

УДК 621.039.534:621.574.3

Диэлектрическая проницаемость аммиака как рабочего тела холодильных установок

Д-р техн. наук **К. М. АРЕФЬЕВ**Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29Д-р техн. наук **Ю. В. МУЛЕВ**

НПО «ЮМАС»

121552, Москва, Ярцевская ул., 29–2

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

ГНУ «ОИЭЯИ — Сосны» НАН Беларуси

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

The actual experimental findings array on the ammonia dielectric permeability in the wide range of parameters of thermodynamic states was analyzed. An equation was deduced which generalizes the experimental findings array according to the Kirkwood-Onsager model. Universal one-parameter dependence of the ammonia dielectric permeability on the ratio of the density of a medium in this state to the absolute temperature was elaborated. The ratios proposed may be used for diagnostics of ammonia state parameters during phase transitions in refrigerating plants.

Keywords: permeability, ammonia, parameters of thermodynamic states, diagnostics, the refrigerating plants.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, аммиак, параметры термодинамического состояния, диагностика, холодильные установки.

Электрофизические свойства полярных веществ являются важными характеристиками, позволяющими анализировать строение молекул вещества. Методы электрофизической диагностики, в основу которых положена диэлектрическая проницаемость, дают также возможность оценивать термодинамическое состояние рабочего тела при фазовых переходах, в двухфазном состоянии, при определении концентраций различных веществ в смесях. Контроль термодинамических параметров аммиака в условиях работы холодильных установок актуален для обеспечения стабильной работы аммиачных насосов, оптимизации энергетических затрат на привод современных винтовых компрессорных агрегатов, повышения энергетической эффективности систем хладоснабжения.

Цель настоящей работы — определение вида зависимости диэлектрической проницаемости, как измеряемого параметра (электрическая емкость), от термодинамических свойств на основе опытных данных с целью разработки систем диагностики аммиака, как рабочего тела холодильных установок.

Обзор экспериментальных данных по диэлектрической проницаемости аммиака

Опытные данные по диэлектрической проницаемости аммиака ϵ относительно вакуума, приводимые в работах [1–11], охватывают температурный диапазон от 198 до 483 К, диапазон давлений от 0,02 до 203 МПа. В большинстве опытов величина ϵ определялась методом колебательного контура на частотах порядка 1 МГц. Заявленная в эксперименталь-

ных работах погрешность величин ϵ в газовой фазе при температуре T_c ниже критической составляет около 0,1%, в жидкой фазе — в пределах 0,1–0,5%, включая жидкость при давлении насыщения, и достигает 1,5% в однофазной области при $T > T_c$ [5]. В наиболее ранних работах [1–2], а также в справочных изданиях [8–10] погрешности опытных измерений не указаны. В табл. 1 даны ссылки на литературные источники, диапазоны параметров состояния и число опытных точек по диэлектрической проницаемости в различных областях термодинамического состояния, которые использованы при построении обобщающих уравнений.

Предварительный анализ массива опытных данных проведен с использованием существующих уравнений для расчета диэлектрических характеристик. Наши оценки показывают, что разброс опытных данных в газовой фазе при $T < T_c$ составляет около 0,1%. Опытные данные по диэлектрической проницаемости жидкого аммиака согласуются со значениями, полученными в условиях, отвечающих пограничной кривой со стороны жидкости. Разброс опытных точек в жидкой фазе, а также в однофазной области при сверхкритических параметрах достигает $\pm 5\%$ и определяется неточностью измерений. Из всего массива рассмотренных опытных данных диэлектрической проницаемости аммиака около половины (98 точек) приведены в работе [5]. Следует отметить, что в литературе не встречаются опытные данные, полученные в условиях, отвечающих пограничной кривой со стороны пара, а экспериментальное исследование насыщенной жидкости ограничено температурой 323 К. Области

Таблица 1

Интервалы параметров состояния и число
опытных точек по диэлектрической проницаемости
аммиака в газе, жидкости и однофазной области
при сверхкритических параметрах

