

甲基九氟丁醚的液相密度和表面张力的实验研究

李新, 毕胜山, 赵贯甲, 鲁鹏翰, 王亚飞

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 对甲基九氟丁醚(HFE7100)在 279.15~321.15 K 温度范围内的液相密度和表面张力进行了实验研究,得到了 22 组实验数据. 利用得到的实验数据,拟合得到了 HFE7100 的液相密度与表面张力计算方程. 密度实验值和拟合方程计算值相比,平均相对偏差仅为 $-0.008\ 09\%$,最大相对偏差为 $-0.009\ 86\%$;表面张力方程计算值和实验数据之间的绝对偏差在 $\pm 0.015\ \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以内. 采用 5 种理论推算方程对 HFE7100 的表面张力进行了理论计算,Zuo-Stenby(Z-S)模型计算得出的表面张力值与文中实验值相比误差最小,最大偏差为 -1.899% . 所获得的密度和表面张力实验数据和计算方程,可为 HFE7100 的工程应用提供基础热物性数据.

关键词: 甲基九氟丁醚;液相密度;表面张力

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)09-0070-04

Experiment on Liquid Density and Surface Tension of Nonafluorobutylmethylether

LI Xin, BI Shengshan, ZHAO Guanjia, LU Penghan, WANG Yafei

(Key Laboratory of Thermal Fluid Science and Engineering of Ministry of Education,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The liquid density and surface tension of nonafluorobutylmethylether (HFE7100) were measured over the range from 279.15 K to 321.15 K and 22 groups of the experimental data were obtained. These data were used to fit the equations of the liquid density and surface tension. The average relative deviation and the maximum relative deviation between the experimental values and the calculated ones of density were only $-0.008\ 09\%$ and $-0.009\ 86\%$, respectively, and the absolute deviation between the calculated surface tension from the equation and the experiment results was within $\pm 0.015\ \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$. The surface tension of HFE7100 was calculated with five theoretical correlations and it is indicated that the results by the Zuo-Stenby(Z-S) correlation have the minimum deviation from the experiment data, with a maximum value of -1.899% . The results of this research may be useful for the engineering application of HFE7100.

Keywords: nonafluorobutylmethylether; liquid density; surface tension

甲基九氟丁醚(HFE7100)由于其良好的环保特性(消耗臭氧潜能值(ODP)为 0,全球变暖潜能值(GWP)为 410,大气寿命为 5 a)、高挥发性、低导热系数、低表面张力、难以燃烧和不可燃特性^[1],是多

种化工合成物的原料,并可替代 CFC113、HCFC141b 用作净化过程的清洁剂^[2]. 同时,因其沸点高,故被用作低温热传导冷媒,广泛应用于一些传热设备、直接制冷和空调的二次回路中^[3],美国

收稿日期: 2010-01-12. 作者简介: 李新(1986—),男,硕士生;毕胜山(联系人),男,副教授. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50806060);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(200806981012);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(08041004).

网络出版时间: 2011-06-21

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20110621.1704.007.html>

环保局新的重要替代物项目计划(SNAP)也将其列为 HCFC 类制冷剂的潜在替代物之一^[4].

表面张力是流体重要的物性参数,在制冷工质相变传热和传质过程的计算中具有重要的作用. 目前,有关 HFE7100 的表面张力实验研究还未见报道,而通过等张比容和对比态方法的推算结果偏差较大,因此本文对 HFE7100 的液相密度和表面张力进行了实验研究,为其进一步的工程应用提供了基础热物性数据.

1 实 验

1.1 实验材料

HFE7100 由美国 3M 公司提供,纯度(质量分数)为 99.5%,表 1 为 HFE7100 的基本物性参数.

表 1 HFE7100 的基本性质^[1]

物质	T_b/K	T_c/K	P_c/MPa	ω
HFE7100	333.15	468.5	2.228	0.436

注:下标 b 代表沸点,c 代表临界点.

1.2 密度测量

密度测量采用 Anton Paar 密度仪,型号为 DMA 5000M,测量范围为 0~3 g/cm³,测量准确度为 5×10⁻⁶ g/cm³,温度范围为 0~80 ℃,常压.

