

УДК 621.039.534:621.574.3

Обобщение опытных данных по диэлектрической проницаемости воды, аммиака и хладагентов R134a и R152a

Д-р техн. наук К. М. АРЕФЬЕВ

garefiev@gmail.com

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Д-р техн. наук Ю. В. МУЛЕВ

mulev@mail.ru

НПО «ЮМАС», 121552, Москва, Ярцевская ул., 29–2

Канд. техн. наук О. В. БЕЛЯЕВА, Т. А. ЗАЯЦ

tzaichik@tut.by

ГНУ «ОИЭЯИ — Сосны» НАН Беларуси

220109, Республика Беларусь, г. Минск, ул. академика А. К. Красина, 99

Проведено обобщение опытных данных по диэлектрической проницаемости воды, аммиака и хладагентов R134a и R152a в паровой и жидкой фазах. На основе обобщения получены расчетные зависимости диэлектрической проницаемости аммиака при давлении насыщения.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, вода, аммиак, хладагенты, обобщение, экспериментальные данные.

Generalization of experimental data on the permittivity of water, ammonia and refrigerant R134a and R152a

D. Sc. K. M. AREFIEV

garefiev@gmail.com

St. Petersburg State Polytechnic University

D. Sc. Yu. V. MULEV

NPO «YUMAS», mulev@mail.ru

Ph. D O. V. BELYAEVA, T. A. ZAYATS

tzaichik@tut.by

«Joint Institute for Power and Nuclear Research — Sosny»

Experimental data on the permittivity of water, ammonia and refrigerant R134a and R152a in the vapor and liquid phases have been generalized. Based on the procedure of generalization relations are obtained for calculating the permittivity of ammonia at saturation pressure.

Keywords: permittivity, water, ammonia, refrigerant, generalization, experimental data.

Данная работа посвящена решению задачи обобщения опытных данных по диэлектрической проницаемости (относительной) ϵ полярных веществ: аммиака, воды и хладагентов R134a и R152a. Выбор веществ определяется наличием в литературе данных по электрофизическим свойствам. Обобщение опытных данных позволяет проанализировать диэлектрические свойства недостаточно изученных веществ. Так, анализ опытных данных по диэлектрической проницаемости аммиака в широком интервале параметров состояния,

представленный в [1], показал, что существуют области термодинамического состояния, где экспериментальные данные отсутствуют. В частности, отсутствуют опытные значения ϵ , отвечающие линии насыщения со стороны газа, а для насыщенной жидкости область исследованных температур ограничена интервалом температур 198–323 К. Надежность некоторых данных по диэлектрической проницаемости аммиака вызывает сомнение. В координатах ϵ – p/T наблюдается заметное расхождение данных по ϵ аммиака в жидкой фазе, представленных в работе [2] (28 опытных точек), с общим массивом измеренных значений [1], систематическое расхождение составляет от 7 до 10% в интервале параметра p/T от 2 до 3,5 кг·м⁻³·К⁻¹.

Обзор опытных данных

В обобщение экспериментальных значений диэлектрической проницаемости включены опытные данные для аммиака, рассмотренные в работе [1], для воды наиболее точные опытные значения в жидкой фазе, а также данные при давлении насыщения со стороны жидкости и пара [3], экспериментальные значения ϵ двух озонобезопасных хладагентов: R134a (CF₃CH₂F, 1,1,1,2-tetrafluoroethane) в жидкой и газовой фазах [4] и R152a (CHF₂CH₃, 1,1-difluoroethane) в жидкой фазе [5]. Для воды опытные данные по диэлектрической проницаемости в интервале значений параметров состояния, близких к критическим и при температуре, выше критической не использовались, так как в этой области наблюдается большой разброс опытных данных. Подробнее этот вопрос рассмотрен авторами в статье [6].

В табл. 1 указаны диапазоны параметров состояния для воды и хладагентов R134a и R152a, а также число опытных точек, включенных в обобщение.

Таблица 1

Интервалы параметров состояния, число опытных точек для воды и хладагентов R134a и R152a

Вещество	Состояние	Число точек	Интервал T, К	Интервал ρ/T
Аммиак	Жидкая фаза	32	213–403	1,2–3,5
	Жидкость при давлении насыщения	41	198–323	1,7–3,7
	Газовая фаза при $T < T_c$	48	227–398	0,002–0,133
	Однофазная область при $T > T_c$	91	413–483	0,02–1,21
Вода	Жидкая фаза	618	273–373	2,57–4,32
	Жидкость при давлении насыщения	111	371–640	0,76–2,58
	Пар при давлении насыщения	95	388–643	0,0025–0,31
R134a	Жидкая фаза	216	206–308	3,8–7,4
	Газовая фаза	59	298–323	0,02–0,1
R152a	Жидкая фаза	198	207–298	3,0–5,4

На рис. 1 показаны зависимости диэлектрической проницаемости воды, аммиака и хладагентов R134a и R152a в жидкой и газовой фазах от отношения плотности к температуре.

