

高精度溶解度实验系统的研制与验证

崔晓龙¹, 陈光明¹, 王勤¹, 李昌圣², 韩晓红¹

(1. 浙江大学制冷与低温工程研究所, 310027, 杭州; 2. 浙江大学化工机械研究所, 310027, 杭州)

摘要: 研制了一套高精度制冷工质溶解度实验系统, 由自行开发的测控软件进行计算机实时测控. 实验系统包括高精度温度测量系统(在 253.15 ~ 363.15 K 范围内, 测量的不确定度小于 ± 14 mK), 高精度压力测量系统(在 0 ~ 3.5 MPa 范围内, 测量的不确定度小于 ± 1.6 kPa), 高精度恒温水浴(293.15 ~ 363.15 K), 高精度恒温酒精浴(253.15 ~ 293.15 K), 真空及配气系统等. 对 283.15 ~ 348.15 K 温度范围内 HFC-134a 的饱和蒸气压进行了测量, 并与标准值进行了比较, 测量的平均偏差为 0.54%. 用此装置对制冷剂 R22 在吸收剂 N,N-二甲基甲酰胺中的溶解度进行了实验研究, 并同文献提供的数据进行对比, 结果表明该实验系统具有较高的精度.

关键词: 溶解度; 制冷工质; 实验系统

中图分类号: TQ016.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)07-0862-05

Development and Verification of High Accuracy Apparatus for Solubility Measurement

Cui Xiaolong¹, Chen Guangming¹, Wang Qin¹, Li Changsheng², Han Xiaohong¹

(1. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Institute of Chemical Machinery, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A new apparatus was developed to investigate solubility characteristics of refrigerant-absorbent. It consists of a temperature measurement system (253.15 — 363.15 K, temperature uncertainty less than ± 14 mK), a pressure measurement system (0 — 3.5 MPa, pressure uncertainty less than ± 1.6 kPa), a water thermostat bath (293.15 — 363.15 K), an alcohol thermostat bath (253.15 — 293.15 K), a vacuum system, and a mixture make-up system. In order to check the reliability and accuracy of the system, several test measurements were conducted on the vapor pressure of R134a and p - T diagram for the binary mixture of R22+DMF. The test results are in good agreement with the reference data.

Keywords: solubility; refrigerant; experimental system

目前, 在吸收式制冷工质中, 以 NH_3 - H_2O 、 H_2O -LiBr 工质对应用最为广泛, 但这 2 种工质对都有一定的缺陷, 采用氟里昂系的制冷工质对则可以克服这些缺陷. 传统的氟里昂系制冷工质对中制冷剂为 CFCs 和 HCFCs 类中的 R11 和 R22^[1-3], 这些都将禁止使用. 氢氟烃 (HFCs) 作为 CFCs 和 HCFCs 类制冷剂的理想替代物, 其热力性质的研究日益引起人们的重视. 特别是 1997 年以后, 对 HF-

Cs 纯质及其混合物的研究已有了较大的进展^[4-5], 但 HFCs 在吸收式制冷系统中的应用研究却比较少, 尤其对吸收剂中溶解度特性的研究更少. 制冷剂溶解度对于分析混合物在循环中的热力性能、优化系统结构、提高效率等方面均处于重要的基础地位. 为此, 研究 HFCs 类制冷剂在吸收剂中的溶解特性将是我们研究的重点.

溶解度的实验研究多采用静态法^[1-3], 而静态法

由于平衡釜体积庞大,制冷剂消耗量大,平衡时间长,而且还容易破坏系统的平衡^[6],从而导致测量结果误差偏大.为了能够精确地测量 HFCs 类制冷剂在吸收剂中的溶解特性,采用循环法.循环法的优点是:混合和换热充分,平衡时间短,实验精度高,对比气液双相循环来说,气相循环法的装置较简单,操作更加简捷,因而被广泛采用.

1 实验系统的构建

实验系统主要由恒温槽、温度测量控制系统、压力测量系统、真空配气系统、平衡釜及制冷系统等部分组成,其系统构成如图 1 所示.作为实验系统的核心——平衡釜浸没在恒温浴中.平衡釜内的工质对在一定温度环境下形成气液两相,其中气相混合物在磁力循环泵驱动下从平衡釜顶部抽出,经历循环泵后返回到平衡釜,并在底部鼓泡上升,与液相工质进行传热传质过程,形成动态平衡.

