа спаев которой помещена в медной гильзе 3, а вторая — на поверхности изотермической оболочки, отделяющей калориметр от термостатирующей жидкости.

Мощность нагревателя подбирали так, чтобы в цепи дифференциальной термопары отсутствовала э.д.с. Питание нагревателя осуществляется от фотоэлектрического стабилизатора постоянного тока. Напряжение и ток измеряли двухрядным потенциометром класса 0,001.

Большинство известных дроссельных калориметров⁵⁻⁷ а также калориметр, применявшийся нами первоначально⁴, обладали существенным недостатком — большой массой (200—500 г). Большая инерционность калориметра не позволяла достаточно точно скомпенсировать дроссельный эффект. Описываемый сейчас калориметр имеет в несколько раз меньшую массу (30 г) и, следовательно, гораздо большую чувствительность к тепловым изменениям.

Система термостатирования состоит из тонкостенного металлического сосуда Дьюара, термостатирующей жидкости, мешалки, холодильного змеевика, по которому прокачиваются пары жидкого азота, нагревателя и медного термометра сопротивления, подключенного к электронному регулятору температуры.

Температуру в термостате измеряли платиновым термометром сопротивления, протарированным во Всесоюзном научно-исследовательском институте метрологии и стандартов. Точность поддержания температуры равна $\pm 0,01$ К, а измерения — $\pm 0,02$ К.

Подачу газа осуществляли из баллона через регулятор давления. Основным узлом регулятора давления является мембранный датчик давления, который управляет работой электрического клапана. Чувствительный элемент датчика — мембрана из нержавеющей стали диаметром 40 мм и толщиной 0,1 мм. Давление на входе в калориметр поддерживалось с точностью $\pm 0,005$ бар. После регулятора давления газ поступал в медный змеевик, распо-

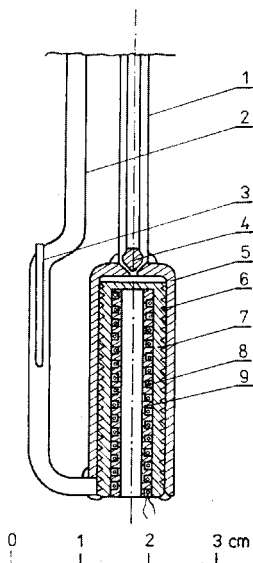


Рис. 1

Калориметр и дроссельный вентиль

1 Трубка для входящего газа, 2 трубка для выходящего газа, 3 гильза для термопар, 4 игла, 5 наружный цилиндр, 6 канал для газа, 7 внутренний цилиндр, 8 канал с нагревателем, 9 цилиндр для нагревателя.

ложенный в термостате, где он принимал температуру опыта. После калориметра газ при пониженном на около 2 бара давлении покидал термостат и следовал в сборную емкость. Регулирование расхода газа и необходимого противодействия производили вентилем, расположенным перед сборной емкостью.

Разность давлений, вызывающую дроссель-эффект, измеряли дифференциальным манометром из стальной нержавеющей трубки. Манометр заполнен ртутью, на поверхности которой плавают магниты для определения уровня. В опытах устанавливали перепад давлений около 2 бара и измеряли его с точностью 2 мм.

Давление газа перед калориметром измеряли грузо-поршневым манометром МП-60 класса 0,05. Газ отделяли от масляной системы мембранным разделителем.

Расход газа определяли весовым методом. Сдросселированный газ собирали в титановый баллон, охлаждаемый жидким азотом. Малая масса тары позволяла использовать для взвешивания аналитические весы. Время заполнения баллона газом измеряли цифровым хронометром. Относительная погрешность измерения расхода газа не превышала 0,05%.

Расчет теплового эффекта дросселирования производили по формуле:

$$\alpha_T = UI\tau/G\Delta P,$$

где U падение напряжения на калориметрическом нагревателе, кВ; I ток в цепи калориметрического нагревателя, А; τ время измерения расхода газа, ссек; G масса сдросселированного газа, кг; ΔP разность давлений, бар. Анализ погрешностей показал, что описанная установка позволяет измерять дифференциальный изотермический эффект Джоуля–Томсона сжатых газов с погрешностью, не превышающей 1%.

