

·学科进展·

绿色制冷剂三氟碘甲烷和二氟甲烷的热物理性质研究

段远源 朱明善 史琳 韩礼钟

(清华大学热能工程系,北京 100084)

[摘要] 介绍了我们对两种绿色制冷剂三氟碘甲烷和二氟甲烷的热物理性质的研究成果以及在流体热物性测量方法和测量技术方面取得的进展。

[关键词] 三氟碘甲烷,二氟甲烷,热物理性质

根据《蒙特利尔议定书》的要求,为保护臭氧层,发达国家已于1996年1月起全面淘汰CFC类物质,并将于2020年起淘汰HCFC类物质,发展中国家(包括我国)也将于2010年全面禁用CFC类物质。因此开发新的替代物已成为当务之急,而其热物理性质又是替代物筛选及工程应用必不可少的。

三氟碘甲烷(CF_3I)作为一种既不破坏臭氧层($\text{ODP}=0$),对温室效应影响又很小($\text{GWP}=50$),还具有灭火性能的工质,被考虑作为新一代长期混合绿色制冷剂的主要组元,并已被联合国环保署列入了有希望的替代制冷剂目录^[1]。二氟甲烷(HFC-32)不破坏臭氧层,安全性好,被作为主要组元广泛应用于各种混合替代工质中,特别是用于R-502和HCFC-22的替代^[2]。在本项目立项时,国际上尚未见到关于三氟碘甲烷热物理性质研究的公开发表的文献报告。关于二氟甲烷(HFC-32)热物理性质的研究,已有1份1968年关于其蒸气压和PVT性质的研究论文发表^[3],由于当时的测量手段和控制水平的限制,数据的不确定度较大。当20世纪90年代HFC-32被考虑作为重要的替代制冷剂后,国际上的多家重要的热物性研究机构,如美国国家标准和技术研究院(NIST)、日本庆应大学(Keio Univ.)、德国汉诺威大学(Univ. of Hannover)等对HFC-32热物性的系统研究也仅仅是刚刚起步或正准备进行。

自1993年起,清华大学热能工程系对绿色制冷

剂三氟碘甲烷和二氟甲烷的热物理性质进行了系统深入的研究,取得了显著的成果,通过研究还发展了流体热物性的测量方法和测量技术,现简介如下。

1 三氟碘甲烷的热物理性质研究

自1994年起,我们在国际上率先开展了对三氟碘甲烷(CF_3I)热物理性质的系统研究,获得了一批国际上认可的热物性基础数据,提出了一套能反映 CF_3I 热物性内在规律的热物性方程。

1.1 CF_3I 的饱和蒸气压和PVT性质

饱和蒸气压和PVT性质是流体最基本和最重要的平衡性质,对于物性关联计算、相平衡研究等是必不可少的。

我们实验测量了243—393K共64组 CF_3I 的饱和蒸气压数据^[4],温度和压力测量的不确定度分别为 $\pm 10\text{ mK}$ 和 $\pm 500\text{ Pa}$ 。基于上述实验结果,关联了1个Wagner型的 CF_3I 的饱和蒸气压方程,实验数据对蒸气压方程的最大偏差为0.11%,标准偏差为0.035%。由蒸气压方程确定的 CF_3I 的正常沸点为 $T_b = (251.315 \pm 0.010)\text{K}$ 。

使用膨胀-定容法测量了共175组 CF_3I 的气相PVT数据^[5],覆盖了广阔的气相区。在此基础上,拟合了1个三项截断维里方程,用以再现 CF_3I 的气相区的热力性质。实验数据对状态方程的压力计算值的最大偏差为0.41%,标准偏差为0.11%^[6]。

国家自然科学基金资助项目。

本文于2001年3月2日收到。

1.2 CF₃I 的临界参数、饱和气液密度和饱和蒸发焓

临界性质是流体最基本的性质之一,它对了解流体的热力状态及用对比态原理外推流体的其他热力性质都有重要的意义,饱和气液密度和饱和蒸发焓也是热物性测量、关联和制冷剂工程应用中必不可少的重要热力性质。

我们使用直接观察法测量了 CF₃I 的饱和气液密度,共获得了温度从 301 K 到临界温度,密度从 384 至 2 024 kg·m⁻³ 的共 32 组 CF₃I 的饱和气液密度数据,温度最大不确定度为 ± 10 mK,密度最大不确定度为 ± 0.2%^[7]。根据实验结果,综合考虑气液界面消失位置和临界乳光的强度,确定了 CF₃I 的临界温度和临界密度,由饱和蒸气压实验数据外推确定了 CF₃I 的临界压力。应用临界重正化群理论回归了 CF₃I 的临界指数,与多种氟里昂类制冷剂的结果符合良好。基于现有的实验数据和由 PVT 测量结果外推得到的饱和气密度结果,关联了统一形式的 CF₃I 的饱和气液密度方程;根据 Clapeyron 方程,计算和关联了 CF₃I 的汽化潜热^[8]。

