

# 混合制冷剂 R134a/R600a 与矿物油 互溶性的实验研究

张兴群<sup>1</sup>, 张小艳<sup>2</sup>, 袁秀玲<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 西安科技大学能源学院, 710054, 西安)

**摘要:** 对混合制冷剂 R134a/R600a 与矿物油组成的混合物, 在气-液相平衡时的温度和压力进行了测量. 在 R600a 的质量分数为 8.7%~28.6% 的范围内, 对 R134a/R600a 组成的混合制冷剂与矿物油的互溶性进行了实验研究, 得到了当矿物油与制冷剂完全溶解时, 混合制冷剂/油的饱和温度-压力曲线. 实验结果表明: 矿物油在混合制冷剂中的溶解度只与它和 R600a 的质量比有关. 随着矿物油与 R600a 质量比的增加, 临界互溶温度逐渐上升; 与无矿物油的混合制冷剂相比, 矿物油与混合制冷剂互溶后, 其饱和压力有所下降.

**关键词:** R134a; R600a; 矿物油; 互溶性

**中图分类号:** TK121 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)09-0005-04

## Experimental Study on Miscibility of R134a/R600a Refrigerant and Mineral Oil Mixture

ZHANG Xingqun<sup>1</sup>, ZHANG Xiaoyan<sup>2</sup>, YUAN Xiuling<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Energy Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The saturated pressure of the mixture of R134a/R600a refrigerant and a kind of mineral oil were measured in a wide range of temperature. The experiment was conducted on the miscibility of the mixture of R134a/R600a refrigerant with a mass fraction of R600a from 8.7% to 28.6% and the mineral oil. The relation of the saturated pressure and temperature was obtained when the refrigerant and the mineral oil were fully miscible. The results show that the solubility of the mineral oil in the refrigerant depends only on the mass ratio of the mineral oil to R600a. The critical miscibility temperature rises with the increase in the mass ratio of the mineral oil to R600a, and the saturation pressure of the mixture decreases compared with that of a mixture without the mineral oil.

**Keywords:** R134a; R600a; mineral oil; miscibility

目前冰箱中 R12 的替代制冷剂主要有两种<sup>[1]</sup>: 第 1 种是以 R134a 为代表的氟氢化合物; 第 2 种是以 R600a 为代表的碳氢化合物. R134a 虽然有较高的 GWP(global warming potential)值, 但它在大气中的寿命较短(仅有 6 a), 京都协议书虽然将 R134a 列入管制项目, 却未施加管制压力, 而 R134a 替代

技术要比 R600a 技术成熟, 因此在相当长的一段时间内, R134a 仍将是 R12 的主要替代制冷剂.

互溶性是指冷冻油和制冷剂相混合的能力. 在制冷系统的工作温度范围内, 互溶性是影响压缩机回油的重要因素. 由于 R134a 与原来 R12 制冷系统中的矿物油或烷基苯润滑油几乎不相溶, 因此矿物

油在 R134a 制冷系统中的回油性能差,不利于压缩机的润滑.文献[2]表明虽然酯类油与 R134a 的相容性较好,但酯类油的引入会给生产工艺和制冷系统带来其他相关问题.在 R134a 中加入适量的 R600a 后形成的一种近共沸制冷剂,可以提高单位容积制冷量,并且可以改善矿物油或烷基苯润滑油的回油性能.

目前,对于制冷剂/油混合物的气-液相平衡计算取得了一定的成绩.刘静等<sup>[3]</sup>对可替代 R12 的二元混合工质进行了理论与实验研究,但未涉及到与润滑油的互溶性. Teodorescu 等<sup>[4]</sup>使用 SRK 方程和二次混合法则描述了高压下 HFCs 制冷剂和 PAGs 及 POEs 润滑油组成的混合物的气-液相平衡以及液-液相平衡. Ykozeki<sup>[5]</sup>通过 9 种制冷剂和 3 种润滑油(MO、AB/HAB、POE),对 3 种立方体方程(vdW、SRK、PR)应用 van der Waals-Berthelot 混合规则进行了分析比较,结果表明,3 种状态方程都能较好地拟合实验得到的 PTx 数据. Hesse 等<sup>[6]</sup>采用 LK 状态方程和 Ploecker 混合法则研究了 R22/R114 与烷基苯润滑油.熊爱凌等<sup>[7]</sup>对 R290 及其与冷冻油混合物的互溶特性进行了研究.葛竿等<sup>[8]</sup>对 R152a 与 R22/R152a 的溶油性进行了实验研究.