Термодинамическое состояние	Число точек	Интервал	
		температура, К	давление, МПа
Газовая фаза при $T < T_c$ [1, 2, 9–11]	48	227–398	0,045–7
Жидкая фаза [5]	32	213–403	0,02–203
Жидкость при давлении насыщения [3–8]	41	198–323	—
Однофазная область при $T > T_c$ [1, 2, 5]	91	413–483	2–119

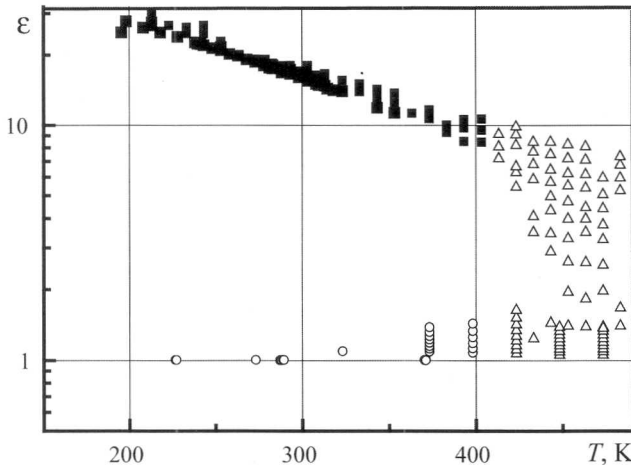


Рис. 1. Экспериментальные данные по статической диэлектрической проницаемости аммиака:
○ — газовая фаза при $T < T_c$;
■ — жидкая фаза, включающая данные при давлении насыщения;
△ — однофазная область при $T > T_c$

параметров состояния, в которых проведены экспериментальные исследования диэлектрической проницаемости аммиака, показаны на рис. 1.

Обобщение массива опытных данных по диэлектрической проницаемости аммиака уравнением Кирквуда—Онзагера

Рассмотрим согласованность набора экспериментальных данных по диэлектрическим константам аммиака (относительной диэлектрической проницаемости) ϵ при различных параметрах состояния. Для решения этой задачи как прототип использована модель для полярного вещества с водородной связью, которая была принята в качестве стандарта при обобщении статической диэлектрической проницаемости воды и пара Международной Ассоциацией по свойствам воды и водяного пара — IAPWS (The International Association for the Properties of Water and Steam — IAPWS) [12]. Физической основой формулировки этого урав-

нения является модель Кирквуда—Онзагера, разработанная Harris и Alder, в которой использован так называемый g -фактор Кирквуда. Этот фактор определяет взаимодействие молекул вещества при различных термодинамических параметрах. В интерполяционном уравнении используется соотношение для g -фактора Кирквуда в форме, предложенной Harris и Alder

$$\frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} = \frac{N_A \rho}{3} \cdot \left[\frac{\alpha}{\epsilon_0} + \frac{g \mu^2}{3kT\epsilon_0} \cdot \frac{9\epsilon}{(2\epsilon + 1)(\epsilon + 2)} \right], \tag{1}$$

где k — константа Больцмана;
 $k = 1,380658 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$;
 N_A — число Авогадро, $N_A = 6,022\,136\,7 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$;
 α — средняя молекулярная поляризуемость изолированной молекулы аммиака, $\alpha = 2,5146 \cdot 10^{-40} \text{ С}^2 \text{ Дж}^{-1} \text{ м}^2$;
 ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\epsilon_0 = 0,885419 \cdot 10^{-11} \text{ С}^2 \text{ Дж}^{-1} \text{ м}^{-1}$;
 μ — дипольный момент изолированной молекулы аммиака, $\mu = 1,48 \text{ Д} = 4,93675 \cdot 10^{-30} \text{ С} \cdot \text{м}$;
 ρ — молярная плотность;
 ρ_c — критическая плотность аммиака, $\rho_c = 0,13212 \cdot 10^5 \text{ моль/м}^3$;
 T_c — критическая температура аммиака, $T_c = 405,4 \text{ К}$;
 $T_p = T_c/T$, $\rho_p = \rho/\rho_c$ — приведенные параметры состояния.