1.3 CF₃I 的表面张力

使用自行设计的表面张力实验装置,利用毛细管液面相对高差法(DCRM)测量了温度为 243 - 344 K 的共 30 组 CF₃I 的表面张力数据^[9]。液面升高的距离由 LG-40 型精密测微传感器和 GS8000 光栅数显表进行测量,测距的显示稳定性为 ± 1 μm,测量精度可达 ± 2 μm。使用本套设备测量表面张力的最大不确定度为 ± 0.15 mN·m⁻¹。实验结果被关联成 van der Waals 型表面张力关联式,可在最大偏差 0.8% 之内再现实验数据。

1.4 CF₃I 的声速、理想气体比热容和维里系数

声速是重要的热力学物性数据,声速测量也是确定理想气体比热容最准确的方法。作者使用变程超声干涉仪,测量了温度 273 - 333 K,压力 58 - 276 kPa 的 CF₃I 的气相声速数据,测量最大不确定度为 ± 0.1%^[10]。根据热力学关系,使用声速测量数据导出了理想气体比定压热容 C_p⁰ 和声速第二维里系数 β_s,并关联了其温度之间的函数关系。使用理想气体比定压热容和声速第二维里系数的关联式及方阱分子势能模型,导出了 CF₃I 的第二维里系数的关联式,与由 PVT 测量数据外推的结果一致性很好。

1.5 CF₃I 的粘度和导热系数

使用自行设计的毛细管粘度计沿饱和线测量了

温度 253—338 K 的 18 组 CF₃I 饱和液粘度数据^[11],测量结果被关联成温度的函数。可在最大偏差 0.4% 之内再现实验数据。

使用经阳极氧化的钨丝为热线的双线瞬态热线法导热系数测量装置测量了 CF₃I 的气相导热系数,得到了共 30 组测量结果^[12],测量的温度范围从 -6.5—63.55℃,最大压力为 1 MPa,测量结果的最大不确定度为 3%。测量结果被关联成温度和密度的函数,还外推得到了 CF₃I 的饱和气导热系数和稀薄气体导热系数。

2 二氟甲烷热物理性质的研究

自 1993 年开始,我们与国际上几家著名的热物性研究机构同步启动了对二氟甲烷(HFC-32)热物理性质的系统研究工作。与 CF₃I 类似,我们全面系统地测量了 HFC-32 的饱和蒸气压、PVT 性质、临界参数、声速、表面张力、粘度和导热系数等热力学性质和输运性质,得到了一整套的 HFC-32 热物性的基础数据和关联方程,下面将仅对研究结果进行简述。

2.1 HFC-32 的热力学性质

1993 年,我们在国际上发表了 HFC-32 的饱和蒸气压研究结果,提供了 273.39 - 347.29 K 的 32 组蒸气压数据^[13],除 1968 年 Malbrunot 等^[3] 不确定度较大的 1 套数据外,是 20 世纪 90 年代国际上对 HFC-32 开展系统的热物性研究之后发表最早的论文之一。后来又使用经过改造提高了测量精度并拓展了可测量温度范围的实验系统,对 HFC-32 的饱和蒸气压、气相 PVT 性质和临界参数进行了深入研究^[14]。1994 年初,发表了国际上第 1 套 HFC-32 的表面张力实验结果,并拟合得到了 HFC-32 的表面张力方程^[15],根据后来其他学者引用和比较的结果,可以看出我们的研究结果正确反映了 HFC-32 的表面张力随温度变化的规律和趋势。1997 年,发表了 HFC-32 的气相声速研究结果^[16],导出了理想气体比热容、声速第二维里系数和第二维里系数的结果和关联式,研究并指出了当时仅有的 1 套日本学者的研究结果中统计模型中的错误。

2.2 HFC-32 的输运性质

使用自行设计的毛细管粘度计,测量了 HFC-32 的饱和液粘度^[17]。使用我们新研制的双线瞬态热线法导热系数实验装置,测量了 254 - 341 K 的 20 组 HFC-32 的饱和气导热系数实验数据^[18],尤其是提供了当时国际上十分缺乏的低温实验数据。