Видно, что в газовой фазе однопараметрические кривые, отвечающие зависимостям $\epsilon = f(\rho/T)$ для разных веществ расположены близко, особенно при низких значениях параметра ρ/T , для опытных данных, отвечающих жидкой фазе, соответствующие кривые расходятся.

Величина диэлектрической проницаемости зависит от структуры молекул, величины дипольного момента, наличия ассоциатов, обусловленных наличием водородных связей. Диэлектрическая проницаемость хладагентов R134a и R152a меньше, чем у воды и аммиака, хотя дипольные моменты этих молекул выше, что связано с особенностями структуры этих молекул.

Расчет фактора Кирквуда

Обобщение экспериментальных значений диэлектрической проницаемости рассматриваемых веществ проведено на основании теории молекулярной поляризуемости, развитой Кирквудом [7, 4] и Онзагером [8]. Уравнение Кирквуда для полярных веществ имеет вид

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} = \frac{\rho}{M} \frac{N_A}{3} \left(\frac{\alpha}{\epsilon_0} + \frac{\mu^{*2}}{3\epsilon_0 k_B T} \right), \quad (1)$$

где μ^* — эффективный дипольный момент, который определяется как

$$\mu^* = g^{1/2} \mu. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) приняты следующие обозначения: k_B — константа Больцмана, Дж/К; N_A — число Авогадро, 1/моль; α — средняя молекулярная поляризуемость изолированной молекулы, Кл²·м²/Дж; μ — дипольный момент изолированной молекулы Кл·м; g — корреляционный фактор Кирквуда, ρ — плотность, кг/м³, M — молекулярная масса вещества, кг/моль; $\epsilon_0 = 0,885419 \cdot 10^{-11}$ Кл·Дж⁻¹·м⁻¹ — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Уравнение Кирквуда (1) хотя является приближенным, но в главном правильно отражает влияние определяющих факторов на диэлектрическую проницаемость жидкой и паровой фаз.

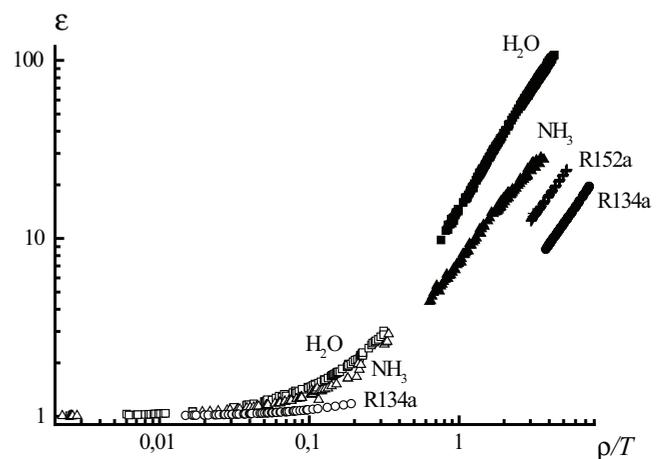


Рис. 1. Зависимости ϵ от отношения ρ/T для воды, аммиака и хладагентов R134a и R152a:

- — вода в жидкой фазе; □ — вода в паровой фазе;
- ▲ — аммиак в жидкой фазе;
- D — аммиак в газовой фазе; x — R152a в жидкой фазе;
- — R134a в жидкой фазе;
- — R134a в газовой фазе.

В табл. 2 приведены молекулярные массы, параметры критических точек, величины молекулярной поляризуемости молекул a , дипольные моменты m при температуре нормального кипения [9–12].

Фактор Кирквуда, входящий в уравнение (2), характеризует влияние водородных связей молекул. Известно, что дипольные моменты в общем случае зависят от температуры, фактор g учитывает также и это обстоятельство. Для каждого вещества в газовой и жидкой фазах отдельно по уравнению (1) рассчитаны значения фактора g , которые затем аппроксимированы полиномами вида

$$g_{\text{calc}} = 1 + \sum_{i=1}^4 a_i \cdot (\rho/T)^i. \quad (3)$$

В таблице 3 даны значения постоянных полиномов (3), а также среднеквадратические отклонения (СКО) экспериментальных значений ϵ от величин, рассчитанных по уравнению Кирквуда (1).