Вещества, предназначенные для исследования, были технически чистыми. Аргон использовали с чистотой 99,96% и перед опытами его осушали в цеолитовых фильтрах. Трифтормохлорметан очищали в ректификационной колонне, в кубе которой поддерживали температуру 250 К, а в конденсаторе — 190 К. После очистки количество примесей уменьшилось до 0,03%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На описанной установке был измерен дифференциальный изотермический эффект Джоуля–Томсона аргона, трифтормонохлорметана и двух смесей,

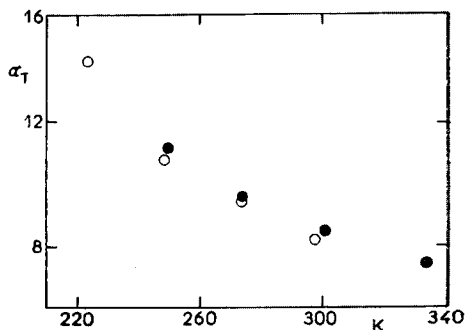


Рис. 2

Сравнение экспериментальных данных аргона при давлении 4 бар

Данные: ○ Роговой и Ишкина⁶, ● этой работы.

ТАБЛИЦА 1

Дифференциальный изотермический эффект Джоуля-Томсона α_T ($I. \text{mol}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)

P бар	T К	α_T		39,79% А 2г		55,62% А 2г	
		Ar	CF ₃ Cl	$\alpha_T^{\text{экс}}$	$\alpha_T^{\text{адд}}$	$\alpha_T^{\text{экс}}$	$\alpha_T^{\text{адд}}$
4,0	333,15	7,2	67,9	27,2	44,1	19,6	34,6
	300,00	8,2	82,0	35,2	52,5	25,9	40,9
	273,15	9,4	96,0	43,2	60,8	31,5	48,4
	249,04	11,0	125,4	52,4	80,2	38,5	62,3
12,8	333,15	8,0	68,1	28,7	44,0	20,2	34,6
	300,00	8,2	92,0	41,5	58,6	27,1	45,3
	273,15	9,4	120,0	52,4	76,1	33,6	58,6
33,5	333,15	7,2	99,3	32,3	63,5	21,9	49,3
	300,00	8,2	141,1	47,4	88,7	30,0	67,8

содержащих 39,79 и 55,62 мольных процента аргона, при давлениях 4, 12,8 и 33,5 бар и температурах 333,15, 300,00, 283,15 и 249,04 К. В указанном диапазоне температур и давлений α_T аргона не зависит от давления. На рис. 2 результаты измерения аргона сравнивали с экспериментальными данными Роговой и Ишкина⁶. Расхождение не превышает 0,5%. Результаты всех измерений приведены в табл. I совместно с вычисленными по правилу аддитивности величинами $\alpha_T^{\text{адд}}$. Сравнение показало, что величины $\alpha_T^{\text{экс}}$ меньше величин $\alpha_T^{\text{адд}}$, и с понижением температуры разность $\Delta\alpha_T = \alpha_T^{\text{адд}} - \alpha_T^{\text{экс}}$ увеличивается. Такую же тенденцию отмечали Роговая и Ишкин⁶ при исследовании дроссель-эффекта смеси азот-аргон.

Проведенные эксперименты показали, что новый калориметр достаточно чувствителен для изучения как малых, так и больших величин α_T . Установка пригодна для исследования смесей газов, так как при описанном методе измерения расхода газ сохраняется для повторных опытов.

Литература

1. Гельперин И. И., Большаков П. Е., Остронов М. Г.: Ж. Физ. Хим. 41, 369 (1967).
2. Francis P. G., McGlashan M. L., Wormald C. J.: J. Chem. Thermodyn. 1, 441 (1969).
3. Роговая И. А., Ишкин И. П.: Ж. Физ. Хим. 31, 573 (1957).
4. Егоров А. В., Лавренченко Г. К.: Холодильная Техника и Технология, Киев 20, 84 (1975).
5. Большаков П. Е., Гельперин И. И., Остронов М. Г.: Ж. Физ. Хим. 40, 1914 (1966).
6. Ишкин И. П., Каганер М. Г.: Ж. Техн. Физ. 26, 2329 (1959).
7. Вукалович М. П., Алтуний В. В., Булле Х., Рассказов Д. С., Эртель Д.: Теплоэнергетика 16, 70 (1969).