Значения дипольного момента молекулы и критических параметров аммиака взяты из работы [13].

Уравнение (1) перепишем как

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = A \frac{\epsilon}{(2\epsilon + 1)(\epsilon + 2)} + B, \tag{2}$$

где A и B имеют вид

$$A = \frac{N_A \mu^2}{\epsilon_0 k} \cdot \frac{\rho g}{T}, \tag{3}$$

$$B = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} \rho. \tag{4}$$

Физически корректный корень уравнения (2) для диэлектрической константы равен

$$\epsilon = \frac{1 + A + 5B + \sqrt{9 + 2A + 18B + A^2 + 10AB + 9B^2}}{4 - 4B}. \tag{5}$$

Для значений фактора g в нашей задаче по аналогии с работой [12] выбрано следующее соотношение:

$$g = 1 + A_1 \rho_p T_p^{0,25} + A_2 \rho_p T_p + A_3 \rho_p^2 T_p^{1,5} + A_4 \rho_p^2 T_p^{0,25} + A_5 \rho_p^3 T_p^{1,5} + A_6 \rho_p^3 T_p^{2,5} \tag{6}$$

При обобщении опытных значений ϵ аммиака при различных параметрах состояния использован массив данных по диэлектрической проницаемости в интервалах температур 198–483 К, давлений 0,02–203 МПа. Значения постоянных коэффициентов A_i получены методом нелинейной регрессии (табл. 2), исходя из условия, что сумма квадратов отклонений опытных значений ϵ от величин, рассчитанных по уравнению (1) минимальна.

На рис. 2 представлены значения корреля-

Таблица 2

Коэффициенты A_i уравнения (6) для g -фактора	
i	A_i
1	-0,587376
2	1,44497
3	-0,423389
4	0,0299065
5	0,0501455
6	0,00465624

ционного параметра Кирквуда g , рассчитанные по уравнению (1) для опытных данных по диэлектрической проницаемости в трех областях термодинамического состояния от параметра ρ/T .

Изменение корреляционного фактора g , рассчитанного по уравнению (1), находится в пределах от 1 в области газовой фазы и сверхкритических параметров до 1,75 в области жидкой фазы. Из рис. 2 видно, что фактор g является однозначной функцией параметра ρ/T только в интервале $(\rho/T) < (\rho_c/T_c) = 0,555$.

При $\rho/T > 0,555$ на рис. 2 можно видеть изолинии, которые отвечают различным изохорам. Полученные результаты позволяют делать вывод, что во всех трех областях термодинамического состояния появляются ассоциаты, наблюдаемый дипольный момент которых $\mu^* = g^{1/2}\mu$ больше дипольного момента изолированной молекулы аммиака μ , т.е. фактор g больше единицы.

Для рассмотренного массива опытных данных среднеквадратическое отклонение (СКО) экспериментальных значений ϵ от величин, рассчитанных по соотношению (1) составило 2,5% с надежностью 0,95. В каждой отдельной области параметров состояния СКО составляет: в газовой фазе — 0,94%, в жидкой фазе — 3,2%, в однофазной области при сверхкритических параметрах — 2,4% с надежностью 0,95. Таким образом, результаты обобщения опытных данных для трех областей термодинамического состояния позволяют сделать вывод, что разброс опытных точек в жидкой фазе и в однофазной области при сверхкритических параметрах количественно согласуется с результатом анализа, выполненного отдельно для этих двух областей параметров состояния.

Для расчета диэлектрической проницаемости жидкости и газа при давлении насыщения для величин давления насыщения аммиака p_s на основе данных [13] нами получено соотношение в форме уравнения Вагнера:

$$p_s = p_c \exp \left[\left(\frac{T_c}{T} \right) (-7,128002\tau + 0,962513\tau^{1,5} - 2,992915\tau^{3,5}) \right], \tag{7}$$

где $p_c = 11,333$ МПа — критическое давление [13]; $\tau = 1 - T/T_c$.

