

HFC-134a 的热物性研究

朱明善 韩礼钟 史琳

(清华大学热能工程系,北京 100084)

[摘要] 由于氯氟烃物质(如 CFC-12 等)对臭氧层的破坏作用与产生温室效应,即将被禁用。HFC-134a 已成为 CFC-12 的一种公认的替代物。本文介绍我们系统地研究 HFC-134a 的热物理性质所取得的成果。

[关键词] HFC-134a,热物理性质,制冷剂替代物

1 HFC-134a 热物性研究背景

本世纪 30 年代以来,在制冷空调、热泵行业长期广泛使用的制冷剂主要是 CFC-12 等这类氯氟烃物质。但从 70 年代中发现氯氟烃物质(CFC-12 等)具有破坏臭氧层的作用以及对温室效应的影响,引起了国际社会广泛关注。臭氧层的破坏,已成为全球性的重大环境问题。国际上《蒙特利尔议定书》规定了发达国家应于 1996 年 1 月 1 日完全禁止生产与使用氯氟烃物质,而我国等发展中国家,最迟也将于 2006 年 1 月 1 日禁用。因此,开发新的替代氯氟烃类的制冷剂已成为当务之急。而替代物的热物理性质,又是这些新的工质能否实际适用的关键。为此,国际上主要的流体热物性方面的专家与机构,如美国的 NIST,德国的汉诺威大学和日本的庆应大学等,从 80 年代中期以来,加速进行着替代物的热物理性质的研究,特别是对于公认为最有希望替代 CFC-12 的 HFC-134a 的热物理性质的系统、全面研究。

我们清华大学从 1988 年起即对替代物的热物理性质进行了系统研究,取得了显著的成果,现简介如下。

2 HFC-134a 热物性研究成果

经过 7 年的努力,建成了 6 套高精度 HFC-134a 热物性测试装置,首次系统地测试出了国产 HFC-134a 的一批国际认可的热物性基础数据,提出了一套高精度的 HFC-134a 热物性计算方程,编制了它的热物理性质图表与计算软件,在国内首次出版了《绿色环保制冷剂 HFC-134a 热物理性质》专著^[9]。

2.1 HFC-134a PVT 性质的研究^[1]

我们采用 Burnett 法测量了 HFC-134a 气相的 42 组 PVT 数据,温度和压力测量的不确定度分别为 ± 15 mK 和 ± 2 kPa,试样的纯度为 99.98 wt%。我们将测定的 PVT 数据以及其他作者的数据与 Piao 等提出的状态方程作了比较,结果示于表 1。

本文于 1996 年 1 月 25 日收到。

表1 PVT数据的均方根偏差与最大偏差(与Piao等方程的对比)

第一作者	年份	数据点	压力均方根偏差(%)	压力的最大偏差(%)
Wilson	1989	52	0.17	0.46
Piao	1989	159	0.53	1.50
Weber	1989	69	0.08	0.25
朱明善	1990	42	0.42	0.77

2.2 HFC-134a 蒸气压的研究^[2,3]

我们测量了43组HFC-134a的蒸气压数据,其温度和压力测量的不确定度分别为 ± 10 mK和 ± 500 Pa,试样纯度为99.98 wt%。

对国外以及我们的数据,经过科学分析,筛选出可靠性好的93组数据,在此基础上拟合提出了如下新的蒸气压方程

$$\ln P_r = (-0.802867X + 1.58910X^{1.25} - 2.96760X^3 - 1.44085X^7)/T_r \quad (1)$$

式中, $T_r = T/T_c$, T_c —临界温度 K, $P_r = P/P_c$, P_c —临界压力 MPa, $X = 1 - T_r$, 适用的温度范围从210.92 K到374.29 K。表2示出了几种HFC-134a蒸气压方程的比较,我们的方程不仅均方根偏差最小,而且反映低温区正确性的指标 g 比值最大,能更好地反映低温区的规律。

表2 方程(1)与其他蒸气压方程的比较

方程来源	年份	均方根偏差, %	g 的比值
Weber	1989	0.10231	0.96001
Piao	1989	0.05387	0.96950
方程(1)	1990	0.05350	0.98441

2.3 HFC-134a 表面张力的研究^[4]

当时国外正式发表的HFC-134a表面张力数据及相应的关系式,只有美国NIST的Chae等以及日本庆应大学的Okada等两份材料。我们采用毛细管法测取了表面张力,测试结果与Chae等以及Okada等的试验数据进行了比较。