1.3 表面张力测量

表面张力测量采用毛细上升法,利用测量待测液体在毛细管内受毛细作用力上升的高度,即可获得待测液体表面张力,实际测量中通常采用相对测量法. 由于毛细管被液体完全润湿,可以近似认为接触角 $\theta=0$. 表面张力的计算式为^[5]

$$\sigma = \frac{(\rho_l - \rho_g)g}{2(1/r_1 - 1/r_2)}(\Delta h_0 + r_1/3 - r_2/3) \quad (1)$$

式中: Δh_0 为两个毛细管内液面最凹处的高度差; ρ_l 、 ρ_g 分别代表液相和气相的密度; r_1 、 r_2 分别为两根毛细管的内径; g 代表当地的重力加速度. 为简便起见,通常定义毛细常数为

$$a^2 = \frac{\Delta h_0 + r_1/3 - r_2/3}{1/r_1 - 1/r_2} \quad (2)$$

由式(1)、(2)可知,在已知两根毛细管内径及流体气液相密度的情况下,只需通过实验测得 Δh_0 ,即可获得流体的表面张力.

实验过程中,两根毛细管被放置在耐高压且有观察窗的本体中, $r_1=(0.155\ 6\pm0.000\ 3)$ mm, $r_2=(0.300\ 5\pm0.000\ 1)$ mm,采用汞线法标定. 在两根毛细管之间放置一根标尺,用来作为高度测量的比较基准. 标尺长度为 150 mm,直径为 2 mm,在

1/4 圆周上使用激光刻线,标尺的刻线经过计量研究院标定,刻线中心偏差不超过 $\pm 3\ \mu\text{m}$,可以作为长度标尺来度量液柱的高差.

实验本体放置在恒温槽中,每 2 h 温度的波动度为 ± 20 mK. 高差测量系统由 CCD 摄像机、背光灯和图像处理软件组成,其中 CCD 摄像机的最大像素为 $2\ 594\times1\ 944$. 实验中利用 CCD 摄像机对液柱进行拍摄,通过对图片边缘的提取并与标尺进行比对,获得液柱的高差,进而得到待测液体的表面张力. 实验系统详细介绍参见文献[6].

2 实验结果及分析

2.1 液相密度实验结果与分析

密度测量的温度范围为 279.15~321.15 K,常压下每 2 K 测量一次,实验结果列于表 2.

表 2 HFE7100 的液相密度实验结果

T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	T/K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
279.15	1 557.677	301.15	1 502.102
281.15	1 552.732	303.15	1 496.906
283.15	1 547.766	305.15	1 491.682
285.15	1 542.780	307.15	1 486.435
287.15	1 537.774	309.15	1 481.148
289.15	1 532.746	311.15	1 475.840
291.15	1 527.694	313.15	1 470.496
293.15	1 522.623	315.15	1 465.130
295.15	1 517.530	317.15	1 459.725
297.15	1 512.409	319.15	1 454.291
299.15	1 507.267	321.15	1 448.828

将实验测得的密度数据拟合成如下形式^[7]

$$\rho = A_0 + A_1 T + A_2 T^2 + A_3 T^3 \quad (3)$$

式中: A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 是拟合参数,其拟合值分别为 2 423.746 58、- 4.993 72、0.011 28、- 1.61 × 10⁻⁵. 实验值和拟合值相比,平均相对偏差仅为 -0.008 09%,最大相对偏差为 -0.009 86%.

2.2 表面张力实验结果与分析

表面张力测量的温度范围为 279.15~321.15 K,每 2 K 测量一次,每次测量对毛细管液柱拍摄 5 次. 由于 HFE7100 沸点较高、饱和蒸气压低,在本文的温度测试范围(远小于临界温度 468.5 K)内,其气相密度相比液相密度很小,故在式(1)中忽略气相密度,由此造成的误差小于 1%,可忽略不计. 表

面张力的实验结果如表 3 所示,其中液相密度由式(3)计算得到.

对 a^2 采用下式进行拟合

$$a^2 = a_0^2 \tau^{0.935} (1 + a_1 \tau) \tag{4}$$

式中:对比温度 $\tau = (T_c - T)/T_c$, T_c 是临界温度; a_0^2 和 a_1 是拟合参数,其拟合值分别为 4.776 mm^2 和 0.0256 .

HFE7100 的毛细常数实验值与拟合值的平均绝对偏差为 0.00166 mm^2 ,最大偏差为 -0.0128 mm^2 .