Значения диэлектрической проницаемости жидкости и пара при давлении насыщения, ϵ'_s и ϵ''_s , рассчитаны по уравнению (1), диэлектрическая проницаемость аммиака при параметрах, отвечающих критической точке по модели Кирквуда—Онзагера (1) равна 4,1.

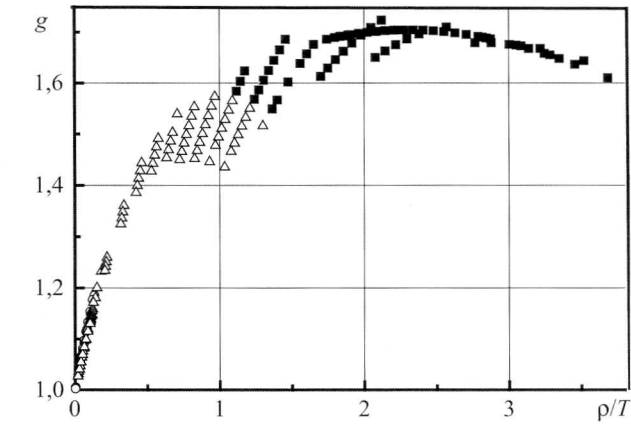


Рис. 2. Зависимость значений фактора g , рассчитанных по уравнению (1) для опытных данных по ϵ в трех областях термодинамического состояния, от параметра ρ/T :
○ — газовая фаза при $T < T_c$;
■ — жидкая фаза, включающая данные при давлении насыщения;
△ — однофазная область при $T > T_c$

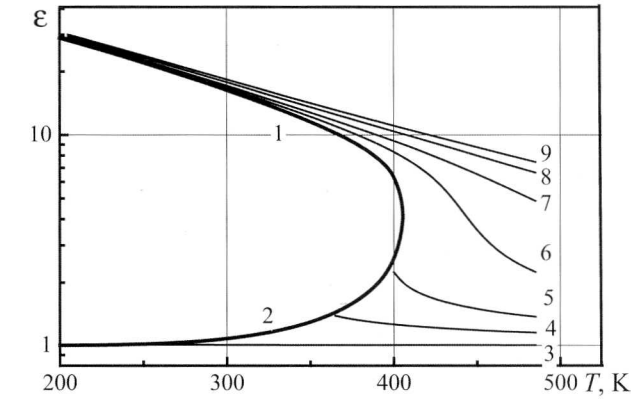


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость аммиака по модели Кирквуда—Онзагера (1) в интервале температур от 200—485 К и давлений 0,05—120 МПа:
1 и 2 — диэлектрическая проницаемость аммиака пара и жидкости при давлении насыщения, ϵ'_s и ϵ''_s , соответственно; 3—9 — изобары, отвечающие давлениям 0,1; 5; 10; 20; 40; 80 и 120 МПа

На рис. 3 представлены расчетные значения диэлектрической проницаемости аммиака в газовой и жидкой фазах, а также в однофазной области при сверхкритических параметрах, рассчитанные по модели (1) в интервале температур от 200—485 К и давлений 0,05—120 МПа.

Следует отметить, что часть расчетных значений диэлектрической проницаемости аммиака выходит за пределы параметров измерений.

Однопараметрическая зависимость диэлектрической проницаемости аммиака от отношения плотности к температуре

Уравнение, рассмотренное выше сложно по форме и неудобно для практических расчетов. В [14] Ю. В. Мулевым и С. Н. Смирновым на основе экспериментальной базы данных предположена методика расчета диэлектрической проницаемости

ти на основе зависимости ϵ от одного параметра — отношения плотности среды в данном состоянии к абсолютной температуре ρ/T как для однофазных состояний, так и для жидкости и пара при давлении насыщения. Однако не проработанность в [14] всего массива экспериментальных данных, недостаточность математической обработки затруднило применение предложенных зависимостей в разработке диагностических систем.