Зависимости фактора g от параметра ρ/T для воды, аммиака и хладагентов R152a и R134a в жидкой и газовой фазах показаны на рис. 2, обозначения те же, что и на рис. 1.

Таблица 2

Молекулярные массы, критические параметры, молекулярные поляризуемости изолированной молекулы и дипольные моменты воды, аммиака и хладагентов R134a и R152a

Вещество	M, кг/кмоль	T _c , К	P _c , МПа	ρ _c , кг/м ³	α		μ	
					×10 ³⁰ , м ³	×10 ⁴⁰ , Кл ² ·м ² ·Дж ⁻¹	Д	×10 ³⁰ , Кл·м
Вода	18,015	647,1	22,064	322	1,472	1,637	1,841	6,138
Аммиак	17,03	405,4	11,333	225	2,26	2,51	1,48	4,94
R134a	102,03	374,21	4,0593	511,9	4,58	5,09	2,058	6,86
R152a	66,051	386,41	4,5168	368	4,26	4,74	2,262	7,541

Таблица 3

Постоянные коэффициенты полиномов (3) для воды, аммиака и хладагентов R134a и R152a и СКО экспериментальных значений ε от величин, рассчитанных по уравнению Кирквуда (1)

Вещество	Состояние	Коэффициенты				СКО, %
		a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	
Вода	Жидкость	1,967138	-0,361904	0,0247281	-	0,72
	Газ	1,296085	-4,708270	11,69684	-	0,89
Аммиак	Жидкость	0,963646	-0,168031	-0,036554	0,00908616	3,10
	Газ	0,565555	2,423517	0,766733	-	0,70
R134a	Жидкость	0,278631	-0,0252187	0,00122773	-	0,24
	Газ	1,261428	-13,638649	45,6779374	-	0,04
R152a	Жидкость	0,397726	-0,0591684	0,00423493	-	0,17

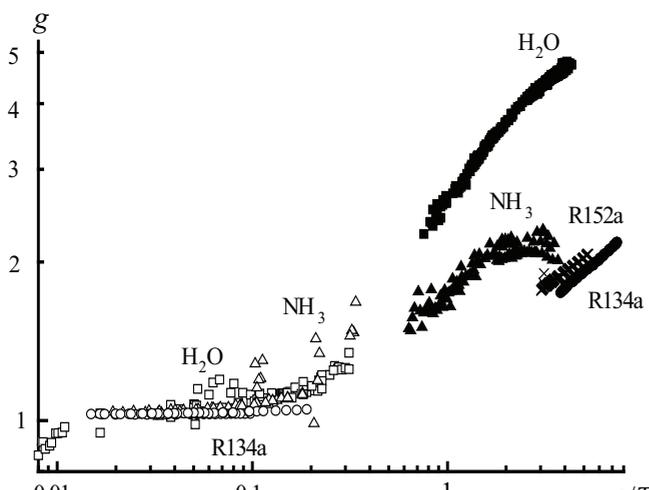


Рис. 2. Зависимость фактора g от параметра ρ/T для воды, аммиака и хладагентов R152a и R134a

Значения фактора g в жидкой фазе в несколько раз больше, чем в газовой. Это обстоятельство объясняется тем, что в жидкости проявление водородных связей и, как результат, образования ассоциатов молекул намного сильнее, чем в газе.

Обобщение опытных данных

При обобщении опытных данных использован комплекс Z, в который входит диэлектрическая постоянная, дипольный момент и другие характеристики вещества. Комплекс Z имеет вид

$$Z = \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} \cdot M / (g \cdot \mu^2), \frac{\text{КГ}}{\text{КМОЛЬ}} \text{Д}^2. \quad (4)$$

В уравнении Кирквуда (1) первое слагаемое в круглых скобках в правой части, определяемое поляризуемостью молекул рассматриваемых веществ, всегда много меньше второго слагаемого, выражающего влияние эффективного дипольного момента, поэтому первым слагаемым пренебрегаем по сравнению со вторым. Тогда уравнение Кирквуда (1) принимает вид

$$Z = K(\rho/T). \quad (5)$$

Формально, из уравнения Кирквуда следует, что значение K является одинаковым для паровой и жидкой фаз. Такой результат получается вследствие приближенности уравнения Кирквуда.