Chae等以及Okada等根据各自的表面张力试验数据各拟合了一个HFC-134a表面张力关系式,我们也据自测数据拟合了一个关系式。这个关系式的形式如下:

$$\sigma = \sigma_0(1 - T_r)^n \quad (2)$$

式中, $T_r = T/T_c$, $\sigma_0 = 57.43$, $n = 1.241$ 。

2.4 HFC-134a 气相声速与理想气体比热的研究^[5]

理想气体比热是热力学中最重要的参数之一,需高精度的实验数据,而且国外也只有美国NIST的Goodwin数据。我们采用超声技术,设计了变程干涉声速仪装置,用Ar标定试验,声速的最大偏差为 3×10^{-4} 。理想气体比热的最大偏差小于 10^{-3} 。实测的44组HFC-134a气相声速,与Goodwin的数据十分吻合,均方根偏差为 2.56×10^{-4} 。相应的11组HFC-134a理想气体比热数据,与Goodwin的相比,绝大多数的相对偏差小于 10^{-3} 。

根据这两套数据,拟合提出了如下的一个新的HFC-134a理想气体比热方程:

$$C_{pm}^0/R = 2.1715 + 0.032016 T - 16.757 \times 10^6 T^2 \quad (3)$$

适用的温度范围 $270.15 \leq T \leq 345.15$ K, 式中 R 为 HFC-134a 的气体常数。

2.5 HFC-134a 粘度的研究^[6]

我们利用毛细管方法测量了 HFC-134a 饱和液粘度。实测得了 233.15 K—333.15 K 的 21 组 HFC-134a 饱和液粘度数据, 经拟合后提出了一个粘度表达式:

$$\ln \eta = 8.559810 - 508.5909/T - 0.03899179 T + 0.00003557719 T^2 \quad (4)$$

式中 η 的单位为 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, T 的单位为 K。

试验结果与式(4)的相对偏差列于图 1, 图中同时示出了国际上目前已发表的几套试验数据与式(4)的相对偏差。由图可见, 在 233.15 K 到 300.15 K 的低中温区, 我们的数据以及 Kumagai 与 Oliveria 的数据与式(4)的相对偏差小于 1%, 而 Ripple 的数据则小于 3%。在 300.15 K 到 330.15 K 区间, 我们与 Kumagai 数据的相对偏差不超过 1.3%, 而 Oliveria 数据表现出较大的负偏差, Shankland 的呈较大的正偏差。温度越高, 它们的相对偏差也越大, 最大偏差分别达到 -8% 与 +16.8%。Diller 数据的相对偏差为 3%—5%, 温度越低, 偏差越大, 最大偏差达 10%。由此可见, 我们的数据是可信的, 与国际上较好的数据相吻合。

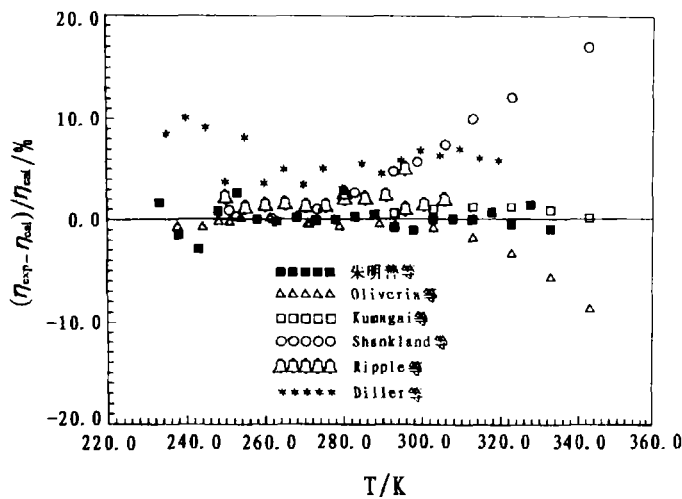


图 1 试验数据与式(4)的相对偏差

2.6 HFC-134a 导热系数的研究^[7]

导热系数是研究热量传递过程所需的基本热物性参数, 我们采用瞬态热线法测量了 HFC-134a 饱和气的导热系数。利用上述装置, 在 233.15 K—358.15 K 的温度范围内, 测得了 26 组 HFC-134a 饱和气导热系数数据。由这些数据拟合得出了相应温度范围 HFC-134a 饱和气导热系数关联式

$$\lambda = -93.4652 + 1.02017 T - 3.56511 \times 10^{-3} T^2 + 4.53775 \times 10^{-6} T^3 \quad (5)$$

