

HFC-227ea 液相黏度和密度的实验研究

唐孝端, 张建波, 孟现阳, 吴江涛

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 利用振动弦黏度/密度计对 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 七氟丙烷(HFC-227ea)的黏度和密度进行了实验研究, 温度范围为 243.15~363.15 K, 压力范围为 0.54~11.49 MPa, 黏度和密度实验测量的不确定度分别为 $\pm 2\%$ 和 $\pm 0.2\%$ 。利用获得的实验数据分别拟合了 HFC-227ea 黏度和密度方程。黏度实验数据与方程的平均绝对偏差为 0.71%, 最大绝对偏差为 2.02%; 密度实验数据与方程的平均绝对偏差为 0.05%, 最大绝对偏差为 0.15%。在本文实验范围之内, 与文献实验数据进行了比较, 本文实验结果与文献数据吻合较好, 为 HFC-227ea 的进一步应用研究提供了可靠的基础数据。

关键词: 密度; HFC-227ea; 振动弦; 黏度

中图分类号: TK123; O621.24 **文献标识码:** A

VISOCOSITY AND DENSITY MEASUREMENTS FOR LIQUID

1,1,1,2,3,3,3-HEPTAFLUOROPROPANE (HFC-227ea)

TANG Xiao-duan, ZHANG Jian-bo, MENG Xian-yang, WU Jiang-tao

(Key Laboratory of Thermal Fluid Science and Engineering of MOE, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The viscosity and density of 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea) were reported at temperatures from 243.15 K to 363.15 K and at pressures up to 11.49 MPa. The measurements were performed simultaneously using a vibrating-wire instrument operated in the forced mode of oscillation. The overall uncertainties of these results are $\pm 2.0\%$ in viscosity and $\pm 0.2\%$ in density. Correlations for both the viscosity and the density are presented. The average absolute deviation and the maximum absolute deviation of the viscosity measurements from the correlation are 0.71% and 2.02% respectively, and for density are 0.05% and 0.15%, respectively. Comparisons between measurements of this work and literatures are presented.

Keywords: density; HFC-227ea; vibrating wire; viscosity

0 引言

CFCs 和 HCFCs 类制冷剂由于温室效应和臭氧层破坏面临着禁用, 因此寻找其替代品成为国内外研究的热点问题。1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 七氟丙烷(HFC-227ea)属于丙烷族氢氟烃物质, 臭氧破坏潜能(ODP)值为零, 无毒, 无腐蚀性, 热稳定性和化学稳定性良好, 具有阻燃作用, 在大气中存留寿命短, 是一种新的环保制冷剂。此外, 还可用于灭火剂、

气雾剂和推进剂的替代品。准确的热力学和迁移性质数据是制冷工质应用研究的重要参数, 是实现制冷系统优化设计的基础。据文献调查, 虽然 HFC-227ea 的热物性已有不少实验结果发表, 但迄今为止迁移性质相关数据很少, 如只有少量文献报道了饱和液相黏度, 高压下的黏度数据未见报道。因此, 本文采用振动弦黏度/密度实验测量系统对 HFC-227ea 的液相黏度和密度进行实验研究, 温度范围为 243.15~363.15 K, 压力范围为 0.54~11.49 MPa。

收稿日期: 2011-03-03

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (No. 20100201120014); 国家自然科学基金资助项目 (No.51006082)

作者简介: 唐孝端 (1987—), 男, 湖南浏阳市, 研究生, 主要从事热力学和流体热物性研究

1 实验方法

1.1 实验原理

振动弦法是由 Tough 等^[1]于 1963 年提出的一种黏度测量方法，其原理是一根圆形截面无限长金属丝在粘性流体中，做垂直于轴向的横向振动，根据流体对振动的阻尼作用就可以得到流体的黏度。振动弦法测量黏度和密度的基本原理在文献^[2-3]中已有详细描述，本文仅给出工作方程。

$$u = \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{F(z)e^{i\omega t}}{m_s[\alpha(\beta' + 2\Delta_0) + i\alpha(1 + \beta) + \alpha_0^2 / i\omega]} \quad (1)$$

将方程（1）改写成 $u = ue^{i(\omega t - \varphi)}$ 形式，则幅值和相位的表达式如下：

$$u = \frac{F}{m_s\{\omega^2(\beta' + 2\Delta_0)^2 + [\alpha(1 + \beta) - \alpha_0^2 / \omega]^2\}^{1/2}} \quad (2)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{\omega^2(1 + \beta) - \alpha_0^2}{\omega^2(\beta' + 2\Delta_0)} \quad (3)_{上}$$