2.3 HFC-32的专用状态方程

由于国际上多家学术机构的共同努力,到1996年9月左右,国际上先后有几十篇HFC-32热力学性质实验研究的文献报告发表,已具备建立专用的高精度状态方程的条件。而国际上当时已发表的多个MH、Virial、MBWR型的专用状态方程在适用范围、计算精度(尤其是导出物性)、临界区性质的再现等方面存在很多问题。作者提出并关联了一个高精度的可适用于整个区域的HFC-32跨接状态方程^[19],不但很好地关联了包括气相、液相、两相区和临界区的整个区域的PVT、蒸气压、等压热容、等容热容、声速、第二维里系数、饱和气液密度等热力学性质的实验数据,同时再现了常规区域的经典规律和临界涨落区的奇异现象,具有良好的导出性质,对等容热容在两相区和单相区的非连续性等特殊现象也能作出良好的描述,正确反映了HFC-32热力学性质的内在规律性。以此为基础,作者还导出了一整套HFC-32热力学性质的计算公式^[20],可供进一步的应用研究和工程设计使用。

3 流体热物性测量方法和测量技术的发展

3.1 饱和液粘度测量的新方法

结合对输运物性测量规律的认识和实验工作,我们提出了一种使用毛细管式粘度计测量饱和液体粘度的新方法^[21],充分考虑了测量中的各种非理想因素,如动能损失修正、末端修正、层流助跑距离和放气的影响等,提出了一种半理论半经验的方法标定仪器常数,使用不同充注量标定的方法修正仪器常数随温度和液面位置的变化,还充分考虑了饱和蒸气浮力的影响。使用这种新测量方法,较大地提高毛细管粘度计测量饱和流体(尤其是制冷剂类粘度较小的流体)粘度的精度,以此为指导我们测量了三氟碘甲烷和二氟甲烷的饱和液粘度,数据总的准确度可控制在3%之内,研究成果均发表在本学科的国际著名期刊上,获得了广泛的认可。

3.2 声速测量的理论修正

应用热力学和声学的基本理论,对干涉法测量流体声速的理论修正方法进行了研究。导出了衍射和导波模式修正、Kirchhoff-Helmholtz吸收和古典性吸收修正、分子振动弛豫修正的公式,提高了声速测量的精度^[10,16]。

3.3 PVT性质测量的膨胀-定容法与表面吸附系统误差的修正

设计了膨胀-定容法的新实验方案^[5],使用这种

方法测量了CF₃I的气相PVT性质,比起使用Burnett法测量的温度范围扩大了70 K。膨胀-定容法(包括Burnett法)测量极性流体时,都有可能遇到表面吸附造成的系统误差,这种误差无法仅使用数据处理的方法修正。我们仔细研究了表面吸附造成的系统误差的产生机理和规律,使用热力学方法导出了理论修正方法,并应用在CF₃I的PVT性质测量中,取得了比较好的效果,提高了测量精度。

3.4 双线瞬态热线法导热系数测量装置的研制

自行设计研制了双线瞬态热线法导热系数实验装置^[12,18]。依据瞬态热线法的基本原理测量流体导热系数,使用直径仅为25 μm的钨丝作为热线,降低了热线本身热容的影响;经阳极氧化,在热丝表面形成一层很薄但致密的Ta₂O₅,一方面避免了热线与流体的直接接触,另一方面由于其介电常数非常大,大大削弱了热线产生的磁场对流体的影响,因此可用于极性流体导热系数的测量;使用了两根热丝模拟无限长热线,消除了由于端部导热引入的实验误差;根据理论研究和数值模拟的结果,合理地设计了装置尺寸;设计了精密的非平衡电桥用于测量热线温升和功率。新装置较大地提高了流体导热系数测量的精度,并被成功地应用于HFC-32和CF₃I的导热系数测量,数据的可信性和精度获得了广泛的认可。

参 考 文 献

- [1] UNEP. 1994 Report of the refrigeration, air conditioning and heat pumps technical options committee. Nairobi: UNEP, 1995, 40.
- [2] 朱明善,史琳,韩礼钟. 制冷空调行业CFC和HCFC替代物的现状与进展. 中国制冷空调协会第三届会员大会,北京,1997, 6.
- [3] Malbrunot P F, Meunier P A, Scatena G M. Pressure-volume-temperature behavior of difluoromethane. J. Chem. Eng. Data, 1968, 13 (1): 16-21.
- [4] Duan Yuanyuan, Zhu Mingshan, Han Lizhong. Experimental vapor pressure data and a vapor pressure equation for trifluoroiodomethane (CF₃I). Fluid Phase Equilibria, 1996, 121: 227-234.
- [5] Duan Yuanyuan, Zhu Mingshan, Shi Lin et al. Experimental pressure-volume-temperature data and an equation of state for trifluoroiodomethane (CF₃I) in gaseous phase. Fluid Phase Equilibria, 1997, 131: 233-241.
- [6] 段远源,史琳,朱明善等. 三氟碘甲烷的新气相状态方程和输运性质. 工程热物理论, 1999, 20(2): 133-138.
- [7] Duan Yuanyuan, Shi Lin, Zhu Mingshan et al. Critical parameters, saturated density of trifluoroiodomethane(CF₃I). J. Chem. Eng. Data, 1999, 44(3): 501-504.
- [8] Duan Yuanyuan, Shi Lin, Sun Liqun et al. Thermodynamic properties