由上述可见,由于制冷剂种类繁多,对其溶油性没有一种非常好的通用计算方法,必须对具体的制冷剂-润滑油进行专门的实验研究,才能得到较好的拟合关系式.

本文对 R134a/R600a 组成的混合制冷剂与矿物油的互溶性进行了实验研究,得出了混合制冷剂与矿物油的相溶关系.

## 1 R134a/R600a 与矿物油的互溶性实验系统

本文用目测法研究 R134a/R600a 与矿物油的互溶性<sup>[9]</sup>,此方法是在容器内配比一定浓度的溶液,然后在降温过程中观察其临界互溶温度.本文实验是在试管内配置一定比例的制冷剂/矿物油混合液,在其缓慢的降温过程中,试管内溶液渐渐变模糊然后出现絮状并浑浊,继续降温试管内物质便会出现分层.互溶与不溶现象的区别在于随着温度的降低,混合液体是否在小范围内出现上下运动.不溶可引起混浊,混浊是由于试管内混合物中的某种纯物质

微粒开始分离出来,成絮状上下运动引起的.本文将试管内出现浑浊并稳定后不消失时的温度定义为混合物的临界互溶温度.

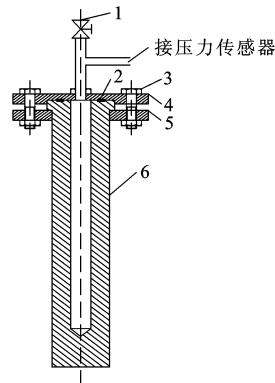
实验装置是自行设计建造的一套实验台,包括实验本体、恒温槽、温度控制系统、温度测量系统和压力测量系统等.

### 1.1 实验本体的设计

R134a 与 R600a 的性质要求实验本体适合测量挥发性液体,具有耐高压、防泄漏的特点.考虑到装置制造加工的简易程度,以及装置的可拆卸、易于清洗各方面的原因,本实验采取了图 1 所示的实验本体.

图 1 中试管为透明有机玻璃管,其中在上端有凸台,夹在两块自制的圆形黄铜法兰之间,通过螺栓将两块圆形铜法兰紧压在试管的凸台上,从而达到将试管上端密封的目的.为了具有较好的密封性和便于法兰与试管的固定,在上法兰下面有个凹进去的圆形槽,刚好和有机玻璃管的凸台相吻合.另外,在玻璃管的凸台上,开了个圆形小槽,便于将 O 型垫圈放进去,小槽深度小于垫圈半径.

有机玻璃管由直径为 40 cm 的有机玻璃棒加工而成,长度为 25 cm,内孔直径为 10 cm,深度为 20 cm,壁厚为 15 cm,可以承受 15 MPa 的压力.



1: 手动截止阀;2: O 型密封圈;3: 螺栓;4: 上法兰;  
5: 下法兰;6: 有机玻璃管

图 1 实验本体装置示意图

### 1.2 实验装置系统

互溶性测量实验系统包括实验本体、压力传感器、测温系统、恒温环境等.图 2 为 R134a/R600a 与矿物油互溶性研究实验装置示意图.

### 1.3 实验步骤

1.3.1 配液 由于 R600a 与 R134a 在常温下均为气态,并且试管的管径很小,只有 10 mm,即配液容

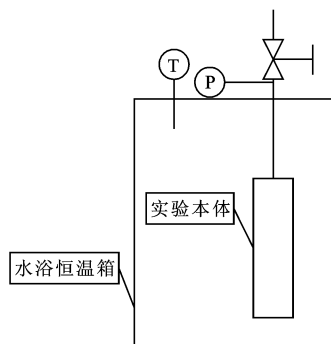


图2 实验装置示意图

积较小,使得测量所配制冷剂的质量难度比较大,并且精度也不好把握,因此本实验采用体积测量法,然后根据密度换算出制冷剂的质量,基本步骤如下。

(1)首先将预先准备好的薄刻度尺贴在玻璃管表面,然后用滴定管进行校核,其中滴定管量程为 2 mL,精度为 0.01 mL。

(2)将玻璃管再次用酒精或清洗液清洗干净并吹干。用滴定管量取一定体积的 18# 矿物油充入试管内,将玻璃管上的上下两个铜法兰均匀上好,并将阀门与传感器的连接管连接起来,记下刻度尺高度,计算出充入的矿物油质量。打开阀门,用软管与真空泵相连,将试管用真空泵抽吸约 30 s,目的是使试管保持一定的真空度并且可以降低矿物油中的水分。抽吸完后关闭阀门,并保持一段时间观察压力表是否发生变化。