式中，y 是振动弦的横向位移， m_s 是单位长度上丝的质量，右边表达式分子中 $F(z)$ 表示丝单位长度上所受到的驱动力大小。分母表达式为振动元件的机械阻抗，包括阻尼项、惯性项、刚性项。流体的黏度和密度隐含在 β 和 β' 中，测量振动弦在流体中的共振曲线，并拟合成上述方程就可获得流体的黏度和密度。

1.2 实验系统

振动弦黏度/密度实验系统包括实验装置本体、数据采集系统、恒温槽及平流泵等^[4]。实验测量装置结构及测量电路如图 1 所示。振动弦选用钨丝，长度约为 55 mm，半径为 0.05 mm。重物材料为铝，磁场由钕钴永久磁铁（Sm2Co17）产生，磁场强度约为 0.3 T，压力容器采用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢材料。恒温环境由美国 Fluke 7037 型恒温槽提供。恒温槽的控温范围是 -40~110 ℃，恒温介质为二甲基硅油，稳定性和均匀性小于 ±2 mK。温度测量采用标准铂电阻温度计，F700 测温电桥，不确定度为 ±5 mK。压力测量采用麦克传感器有限公司生产的 MPM480 型压力传感器，测量范围为 0~40 MPa，最大绝对误差小于 0.1 MPa。经过标定和检验，密度和黏度测量的不确定度分别为 ±0.2% 和 ±2.0%。

2 实验结果与分析

2.1 实验结果

本文对 HFC-227ea 黏度和密度进行了实验研究，测量的温度范围是 243.15~363.15 K，压力范围为 0.54~11.49 MPa，实验结果如表 1 所示。实验所用 HFC-227ea 由浙江蓝天环保科技股份有限公司提供，纯度为 99.9%。

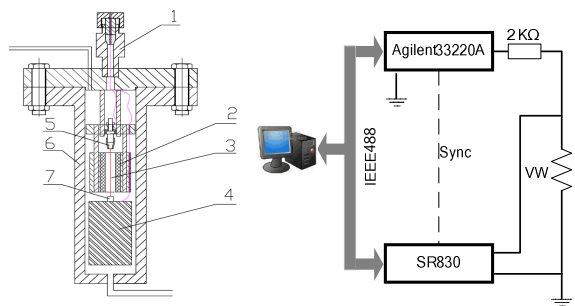


图 1 振动弦黏度/密度计装置结构及信号采集系统

Fig.1 Diagram of the vibrating-wire apparatus

- 1 导线密封 2 磁铁 3 振动弦 4 重物
5 上夹具 6 压力容器 7 下夹具

表 1 HFC-227ea 密度和黏度实验数据

Table 1 Density and Viscosity of HFC-227ea

T/K	p/MPa	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$
243.159	0.54	1591.33	0.551
	2.41	1596.94	0.567
	4.45	1602.98	0.587
	6.56	1609.70	0.602
	8.64	1616.67	0.618
	10.76	1622.64	0.625
258.148	0.62	1542.96	0.423
	2.35	1549.60	0.436
	4.43	1557.29	0.449
	6.51	1564.99	0.464
	8.61	1572.58	0.477
	10.68	1579.48	0.491
273.146	0.59	1490.27	0.342
	2.39	1498.78	0.349
	4.46	1508.40	0.365
	6.57	1517.66	0.375
	8.69	1526.41	0.390

288.149	10.79	1534.75	0.404
	0.55	1432.46	0.273
	2.37	1443.70	0.284
	4.49	1456.05	0.296
	6.60	1467.77	0.314
303.148	8.66	1478.08	0.323
	10.69	1487.66	0.336
	0.58	1369.01	0.224
	2.41	1384.51	0.234
	4.43	1399.27	0.245
318.153	6.52	1413.74	0.259
	8.59	1426.34	0.265
	10.66	1437.96	0.279
	0.81	1298.52	0.183
	2.46	1318.71	0.192
333.141	4.46	1339.66	0.203
	6.57	1359.60	0.209
	8.69	1375.40	0.224
	10.58	1387.56	0.237
	1.17	1219.92	0.147
348.143	2.35	1240.51	0.154
	4.39	1269.36	0.165
	6.47	1293.02	0.178
	8.52	1313.69	0.189
	9.18	1321.41	0.195
363.156	2.30	1153.29	0.124
	4.75	1199.64	0.141
	6.63	1230.10	0.151
	8.80	1258.40	0.163
	11.49	1285.88	0.176
	3.57	1067.42	0.102
	4.48	1100.47	0.110
	5.42	1126.53	0.117
	6.32	1146.01	0.123
	6.93	1157.78	0.128