表 3 HFE7100 的表面张力实验结果

T/K	$\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\Delta h_0/\text{mm}$	a^2/mm^2	$\sigma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
279.13	1 557.623	6.47	2.072	15.82
281.15	1 552.625	6.40	2.047	15.57
283.16	1 547.632	6.32	2.028	15.36
285.18	1 542.607	6.27	2.006	15.19
287.18	1 537.587	6.20	1.987	14.95
289.16	1 532.621	6.16	1.968	14.80
291.12	1 527.671	6.08	1.945	14.56
293.12	1 522.586	6.00	1.920	14.32
295.08	1 517.592	5.94	1.901	14.13
297.07	1 512.498	5.87	1.878	13.92
299.05	1 507.406	5.83	1.862	13.78
301.08	1 502.158	5.74	1.837	13.52
303.09	1 496.936	5.66	1.818	13.31
305.05	1 491.817	5.62	1.799	13.15
307.06	1 486.539	5.55	1.776	12.94
309.12	1 481.100	5.50	1.760	12.78
311.17	1 475.670	5.45	1.741	12.59
313.18	1 470.288	5.40	1.729	12.45
315.14	1 465.023	5.31	1.693	12.16
317.12	1 459.674	5.23	1.671	11.95
319.16	1 454.128	5.18	1.655	11.79
321.17	1 448.630	5.12	1.633	11.61

表面张力一般采用与温度相关的 van der Waals 关联式进行拟合

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \tag{5}$$

式中: σ_0 和 n 是拟合参数,其拟合值分别为 $48.201 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 1.2326 .图 1 示出了 HFE7100 的表面张力随温度变化的曲线,实验值与拟合值的平均绝

对偏差和最大偏差分别为 $0.013 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $-0.093 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

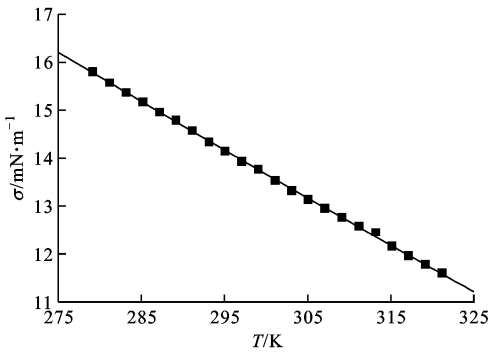


图 1 HFE7100 的表面张力随温度变化的曲线

2.3 与几种理论推算方程的比较

液体表面张力的估算方法很多,这里选用等张比容和对比态方法来进行比较分析. Macleod 于 1923 年提出了 Macleod-Sugden(M-S)的结构贡献法^[8]关联式

$$\sigma = ([P]\rho_{\text{lb}})^4 [(1 - T_r)/(1 - T_{\text{br}})]^{4n} \tag{6}$$

式中:[P]称为等张比容^[9],是与温度无关的参数,可从结构加和法求出; ρ_{lb} 是常沸点下液体密度.

Brock-Bird(B-B)提出如下形式的对比态关联式^[10]

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} (1 - T_r)^{11/9} Q \tag{7}$$

$$Q = 0.1196 [1 + T_{\text{br}} \ln(P_c/1.01325)/(1 - T_{\text{br}})] - 0.279$$

Pitzer 考虑分子的偏心性和非球形程度对液体表面张力的影响,提出将偏心因子 ω 引入关联式^[11]

$$\sigma = P_c^{2/3} T_c^{1/3} \frac{1.86 + 1.18\omega}{19.05} \cdot \left(\frac{3.75 + 0.91\omega}{0.291 - 0.08\omega} \right)^{2/3} (1 - T_r)^{11/9} \tag{8}$$

Zuo 和 Stenby 利用双参考流体对比态法估算表面张力,即 Zuo-Stenby(Z-S)关联式^[12]

$$\sigma = \ln[1 + \sigma/(T_c^{1/3} P_c^{2/3})] \tag{9}$$

此法需要将待求液体的表面张力与两种参考液体甲烷和辛烷的表面张力进行关联

$$\sigma = \sigma^{(1)} + \frac{\omega - \omega^{(1)}}{\omega^{(2)} - \omega^{(1)}} (\sigma^{(2)} - \sigma^{(1)}) \tag{10}$$

对于甲烷 $\sigma^{(1)} = 40.520(1 - T_r)^{1.287}$

对于辛烷 $\sigma^{(2)} = 52.095(1 - T_r)^{1.21548}$

式中:上标(1)、(2)分别表示甲烷和辛烷.

Sastri 和 Rao 提出 Sastri-Rao(S-R)法^[13],扩大了表面张力估算的适用范围

$$\sigma = KP_c^x T_b^y T_c^z [(1 - T_r)/(1 - T_{br})]^m \quad (11)$$

式中: $K=0.158$; $x=0.50$; $y=-1.5$; $z=1.85$; $m=11/9$.