(3)充灌 R134a 与 R600a。

**1.3.2 测量** 如果矿物油没有完全溶解,则缓慢升高槽内温度,直至试管内呈现均一、透明的溶液。为了保证本体中试液温度均匀,升温速度必须适当控制,每升高 3~5 °C 稳定 30 min 左右。待矿物油完全溶解后停止升温,然后采用自然降温的方法让水槽降温,并不断搅拌。当降温到试管出现模糊时停止降温,并保持一定时间,然后将水槽温度升高 0.5 °C 左右。因为玻璃管中的试液与槽中水浴的温度存在滞后作用,为了使实验装置中的试液与槽内水浴间达到充分的热平衡,将水槽在该温度下保持 0.5 h 左右。如果试管中液体重新恢复到均一、透明状,则开始第 2 次降温,否则继续以 0.5 °C 为间隔升温、稳定,直到试管重新变透明,然后每降低 0.1 °C 稳定 15 min,直到再次出现模糊并有絮状产生,并将稳定 0.5 h 后絮状物不消失时的温度记录下来,此温度即为混合物的两相分离温度,也即此配比下混合物的临界互溶温度。同时,记录压力传感器的读数。

如果试液配比结束后发现矿物油已经完全溶解,那么将玻璃管放入盛有冰水混合物的水槽中,直到矿物油分离出来(如果没有矿物油分离出来,说明充入的 R600a 质量过多,则重新进行配比),后面的操作方法同上,只是降温时采用加入冰水混合物的方法,同样记录此配比下混合物的临界互溶温度与传感器的压力。

## 2 互溶性实验结果与分析

本实验在 R600a 的质量分数为 8.7%~28.6% 的范围内,对 R134a/R600a 组成的混合制冷剂与矿物油的互溶性进行了研究。经过多次实验发现,在试管内矿物油、R600a 质量不变的前提下,随着 R134a 质量的变化,矿物油的溶解度不随 R134a 的质量变化而变化,只和矿物油与 R600a 的质量比相关。