式中, T 的单位为 K, λ 为 $\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

图2列出了式(5)与国外已发表三个关联式的比较,由图可见,式(5)与美国NIST的相当吻合。

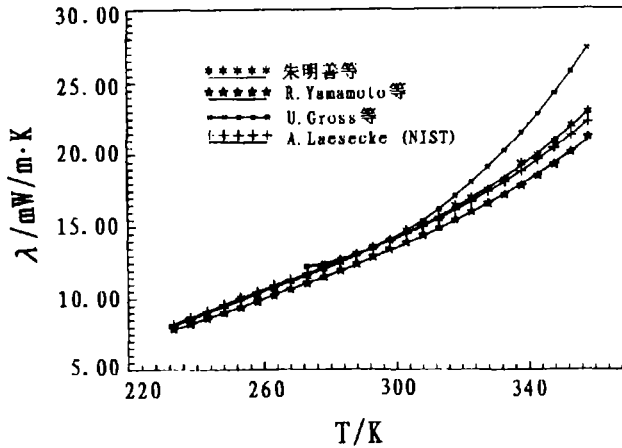


图2 式(5)与各种关联式的比较

2.7 HFC-134a 状态方程的研究^[8]

我们在拟合 HFC-134a 专用状态方程时,采用了 1 610 组 PVT 试验数据,作为拟合及检验状态方程的根据,同时又选用了 35 组定压比热数据,150 组定容比热数据,344 组声速数据以及 302 组饱和蒸气压数据作为检验状态方程的根据。所提出的 HFC-134a 专用状态方程如下:

$$P_r = T_r \rho_r / Z_c + \sum_{i=1}^{36} a_i \rho_r^m / T_r^m \quad (6)$$

式中, $P_r = P/P_c$, $\rho_r = \rho/\rho_c$, $T_r = T/T_c$, $Z_c = P_c/(R \rho_c T_c)$, $R = R_m/M$, $P_c = 4.064 \times 10^6$ Pa; $\rho_c = 508$ kg/m³, $T_c = 374.3$ K; R_m 为普适气体常数, 8.31451 J/(mol·K); M 为摩尔质量, 102.032 g/mol, 方程的系数见[8]。本方程的适用范围为 180 K < T < 480 K, 0 < ρ < 1 600 kg/m³, 0 < P < 70 MPa。

前述 1 610 组 PVT 数据与式(6)的压力均方根偏差为 4.75%(其中气相为 0.591%),密度均方根偏差为 0.95%(其中液相为 0.265%),35 组定压比热的均方根偏差为 1.161%,150 组定容比热的均方根偏差为 0.983%,344 组声速的均方根偏差为 2.322%,302 组饱和蒸气压的均方根偏差为 0.254%。与国际上采用的 Piao 方程相比,液相区压力与密度的精度以及液相声速与定容比热的精度均有很大提高。

2.8 HFC-134a 热力性质图表的编制^[9]

我们用式(6)的状态方程编出了 HFC-134a 的热力性质图表及其压-焓图,定压比热-压力图、定容比热-压力图和声速-压力图等^[9],出版了专著《绿色环保制冷剂 HFC-134a 热物性性质》,该书所附的热力性质图表比国际制冷学会及日本冷冻协会发表的精度更高,适用范围和覆盖范围更广,而且间隔更小。

通过上述工作,已正式发表论文 21 篇,其中 5 篇发表在国际著名刊物《Fluid phase Equilibria》,《Int. J. of Thermophysics》与《J. Chem. & Eng. Data》等。这些论文发表后,据不完全统计

计,被SCI与EI摘录的有9篇次,为美、日等国家专家引用的有11篇次。美、英、法、加、澳、芬、印、捷、以色列、智利以及前苏联等11个国家的专家纷纷来信索取论文,还被收入美国流体热物性研究中心与美国空调制冷技术研究所制冷剂的数据库。所编制的HFC-134a热物性软件,除国内外,远销印度等国。

1993年7月,由国家教委组织的成果鉴定认为,此项成果“为国内首创,达到国际先进水平,不仅有很高的学术水平,而且有很重要的应用价值,对我国HFC-134a的开发应用将起到很大的促进作用,为我国制冷剂的替代技术作出了一大贡献。”通过专家评审,获得了国家教委1994年科技进步一等奖。

本成果目前已向全国近100多家冰箱、汽车空调、制冷、化工企业、研究院所和高等学校等单位提供了HFC-134a应用所必需的基础数据与计算工具,并且得到了国内外同行专家和权威机构的高度评价。

3 主要体会

(1) 方向要对。基础研究必须面向国民经济发展的“主战场”。如上所述,替代物的开发,势必影响我国80年代以来大量引进的冰箱、冷柜与空调行业的生存与发展。这是大势所趋,若不转轨,势必在严酷的市场竞争面前,面临被淘汰的被动局面。作为热物理性质的基础性研究,必须“超前”于应用。只用这样,才能为上述行业一旦实行企业改造、生产线转轨和设备更新提供大量的必不可少的基础数据与有用的计算工具。基础研究工作,必须有“超前意识”。正是基于这些考虑,我们于1988年就当机立断,将流体热物性的研究方向毫不犹豫地转到氟氯烃替代物上来。