采用上述5种表面张力推算方程对HFE7100的表面张力进行了计算,温度范围为279.15~321.15 K,结果如图2所示.通过误差分析可以发现:M-S的结构贡献法与实验值偏差最大,而几种对比态预估方程的结果偏差最小,其中Z-S关联式计算得出的表面张力值与实验值相比偏差最小,最大偏差仅为-1.90%.

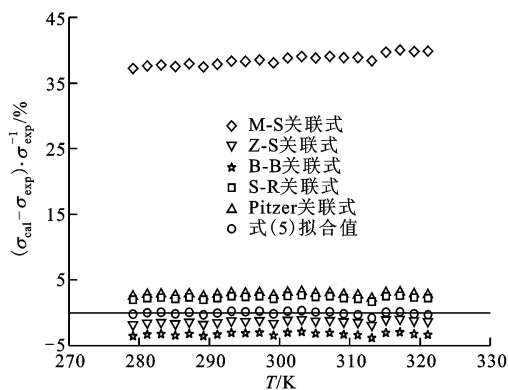


图2 HFE7100的表面张力实验值与几种理论预估方程计算值的比较

3 结 论

本文对HFE7100的液相密度和表面张力进行了实验研究,温度范围为279.15~321.15 K,共获得22个密度数据以及22个表面张力数据,并拟合得到了密度和表面张力关联式,为HFE7100的工程应用提供了基础热物性数据.密度实验值和拟合方程计算值的平均相对偏差仅为-0.008 09%,最大相对偏差为-0.009 86%;表面张力实验值和拟合方程计算值的绝对偏差在 $\pm 0.015 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以内.对比5种表面张力理论推算方程计算值与实验数据的结果表明:Z-S关联式偏差最小,在没有实验数据和实验关联式的条件下,可用于HFE7100表面张力的预估计算.

参考文献:

- [1] TSAI W T. Environmental risk assessment of hydrofluoroethers (HFEs) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 119(1/2/3):69-78.
- [2] MINAMIHONOKI T, OGAWA H, MURAKAMI S,

et al. Excess molar enthalpies and volumes of binary mixtures of nonafluorobutylmethylether with ethylene glycol ethers at $T=298.15 \text{ K}$ [J]. J Chem Thermodynamics, 2005, 37(11):1186-1195.

- [3] PINERIO M M, BESSIERES D, LEGIDO J L, et al. PVT measurements of nonafluorobutyl methyl ether and nonafluorobutyl ethyl ether between 283.15 and 323.15 K at pressures up to 40 MPa[J]. International Journal of Thermophysics, 2003, 24(5):1265-1276.
- [4] Environmental Protection Agency. Substitute refrigerants under SNAP as of June 16, 2010 [EB/OL]. [2010-12-20]. <http://www.epa.gov/ozone/snap>.
- [5] 李延勋. 混合工质表面张力及气-液相平衡研究[D]. 西安: 西安交通大学, 1996: 25-29.
- [6] 赵贯甲, 毕胜山, 吴江涛, 等. 毛细上升法表面张力实验系统改进[J]. 工程热物理学报, 2011, 32(4):546-548.
- ZHAO Guanjia, BI Shengshan, WU Jiangtao, et al. A new surface tension measurement system based on capillary rise method [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2011, 32(4): 546-548.
- [7] CHOUAIEB O, GHAZOUANI J, BELLAGI A. Simple correlations for saturated liquid and vapor densities of pure fluids [J]. Thermochimica Acta, 2004, 424(1/2): 43-51.
- [8] MACLEOD D B. On a relation between surface tension and density [J]. Trans Faraday Soc, 1923, 19: 38-41.
- [9] QUAYLE O R. The parachors of organic compounds; an interpretantdi ocant alogue[J]. Chem Rev, 1953, 53(3):439-589.
- [10] BROCK J R, BIRD R B. Surface tension and the principle of corresponding states[J]. AIChE J, 1955, 1(2):174-177.
- [11] PITZER K S. Thermodynamics: series in advanced chemistry[M]. 3rd ed. New York, USA: McGraw-Hill, 1995:521.
- [12] ZUO Youxiang, STENBY E H. Corresponding-states and parachor models for the calculation of interfacial tensions [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1997, 75(6): 1130-1137.
- [13] SASTRI S R S, RAO K K. A simple method to predict surface tension of organic liquids [J]. The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 1995, 59(2):181-186.

(编辑 荆树蓉)