1.1 温度控制测量系统

恒温系统参考文献^[7]的设计,恒温槽内的温度控制由制冷系统和加热系统同时控制.制冷系统配置了大面积的蒸发器,在低温下大大减小了内部的传热温差,并使冷源分布较均匀,减少了温度的波动.搅拌器为单级四叶片,用于均匀温度场.恒温槽内热量由加热器提供,PID 温控仪通过恒温浴内的温度信号对加热器的功率进行控制,保证系统的温度稳定.PID 温控仪采用 Shimaden 公司的 SR253 型控制仪,分辨率为 10 mK.控温信号由恒温槽内的 Pt100 铂电阻提供.当测量温度范围为 253.15 ~ 293.15 K 时,恒温槽内的工作介质是高纯度酒精.当测量温度范围为 293.15 ~ 363.15 K 时,恒温槽

内的工作介质是水.目前,作者已对 253.15 ~ 363.15 K 的恒温槽的不均匀度与波动度进行了实验测试.结果表明,在有效的工作空间,恒温槽的不均匀度与波动度小于 ± 10 mK/8 h,即在较短时间内,温度的波动小于 ± 5 mK/30 min,完全可以满足实验测试的实际要求.

温度测量系统由高精度铂电阻温度计和计算机数据采集系统组成.铂电阻温度计由昆明泰和仪器仪表有限公司生产,型号为 WZPB-2,国家工作基准级(出厂前已检定).数据采集仪为 Keithley2010(7 位半),通过 GPIB 接口与计算机实现连接.为了实现温度测量的自动化,作者开发了基于 Windows 环境的温度测量软件.

在溶解度测量的过程中,除了需要考虑温度测量系统引起的温度测量不确定度外,还必须考虑恒温槽温度的不均匀度与波动度等引起的测量误差.温度测量时标准铂电阻温度计应尽可能地接近样品容器.当平衡时间足够长时,则试样与容器、恒温介质间的温差可以忽略.综合各项,系统在整个温度范围内的测量不确定度小于 ± 14 mK.

1.2 压力测量系统

压力测量系统由 1151DP 型差压变送器、DYM-1 型气压计、PMP4010A 型数字压力变送器及 PTX-610 型绝对压力变送器等高精度的仪器设备和压力测量的辅助装置组成.1151DP 型压差变送器由西安仪表厂生产,最大量程为 7.50 kPa,工作温度范围为 233.15 ~ 393.15 K,精度为 0.25 级. DYM-1 气压计由宁波仪表厂生产,最大误差为 0.10 kPa. PMP4010A 型数字压力变送器量程为 0.1 ~ 3.5 MPa,精度为 0.04 级;PTX-610 型绝对压力变

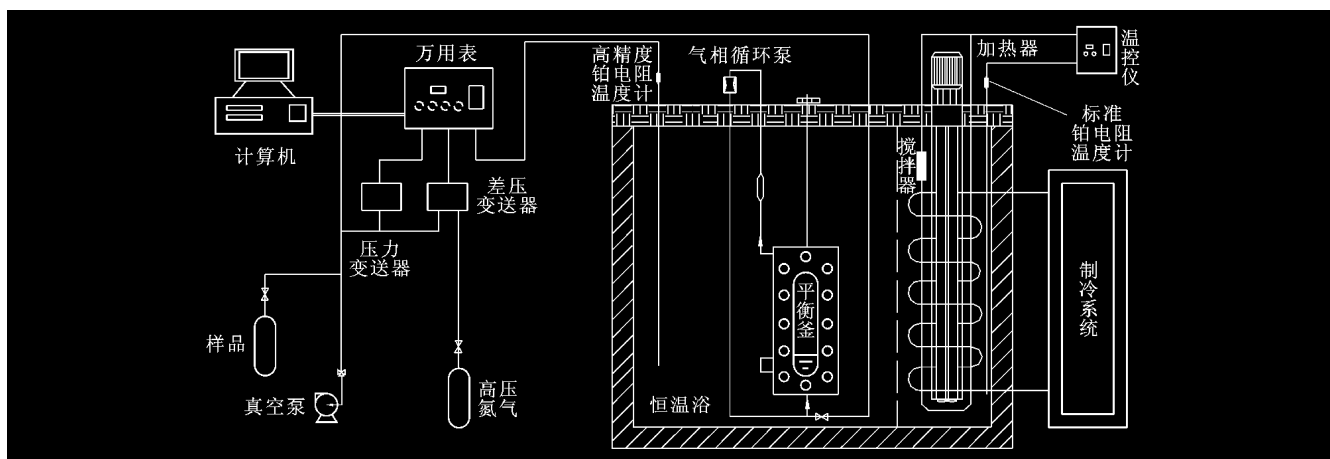


图1 溶解度实验装置流程图

送器量程为 120 kPa,精度为 0.08 级.当系统内的压力大于 120 kPa 时,平衡釜内的压力通过测量平衡氮气的压力间接测量,被测工质与氮气之间由差压变送器分开,调节稳压罐内氮气的压力,使差压传感器显示值尽量接近中间刻度值,这样数字压力变送器的压力加上差压传感器的读数和大气压值即为被测工质的压力,整个压力测量系统的不确定度小于 ± 1.5 kPa.当系统压力小于 120 kPa 时,压力的测量直接采用 PTX-610 型绝对压力变送器.压力传感器在实验前已经用 0.02 级的标准活塞式压力计校准和标定,压力传感器产生的信号通过 Keithley2010 多功能表送入计算机,经计算机处理后得到压力值.