Для рассматриваемых веществ, исходя из экспериментальных данных по диэлектрической проницаемости, были рассчитаны значения комплекса Z для парового (Z_G) и жидкого (Z_L) состояний в интервалах значений отношения плотности к температуре 0,002 > ρ/T > 0,35 и 0,7 > ρ/T > 8, соответственно.

Для паровой фазы получено соотношение

$$Z_G = 6,82\rho/T; \quad (6)$$

для жидкой фазы

$$Z_L = 6,30\rho/T. \quad (7)$$

На рис. 3 показаны зависимости функций Z_G и Z_L от параметра ρ/T, обобщающие опытные данные по диэлектрической проницаемости воды, аммиака и хладагентов R134a и R152a. Сплошные линии на графике

представляют расчет по зависимостям (6) и (7); обозначения см. рис. 1.

В табл. 4 даны значения среднеквадратические отклонения (СКО) опытных данных от сглаженных значений.

Значения СКО согласуются с разбросом опытных данных для каждого из веществ.

Таким образом, показано, что диэлектрическая проницаемость рассмотренных веществ в широком интервале параметров состояния подчиняется одним и тем же закономерностям.

Следует отметить, наибольшим образом отклоняются от обобщающей кривой (7) опытные данные по диэлектрической проницаемости аммиака, представленные в работе [2], как в жидкой фазе, так и при температуре, выше критической. Таким образом, обобщение диэлектрической проницаемости, выполненное для четырех веществ, позволяет сделать вывод, что опытные данные [2] для аммиака наименее достоверны по сравнению с экспериментальными результатами, представленными в других работах.

Использование результатов обобщения опытных данных

По соотношениям (6) и (7) для аммиака в диапазоне температур 212–404 К рассчитаны значения диэлектрической проницаемости жидкости и пара при давлении насыщения, ϵ'_s и ϵ''_s , результаты расчета обобщены полиномами вида

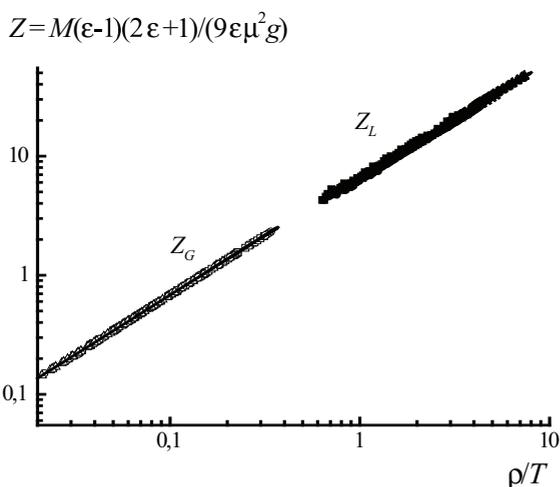


Рис. 3. Зависимость комплекса Z от параметра ρ/T в паровой и жидкой фазах

Таблица 4

Среднеквадратические отклонения (СКО) опытных данных от значений, рассчитанных по уравнениям (6) и (7)

Вещество	СКО, %	
	Газ	Жидкость
H ₂ O	1,33	2,2
NH ₃	0,71	4,5
R134a	0,09	2,3
R152a	–	1,1
Для всех веществ	1,03	2,4

$$\epsilon_s^{(n)} = 1 + \sum_{i=1}^4 b_i \cdot (\rho/T)^i \tag{8}$$

Коэффициенты полиномов (8) для двух ветвей пограничных кривых приведены в табл. 5.

Уравнения для диэлектрической проницаемости аммиака на пограничных кривых представляют практический интерес, так как для насыщенной жидкости диапазон экспериментального исследования существенно расширен, а для насыщенного газа опытные данные по диэлектрической проницаемости отсутствуют. На рис. 4 приведены расчетные зависимости ϵ'_s и ϵ''_s от температуры, а также нанесены опытные значения диэлектрической проницаемости насыщенной жидкости.

Основной массив данных для жидкой фазы на пограничной кривой согласуется с расчетной зависимостью в пределах 1–2%.

Вывод

Авторами данной работы проведено обобщение опытных данных по диэлектрической проницаемости воды, аммиака и хладагентов R134a и R152a в паровой и жидкой фазах. На основе обобщения получены расчетные зависимости диэлектрической проницаемости аммиака на пограничных кривых.