(2) 目标要准。在众多的替代物中,当时,国内外对选择什么样的替代物,认识与看法是有很大的分歧的。我们之所以选择HFC-134a作为研究的“突破口”,是基于对HFC-134a性质的认真分析,对国外动向的认真把握以及当时HFC-134a热物性研究在国际上还基本处于“未开垦的处女地”,可以“大有用武”之地。

(3) 起点要高。热物性研究对象与其他一些基础性研究有所不同,主要任务不在于发现内在机理,而是要高精度准确地提供并再现工质本来的热物性面貌与基础数据。这同样应该是基础研究的重要任务,或者说,这是“基础的基础”性工作。也正因为如此,热物性研究有相当的难度。不准确的数据,再多也无用,而且甚至会产生误导。热物性研究的关键是“精度”,没有精度,就没有一切。为此,我们从一开始,就以国际上权威热物性研究机构的“精度”作为我们工作的目标,作为我们研究的起点,但是在具体工作上,又必须立足于国内的实际条件,想方设法在我们财力、设备等条件许可的前提下,用“小米加步枪”的精神,从测试原理,控制技术,以及试验方法等方面设法保证“精度”。当然,从国外引进一些关键的测试装备也是必要的。

参 考 文 献

- [1] Zhu M S, Fu Y D, Han L Z. An Experimental Study of PVT Prop. of CFC Alternative HFC-134a. Fluid Phase Equilibria, 1992, 80:149-156.
- [2] Zhu M S, Fu Y D, Han L X. Experimental Study on Vapor Pressure of HFC-134a. J. of Thermal Science, 1992, 1(2):80-82.
- [3] Zhu M S, Wu J, Fu Y D. New Experimental Vapor Pressure Data and a New Equation for HFC-134a. Fluid Phase Equilib-

ria, 1992, **80**:99-105.

- [4] Zhu M S, Han L Z, Lu C X. Surface Tension of HFC-134a. *Fluid Phase Equilibria*, 1993, **86**:363-367.
- [5] Zhu M S, Han L Z, Zhang K Z, et al. Sound Velocity and Ideal-Gas Specific Heat of Gaseous 1,1,1,2-Tetra fluoroethane (R134a). *Int. J. of Thermophysics*, 1993, **14**(5):1039-1050.
- [6] Han L Z, Zhu M S, Li X Y, et al. Viscosity of Saturated Liquid for 1,1,1,2-Tetra fluoroethane. *J. Chem. & Eng. Data*, 1995, **40**(3):650-952.
- [7] 刘明福,韩礼钟,张玉坤等. 国产 HFC-134a 饱和蒸气导热系数的试验研究. *工程热物理学报*, 1995, **16**(3):273-275.
- [8] 李立,朱明善. 一个 HFC-134a 的专用状态方程. *工程热物理学报*, 1993, **14**(3):234-237.
- [9] 朱明善,韩礼钟,李立. 绿色环保制冷剂 HFC-134a 热物理性质. 北京:科学出版社,1995年5月.

RESEARCH ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF HFC-134a

Zhu Mingshan Han Lizhong Shi Lin

(Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Owing to the fact that CFCs (such as CFC-12) have Ozone depletion potential and global warning potential, their use will be prohibited. The promising alternative is HFC-134a. In this paper, the researches on thermophysical properties of HFC-134a developed by us are introduced in detail.

Key words HFC-134a, thermophysical properties, refrigerant alternative

· 信 息 ·

中韩基础科学研究联委会第一次会议召开

经两国政府批准,国家自然科学基金委员会与韩国科学与工程基金会于1995年10月4日在北京钓鱼台国宾馆正式签署了关于建立中韩基础科学研究联委会的协议。国务委员宋健和韩国科技部部长郑根模出席了签字仪式。联委会由两国数理、化学、生命、工程材料、信息和地球空间科学等6个领域的12名科学家组成。它的宗旨是在平等互利的基础上,促进两国科学事业的发展,对中韩之间的科技交流与合作做出评估,提出政策性建议和遴选交流与合作的领域及合作项目。双方商定联委会会议每年举行一次。

1996年3月26日在韩国大田市召开了联委会第一次会议。国家自然科学基金委员会副主任周炳琨院士和韩国科学与工程基金会主席朴辰好出席了会议。会上双方回顾了1995年合作与交流的情况,确定了1996年双方共同支持11个双边研讨会的计划及化学、工程材料和信息科学领域首批交换专业考察团组的计划。韩方建议筹备区域性学术研讨会,双方对此表现出兴趣,提出可以考虑科技政策、科技管理和环境等东亚地区各国共同关心的题目,提出会后将进一步考虑和讨论,并互相通报具体建议。对未来合作,双方认为应从双边研讨会这种形式起步,通过相互了解,寻找共同感兴趣的领域,逐步形成深入合作、共同研究的项目,在双方基金会的支持下开展实质性的合作。

(国际合作局 白鸽 供稿)