- of trifluoriodomethane (CF₃I). *Int. J. Thermophys.*, 2000, **21**(2): 393—404.
- [9] Duan Yuanyuan, Shi Lin, Zhu Mingshan et al. Surface tension of trifluoriodomethane (CF₃I). *Fluid Phase Equilibria*, 1999, **154**: 71—77.
- [10] Duan Yuanyuan, Sun Liqun, Shi Lin et al. Speed of sound and ideal-gas heat capacity at constant pressure of gaseous trifluoriodomethane (CF₃I). *Fluid Phase Equilibria*, 1997, **137**: 121—131.
- [11] Duan Yuanyuan, Shi Lin, Zhu Mingshan et al. Viscosity of saturated liquid trifluoriodomethane from 253 to 338 K. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, **162**: 303—312.
- [12] Duan Yuanyuan, Sun Liqun, Shi Lin et al. Thermal conductivity of gaseous trifluoriodomethane (CF₃I). *J. Chem. Eng. Data*, 1997, **42**(5): 890—893.
- [13] Zhu Mingshan, Li Jin, Wang Buxuan. Vapor pressure of difluoromethane (HFC-32). *Int. J. Thermophys.*, 1993, **14**(6): 1221—1227.
- [14] Fu Yidong, Han Lizhong, Zhu Mingshan. PVT properties, vapor pressure and critical parameters of HFC-32. *Fluid Phase Equilibria*, 1995, **111**: 273—286.
- [15] Zhu Mingshan, Lu Chunxiao. Surface tension of difluoromethane. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, **39**(2): 205—206.
- [16] Sun Liqun, Duan Yuanyuan, Shi Lin et al. Speed of sound and ideal-gas heat capacity at constant pressure of gaseous Difluoromethane. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, **42**(4): 795—799.
- [17] Sun Liqun, Zhu Mingshan, Han Lizhong et al. Viscosity of difluoromethane and pentafluoroethane along the saturation line. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, **41**(2): 292—296.
- [18] Sun Liqun, Zhu Mingshan, Han Lizhong et al. Thermal conductivity of gaseous difluoromethane and pentafluoroethane near the saturation line. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, **42**(1): 179—182.
- [19] 段远源, 项红卫, 史琳等. 适用于整个区域的 HFC-32 状态方程. *清华大学学报*, 1998, **38**(5): 35—39.
- [20] 段远源, 项红卫, 史琳等. HFC-32 的热力学性质. *工程热物理论学报*, 1998, **19**(2): 137—140.
- [21] 段远源, 孙立群, 朱明善等. 毛细管粘度计测量制冷剂饱和液粘度的标定和测量方法. *清华大学学报*, 1998, **38**(7): 98—101.

STUDY ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES FOR ENVIRONMENT-FRIENDLY REFRIGERANTS OF TRIFLUOROIODOMETHANE AND DIFLUOROMETHANE

Duan Yuanyuan Zhu Mingshan Shi Lin Han Lizhong

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

Abstract Study on thermophysical properties for environmental-friendly refrigerants of trifluoriodomethane and difluoromethane developed by us are introduced in detail in this paper. The progress on measurement technique for thermophysical properties of fluids are also introduced.

Key words trifluoriodomethane, difluoromethane, thermophysical properties

国家自然科学基金委员会原副主任王仁教授逝世

著名力学家、地球动力学家与力学教育家，中国科学院院士、中国共产党党员、北京大学力学与工程科学系教授、地球物理系教授王仁先生于2001年4月8日因病在北京逝世，享年80岁。

王仁先生1943年毕业于西南联大航空工程系，1950年在美国西雅图华盛顿大学获硕士学位，1953年在美国布朗大学获博士学位，1955年回国后一直在北京大学工作。王仁先生把毕

生的精力奉献给了我国的教育和科学事业，研究成果丰富卓著，桃李遍天下，学术成就和个人影响驰誉海内外。

王仁先生曾担任第一届国家自然科学基金委员会副主任、第二届特邀顾问。他为推动我国科学基金事业从初创到不断发展壮大做出了积极贡献，为自然科学基金管理工作付出了大量心血，他的功绩将永载科学基金史册。

(本刊编辑部)