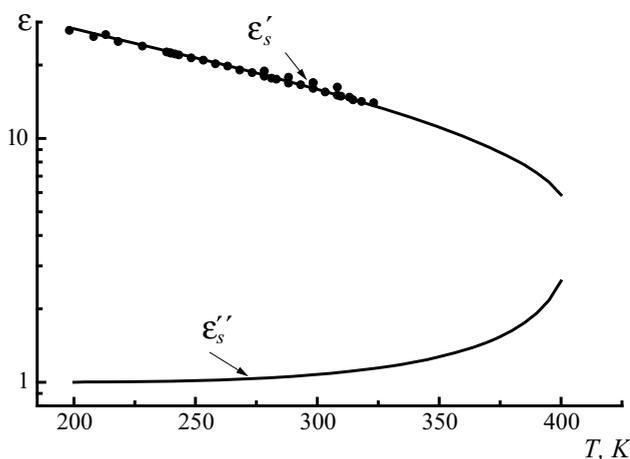


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости аммиака на пограничных кривых от температуры: сплошные линии — расчет по полиномам (8); · — опытные данные, отвечающие жидкости при давлении насыщения.

Таблица 5

Коэффициенты b_i полиномов (8) для двух ветвей пограничных кривых

i	Насыщенная жидкость	Насыщенный газ
1	2,330420	2,641277
2	5,138265	3,553859
3	–1,612888	8,849395
4	0,161811	3,383302

Список литературы

1. *Арефьев К. М., Мулев Ю. В., Беляева О. В., Заяц Т. А.* Диэлектрическая проницаемость аммиака как рабочего тела холодильных установок // Вестник Международной академии холода. 2012. №4.
2. *Buback M., Harder W. D.* The static dielectric constant of ammonia to high pressures and temperatures. 1. Computer assisted data evaluation // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1977. №81.
3. *Fernández D. P., Mulev Y. V., Goodvin A. R. H., Levelt Sengers J. M. N.* A database for the static dielectric constant of water and steam. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1995. Vol. 24. №1.
4. *Barao M. T. et al.* Dielectric constant, dielectric virial coefficients, and dipole moments of 1,1,1,2-tetrafluoroethane // J. Chem. Eng. Data. 1995. Vol. 40. №6.
5. *Barão M. T., Mardolcar U. V., Nieto de Castro C. A.* Dielectric Properties of Liquid 1,1-Dichloro-2,2,2-Trichloroethane (HCFC 123) and 1,1-Difluoroethane (HFC 152a) // 13th Symposium on Thermophysical Properties. — Boulder, Colorado, June 22–26, 1997.
6. *Арефьев К. М., Беляева О. В., Мулев Ю. В., Мулев М. Ю., Заяц Т. А.* Обобщение данных по диэлектрической проницаемости жидкой и паровой фаз воды с целью определения паросодержания двухфазных состояний // ИФЖ. 2011. Т. 84. №5.
7. *Kirkwood J. G.* The dielectric polarization of polar liquids // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7.
8. *Onsager, L.* Electric moments of molecules in liquids // J. Am. Chem. Soc, 1936. Vol. 58.
9. *Fernández D. P. et al.* A Formulation for the Static Permittivity of Water and Steam at Temperatures from 238 K to 873 K at Pressures up to 1200 MPa, Including Derivatives and Debye-Huckel Coefficients. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. Vol. 26. №4.
10. *Lemmon E. W., McLinden M. O., Hubner M. L.* NIST Standard Reference Database 23, NIST thermodynamic and transport properties of refrigerants and refrigerant mixtures — REFPROP, version 7.1, (2003) // Standard Reference Data Program/National Institute of Standards and Technology, 2003.
11. *Верецагин А. Н.* Поляризуемость молекул. — М.: Наука, 1980.
12. *Lisal M., Budinskfc R., Vacek V., Aim K.* Vapor-Liquid Equilibria of Alternative Refrigerants by Molecular Dynamics Simulations // International Journal of Thermophysics. 1999. Vol. 20. №1.



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ



ИНСТИТУТ ХОЛОДА И БИОТЕХНОЛОГИЙ
МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ ХОЛОДА



VI международная научно-техническая конференция

«Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке»

13 – 15 ноября 2013 г.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ:

Низкотемпературная техника и системы
низкопотенциальной энергетики;
Криогенная техника и технологии;
Системы кондиционирования и
жизнеобеспечения;
Теоретические основы тепло- и хладотехники;
Техника и процессы пищевых производств;

Пищевые технологии;
Пищевые биотехнологии;
Промышленная экология и рациональное
использование природных ресурсов;
Экономика и управление производство
в отрасли;
Высшая школа XXI века.

Секретарь конференции: Платунова Яна Яковлевна
Телефон для справок: (812) 572-27-10, e-mail: nir@irbt-itmo.ru, proffcomm@mail.ru

<http://www.ihbt.edu.ru>