В настоящей работе выполнено обобщение всего существующего массива имеющихся опытных данных по ϵ аммиака в трех областях термодинамического состояния: газообразном при $T < T_c$, жидком, включая данные при давлении насыщения и однофазном состоянии при $T > T_c$ (рис. 4), проведена их коррекция с соответствующими температурными шкалами и эти данные проанализированы на основе существующих статистических теорий погрешностей. В настоящей работе предлагается единое уравнение расчета диэлектрической проницаемости аммиака при различных экспериментально исследованных параметрах состояния.

В координатах ϵ – ρ/T все опытные значения ϵ укладываются на единую кривую. Имеются диапазоны параметра ρ/T , в которых одновременно располагаются опытные данные, полученные в разных областях термодинамического состояния. В интервале $\rho/T < 0,555$ расположены точки, отвечающие газообразному состоянию при $T < T_c$ и однофазной области при $T > T_c$. В интервале $\rho/T > 0,555$ находятся точки, отвечающие жидкости, включая данные при давлении насыщения, а также однофазной области при $T > T_c$. Данные, представленные на рис. 4, обобщены зависимостью вида

$$\epsilon = 1 + \sum_1^5 K_i (\rho/T)^i,$$

(8)

где коэффициенты $K_1 = 2,3915$; $K_2 = 6,8567$; $K_3 = -3,5171$; $K_4 = 0,8685$; $K_5 = -0,0863$ найдены методом линейной регрессии. Величина СКО экс-

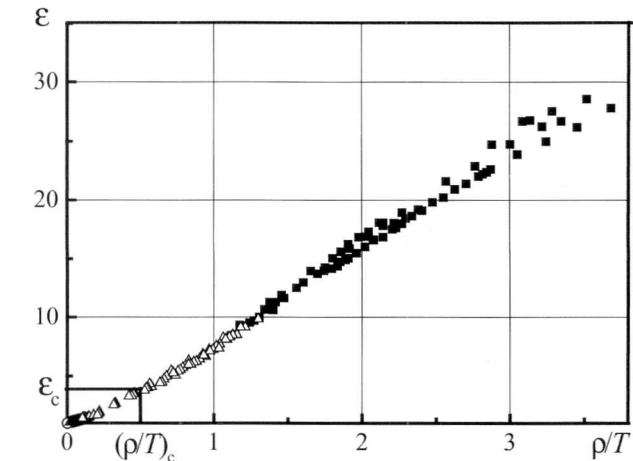


Рис. 4. Зависимость экспериментальных значений ϵ аммиака от параметра ρ/T в трех областях термодинамического состояния:
○ — газовая фаза при $T < T_c$;
■ — жидкая фаза, включающая данные при давлении насыщения;
△ — однофазная область при $T > T_c$

риментальных значений ϵ от сглаженных для всего массива точек составила 2,9% с надежностью 0,95. Для различных областей термодинамического состояния эти отклонения составляют: в газовой фазе ($0,0015 < \rho/T < 0,133$) при $T < T_c$ — 0,60%, в жидкой фазе ($1,12 < \rho/T < 3,68$) — 3,0% и в однофазном области ($0,02 < \rho/T < 1,30$) при $T > T_c$ — 3,5%, с надежностью 0,95. При параметрах, отвечающих критической точке, величина диэлектрической проницаемости, рассчитанная по уравнению (8) равна 3,9 и в пределах погрешности расчета согласуется со значением, рассчитанным по уравнению Кирквуда—Онзагера (1).

Наибольший разброс имеют опытные данные, отвечающие однофазной области при температуре выше критической в окрестности критической точки в интервале $0,1 > \rho/T < 1$, что может быть связано со сложностью проведения эксперимента в указанной области параметров.

Таким образом, выполненное нами обобщение существующего массива опытных данных по диэлектрической проницаемости аммиака в широком диапазоне параметров состояния показало возможность применения упрощенной модели представления ϵ как однопараметрической функции отношения плотности к температуре. Предложенная методика расчета диэлектрической проницаемости отличается простотой и наглядностью. На зависимости ϵ – ρ/T для всего массива экспериментальных данных расслоение по фазовой составляющей не наблюдается. Это позволяет утверждать, что для описания опытных данных по ϵ аммиака, как в однофазных областях, так и на линиях фазового перехода можно использовать однопараметрическую зависимость, т.е. говорить об универсальности этой зависимости.