2.2 数据拟合与关联

为了便于工程实际应用, 本文将 HFC-227ea 的密度拟合成了 Tait 型关联式, 方程形式如下:

$$\frac{\rho_{\text{sat}}}{\rho} = 1 - c \ln \left\{ \frac{b + p}{b + p_{\text{sat}}} \right\} \quad (4)$$

$$b = \sum_{i=0}^3 B_i \tau^i \quad c = \sum_{i=0}^2 C_i \tau^i \quad (5)$$

其中 ρ 为密度, 单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, p 为压力, 单位是 MPa, $\tau = (T - T_{\text{center}})/100$, T 为温度, 单位是 K, $T_{\text{center}} = 293.15$ K, ρ_{sat} 和 p_{sat} 分别为饱和液密度和饱和蒸汽压^[5-6], 具体的表达式[1]如下所示:

$$\ln(p_{\text{sat}}/p_c) = (d_1 \tau + d_2 \tau^{1.25} + d_3 \tau^3 + d_4 \tau^7) T_c / T \quad (6)$$

$$\rho_{\text{sat}} = \rho_c (1 + e_1 \tau^{1/3} + e_2 \tau^{2/3} + e_3 \tau + e_4 \tau^{4/3}) \quad (7)$$

$$\tau = 1 - T / T_c \quad (8)$$

式(6-7)中系数来自于文献[5-6], 最终得到 Tait 关联式中的系数和偏差见表 2 所示。

利用硬球模型关联了 HFC-227ea 的黏度实验数据, 该模型的具体表达式如下:

$$\eta^* = 6.035 \times 10^8 \left[\frac{1}{MRT} \right]^{1/2} \frac{\eta V^{2/3}}{R_\eta} \quad (9)$$

其中: η^* 为无量纲粘度, η 为粘度, M 为摩尔质量, T 为温度, R 为气体常数, V 是摩尔容积, R_η 是形状因子, 特征摩尔容积 V_0 仅是温度的函数, 表达式为:

$$V_0 \times 10^6 = f_1 + f_2 + f_3 T^2 + f_4 T^3 \quad (10)$$

最终得到 HFC-227ea 黏度关联式的拟合系数和偏差见表 3 所示。

表 2 密度方程拟合的参数

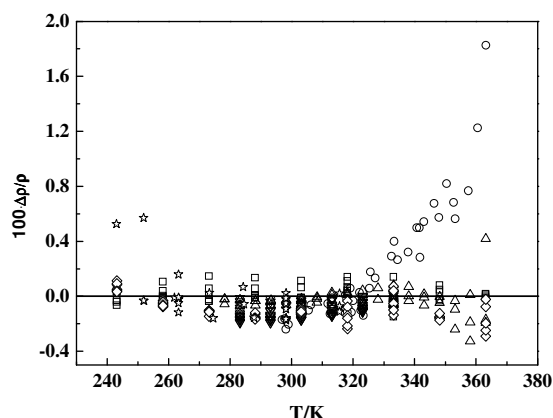
Parameter	Value	Parameter	Value
B_0	12.8422	C_0	7.4478×10^{-2}
B_1	-21.8338	C_1	3.1148×10^{-2}
B_2	-11.0212	C_2	-5.6790×10^{-2}
B_3	17.7411		
AAD /%	0.05	DM /%	0.15

表 3 黏度方程拟合的参数

Parameter	Value	Parameter	Value
f_1	-14.8525	f_2	3.9728×10^{-2}
f_3	-5.6103×10^{-5}	f_4	2.8879×10^{-10}
R_η	0.1367		
AAD /%	0.71	DM /%	2.02

2.3 与文献值比较

本文实验数据与拟合方程的偏差如图 2 所示, 并给出了在本文实验温度、压力范围之内与文献数据的偏差。Fedele 等^[6]测量了 283.15 K~333.15 K, 0~35 MPa 范围内的密度, 在本文的实验范围之内, 最大偏差为-0.19 %, 最小偏差为-0.0004 %, 吻合很好。Ihmels 等^[7]测量了 278 K~473 K, 0~30 MPa 范围内的密度, 与本文的实验数据一致性较好, 除了极个别点外, 均在 ± 0.2 %以内。Gruzdev 等^[8]的结果在 340 K 以上与本文实验数据偏差较大, 最大偏差达到了 1.83 %。在实验温度范围之内, 本文将密度方程外推到 40 MPa, 与 Klomfar 等^[9]的实验数据进行了对比, 偏差基本在测量误差范围之内, 只有两个点超出了 0.2 %。此外, 本文实验结果还与 REFPROP (NIST, version 8.0) 计算值进行了比较, 平均绝对偏差为 0.11 %, 最大偏差为-0.29 %。REFPROP 计算方程的适用范围是 340 K 以下, 最大偏差对应的温度为 363.15 K。