图 3 是在 R600a 质量不变的情况下,随着 R134a 质量的增加,混合制冷剂与矿物油的溶解情况,可以看到,混合制冷剂与矿物油的溶解性并没有发生变化。

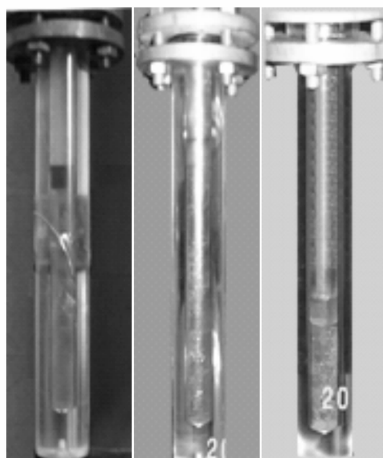


图3 混合制冷剂在 R134a 质量增加时的溶油现象

图 4 是混合制冷剂与矿物油处于临界互溶点时的情况,其中 R600a 的质量分数在临界互溶温度最低时最大,在临界互溶温度最高时最小。

图 5 是在混合制冷剂质量不变的情况下,随温度降低时互溶性的变化情况。

图 6 给出了矿物油在 R134a/R600a 混合液中的临界互溶温度与矿物油和 R600a 质量比  $M_{oil}/M_{R600a}$  的关系图。

采用二次曲线拟合可得到以下方程

$$Y = 190.94026 + 905.88256X - 1500.12005X^2 \quad (1)$$



图4 混合制冷剂与矿物油处于临界互溶点时的情况

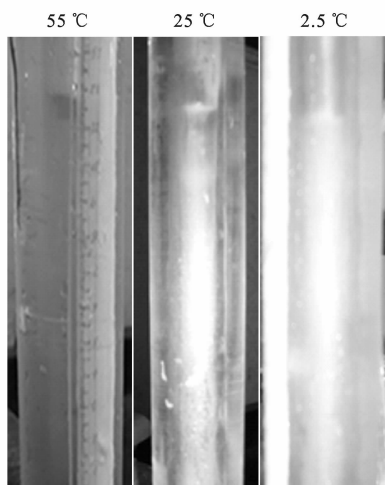


图5 互溶性随温度降低时的变化情况

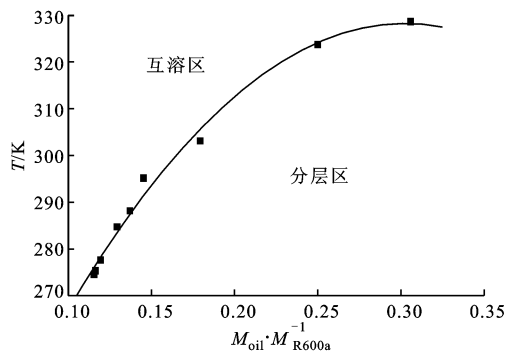


图6 临界互溶温度与矿物油和 R600a 质量比的关系

由图6可以看到,随着矿物油与R600a质量比的增加,完全互溶时的温度逐渐上升。也就是说,随着温度的上升,矿物油在混合制冷剂中的溶解度增加了。

图7为溶油混合制冷剂与无油混合制冷剂的饱和温度-压力曲线,可以看出,当矿物油与混合制冷剂互溶后,在一定温度下的饱和压力有所下降,但最大不超过0.05 MPa,即不超过20%。

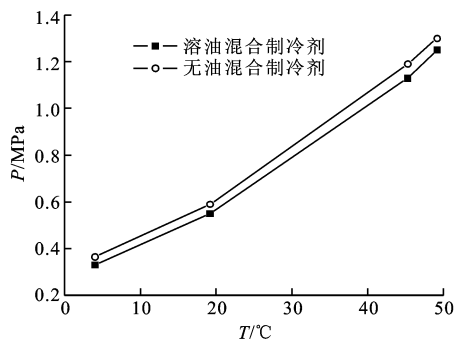


图7 溶油混合制冷剂与无油混合制冷剂的饱和温度-压力曲线

### 3 结 论

通过对制冷剂与矿物油组成的混合物在气-液相平衡时的温度和压力进行测量,得到了如下结论。

(1)矿物油的溶解度不随R134a含量的变化而变化,也就是说矿物油在R134a中呈现出不溶现象,其溶解度只与它和R600a的质量比有关。

(2)随着矿物油与R600a质量比的增加,临界互溶温度逐渐上升。

(3)矿物油与混合制冷剂互溶后,在一定温度下的饱和压力有所下降。

### 参考文献:

- [1] 张英奎. 关于用R134a制冷剂替代R12制冷剂的应用研究[J]. 化工技术经济, 2000, 18(1): 20-23.  
ZHANG Yingkui. Application research on substitution of refrigeration reagent R134a for R12 [J]. Chemical Technology Economy, 2000, 18(1): 20-23.
- [2] 吴业正. 小型制冷装置设计指导[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998: 31-32.
- [3] 刘静, 程小军, 姜盈霓. 可替代R12的二元混合工质的理论与实验研究[J]. 西安科技大学学报, 2006, 26(3): 317-320.  
LIU Jing, CHENG Xiaojun, JIANG Yingni. Theoretic and experimental research on substituting binary mixed refrigerants for R12 [J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2006, 26(3): 317-320.
- [4] TEODORESCU M, LUGO L, FEMANDEZ J. Mod-

- eling of gas solubility data for HFCs-lubricant oil binary systems by means of the SRKE equation of state [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2003, 24(4):1043-1060.
- [5] YOKOZEKI A. Solubility correlation and phase behaviors of carbon dioxide and lubricant mixtures [J]. *Applied Energy*, 2007, 84(2):159-175.
- [6] HESSE U, KRUSE H. Prediction of the behavior of oil refrigerant mixtures [C] // *Proceedings of the USNC/IIR Purdue Refrigeration Conference*. Purdue, Indiana, USA; Purdue University Press, 1988: 236-241.
- [7] 熊爱凌, 韩厚德, 曹红奋. R290 及其冷冻油混合物互溶特性研究[J]. *上海海事大学学报*, 2004, 25(3):66-70. XIONG Ailing, HAN Houde, CAO Hongfen. A research on R290 and solubility of propane and refrigerating oils [J]. *Journal of Shanghai Maritime University*, 2004, 25(3):66-70.
- [8] 葛竿, 阴建民, 何茂刚, 等. 替代工质 R152a 与 R22/R152a 的溶油性研究[J]. *西安交通大学学报*, 1996, 30(5):12-16. GE Qian, YIN Jianmin, HE Maogang, et al. Study on the miscibility of lubricants with the alternative refrigerant R152a and R22/R152a [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 1996, 30(5):12-16.
- [9] 国家石油和化学工业局. SH/T 0699-2000 冷冻机油与制冷剂相容性试验法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.

(编辑 荆树蓉)