Однопараметрическая зависимость диэлектрической проницаемости теплоносителя может быть использована для диагностики параметров аммиака при фазовых переходах в холодильных установках. Используя предложенную зависимость (8) и измеряемую полезную (в вакууме) электрическую емкость первичного преобразователя при учете температуры (для двухфазных состояний давление и температура взаимосвязаны), по значению электрической емкости можно определить плотность. Вследствие значительной разности диэлектрической проницаемости аммиака жидкости и пара при давлении насыщения (до 25 раз) измерения диэлектрической константы двухфазной смеси будут однозначно характеризовать соотношение жидкой и паровой составляющих в этом веществе. Возможность распространения однопараметрической зависимости диэлектрической проницаемости на двухфазную область состояния анализировалась для водного теплоносителя в [15].

Заключение

Выполненная аппроксимация существующего массива опытных данных по диэлектрической проницаемости аммиака в трех областях термодинамического состояния по модели Кирквуда-Он-

загера, доработанной Harris и Alder с применением g -фактора Кирквуда, позволяет описывать ϵ аммиака со среднеквадратическим отклонением 2,5% при надежности 0,95.

Предложенная универсальная однопараметрическая зависимость диэлектрической проницаемости от отношения плотности к температуре в однофазных областях и при параметрах фазового перехода более удобна в применении и позволяет проводить расчеты ϵ аммиака со среднеквадратическим отклонением 2,9% при надежности 0,95. Кроме того, предложенная зависимость может быть использована для разработки систем контроля термодинамических параметров аммиака, как рабочего тела холодильных установок.

Для уточнения полученных обобщений необходимо более детальное экспериментальное определение диэлектрической проницаемости аммиака при различных параметрах термодинамического состояния.

Список литературы

1. Keyes F. G., Kirkwood J. G. The dielectric constant of ammonia as a function of temperature and density // *Phys. Rev.* 1930. Vol. 36, № 15.

2. Uhlig H. H., Kirkwood J. G., Keyes F. G. The dependence of the dielectric constant of gases on temperature and density // *J. Chem. Phys.* 1932, Vol. 54. № 4.

3. Hooper G. S., Kraus C. A. A. Properties of electrolytic solutions. XIV. The dielectric constant of some solutions of electrolytes in benzene // *J. Amer. Chem. Soc.* 1934. Vol. 56. № 1.

4. Grubb H. M., Chittum J. F., Hunt H. Liquid ammonia as a solvent. VI. The dielectric constant of liquid ammonia // *J. Amer. Chem. Soc.* 1936. Vol. 58.

5. 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.

6. Billaud G., Demortier A. A. Dielectric constant of Liquid Ammonia from -35 to $+50^\circ\text{C}$ and its influence on the Association between Solvated Electrons and Cation. // *J. Phys. Chem.* 1975. Vol. 79. № 26.

7. Brady M. M. Loss Measurements of Wet Textiles at 9 GHz // *Journal of Microwave.* 1968. № 3 (4).

8. Ахатов Ю. Я. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. — М.: МАИ, 1999.

9. Никольский Б. П., Григоров О. Н., Позин М. Е. Общие сведения строения вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. Справочник химика — М. — Л.: Химия. 2-е изд., перераб. и доп., 1966. Т. 1.

10. Чайлдс У. Физические постоянные. Справочное пособие. — М.: Физматгиз. 2-е изд. исправл., 1962.

11. Watson H. E. The Dielectric Constants of Ammonia, Phosphine and Arsine // *Proceedings of the Royal Society of London.* 1927. Series A. Vol. 117. № 776.

12. Fernández D. P., Goodwin A. R. H., Lemmon E. Wet 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.

13. 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.

14. Мулев Ю. В., Смирнов С. Н. Методика расчета диэлектрической проницаемости воды до 923 К и 1 ГПа // *ТВТ.* 1992. № 1.

15. 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.