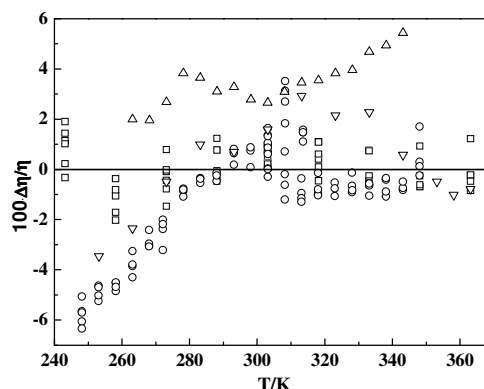


□ This work, ▽ Fedele^[6], △ Ihmels^[7], ○ Gruzdev^[8]
☆ Klomfar^[9], ◇ REFPROP

图 2 密度实验数据与关联方程的偏差

Fig.2 Density Deviations of Measurements from Correlation

黏度拟合方程与实验数据及文献数据的偏差如图 3 所示。根据文献调查发现, HFC-227ea 仅有饱和和液相黏度实验数据发表。本文将黏度关联式外推到饱和状态, 与文献值进行了比较, 偏差如图所示, 其中 Laesecke 等^[10]和 Froba 等^[11]的实验数据与本文实验结果在 280~363 K 范围内吻合较好, 除个别点外, 偏差均在 2 %以内, 280 K 以下与本文实验数据偏差大于 2 %, 并且随温度降低偏差变大。LIU 等^[12]的实验结果与本文结果偏差大部分在 2 %~4 % 以内。



□ This work, ○ Laesecke^[10], ▽ Froba^[11], △ Liu^[12]

图 3 黏度实验数据与关联方程的偏差

Fig.3 Viscosity Deviations of Measurements from Correlation

3 结论

利用振动弦黏度/密度计实验系统对(温度范围为 243.15~363.15 K、压力范围为 0.54~11.49 MPa) HFC-227ea 的液相黏度和密度进行了实验研究, 并拟合了相应的方程。黏度实验数据与方程的平均绝对偏差为 0.71 %, 最大绝对偏差为 2.02 %, 密度实验数据与方程的平均绝对偏差为 0.05 %, 最大绝对偏差为 0.15 %。本文实验数据与文献数据吻合较好, 为 HFC-227ea 作为替代制冷剂的应用研究提供了准确的基础数据。

参考文献

- [1] Tough J T, McCormick W D, Dash J G. Viscosity of Liquid He II[J]. Phys Rev, 1963, 132(6): 2373-2378
- [2] Retsina T, Richardson S M, Wakeham W A. The Theory of a Vibrating-rod Densimeter[J]. Appl Sci Res, 1986, 43(2): 127-158
- [3] Retsina T, Richardson S M, Wakeham W A. The Theory of a Vibrating-rod Viscometer[J]. Appl Sci Res, 1987, 43(4): 325-346
- [4] Meng Xianyang, Zheng Pingjun, Wu Jiangtao, et al. Density and Viscosity Measurements of Diethyl Adipate from (303 to 373) K and up to 20 MPa[J]. J Chem Eng Data, 2008, 53(7): 1474-1478
- [5] Wang, Zhongwei, Duan Yuan Yuan. Vapor pressures of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) and 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea)[J]. J Chem Eng Data, 2004, 49(6): 1581-1585
- [6] Fedele, L, Pernechele F, Bobbo S, et al. Compressed

liquid density measurements for 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea). J Chem Eng Data, 2007, 52(5): 1955-1959

- [7] Ihmels E C, Horstmann S, Fischer K, et al. Compressed Liquid and Supercritical Densities of 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (R227ea)[J]. Int J Thermophys, 2002, 23(6): 1571-1585
- [8] Gruzdev V A, Khairulin R A, Komarov S G, et al. Thermodynamic properties of HFC-227ea[J]. Int J Thermophys, 2002, 23 (3): 809-824
- [9] Klomfar J, Hraby J, Sifner O. Measurements of the (T, P, ρ) Behavior of 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (Refrigerant R227) in the Liquid-Phase[J]. J Chemom, 1994, 26(9): 965-970
- [10] Laesecke A, Hafer R F. Viscosity of Fluorinated Propane Isomers. 2. Measurements of Three Compounds and Model Comparisons[J]. J Chem Eng Data, 1998, 43 (1): 84-92
- [11] Froba A P, Botero C, Leipertz A. Thermal Diffusivity, Sound Speed, Viscosity, and Surface Tension of R227ea (1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane)[J]. Int Thermophys, 2006, 27(6): 1609-1625
- [12] LIU Xiaojun, SHI Lin, HAN Lizhong, et al. Liquid Viscosity of 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea) along the Saturation Line[J]. J Chem Eng Data, 1999, 44(4): 688-692
- [13]
1. Wang, Z.W. and Y.Y. Duan, *Vapor pressures of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) and 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea)*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2004. **49**(6): p. 1581-1585.

[14]