1.3 真空配气系统

真空配气系统由真空泵、样品瓶、真空计和配气装置等组成,用于抽高真空的 GLD-201 型真空机组的极限真空度可达 6.7×10^{-2} Pa.配气装置主要由配气瓶、不锈钢阀门和管路组成,其中配气瓶为自行加工的不锈钢圆柱形容器,配气管路由 2 mm 的不锈钢管焊接而成.

1.4 计算机辅助测试(CAT)与计算机控制软件

实验系统的 CAT 软件是在 Visual Basic 软件平台上开发而成的,该软件具有自动记录、存储和处理实验数据等功能.数据采集仪与计算机之间通过串行通讯实现数据传输,计算机软件能够实现流程的动画显示、测试数据的实时监测,以及对实验数据进行分析、处理与多种形式的显示.同时,本测控软件可以实现历史数据查询功能,查到记录后点击“显示数据”按键,便进入该实验的详细实验数据显示界面.

2 实验系统的误差分析和测试

2.1 溶解度测试过程

用高精度电子天平配比出一定比例的制冷剂加吸收剂溶液,然后将其充满系统的平衡釜,只留少许气相空间用于气相循环.为了尽可能减少气相空间,气相循环管线及连接压力传感器的管线采用直径 2 mm 的不锈钢管线,这样气相空间相对液相空间要小很多,同时气相的密度也要比液相密度小很多,因此可以认为液相的组分配比就是系统的组分配比.在实验过程中,液相组分随温度的变化可以忽略不计.这样,就可以实验测量出一定温度下混合物的 p - T - x 数据.在实验过程中,有 2 个细节需要特别注

意:一是在配比混合物前,配比用的容器要比平衡釜的容积大,这样在充灌的时候才能保证在充灌后配比用容器内留有一定量的液体;二是在配比过程中,一定要保证配比好的液体充满配比用容器.只有这样,才能保证制冷剂在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中充分混合,从而保证误差的最小化.

2.2 误差分析

饱和蒸气压测试的误差主要是由于温度和压力的测量误差引起的,而进行溶解度测试时,误差还包括混合物的配比误差.

计算结果表明,在综合考虑温度和压力时,在测量温度范围内纯质饱和蒸气压总的不确定度小于 1.6 kPa.

在进行溶解度实验时,制冷剂和吸收剂的称量配比也会产生一定的误差.配比时采用北京赛多利斯(Sartorius)天平有限公司生产的 BS4000S 型分析用精密天平,天平最小刻度为 0.010 g.下面,以实际配比制冷剂 HFC-134a 和吸收剂 DMF 为例来说明配比及充灌过程中制冷剂 HFC-134a 实际摩尔分数的变化.

由于气相空间内吸收剂 DMF 的质量分数非常小(小于 0.01%),因此可以忽略不计.在实际配比过程中,称得的 HFC-134a 质量 m_1 为 357.39 g,吸收剂 DMF 的质量 m_2 为 35.04 g.此时,如果忽略气相空间产生的误差,则溶液中制冷剂 HFC-134a 的摩尔分数为 0.879 6^[8].如果考虑气相空间产生的误差,则需对气相空间中制冷剂 HFC-134a 的质量进行计算.在配比、充灌后系统内温度为 293.15 K,压力为 0.485 2 MPa,此时系统内气相空间体积为 0.24×10^{-4} m³.在此情况下,HFC-134a 的比体积为 0.043 6 m³/kg,则气相空间内制冷剂 HFC-134a 的质量

$$m_0 = \frac{0.24 \times 10^{-4}}{0.0436} = 0.55 \times 10^{-3} \text{ kg} \quad (1)$$

则此时溶液中制冷剂 HFC-134a 的实际摩尔分数为 0.879 4^[8],相对误差为

$$\frac{\Delta x}{x_0} = \frac{x_0 - x_1}{x_0} = \frac{0.8796 - 0.8794}{0.8796} \times 100\% = 0.023\%$$

由计算结果可以看出,制冷剂 HFC-134a 液相摩尔分数的绝对误差为 0.000 2,相对误差为 0.023%.因此,采用上述方法配比、充灌制冷剂和吸

收剂 DMF 是可行的。

2.3 HFC-134a 饱和蒸气压测量

为了验证实验系统的准确性和可靠性,分别测量了 HFC-134a 的饱和蒸气压和 R22 在 DMF 中的溶解度,并与文献[3,9]的数据进行了对比。

选择标准制冷剂 HFC-134a 作为研究对象,可以对新研制的实验系统的可靠性进行检验。实验所用 HFC-134a 为美国 Honeywell 公司生产,纯度(质量分数不低于)99.99%。HFC-134a 的标准饱和蒸气压数据由美国国家标准与技术研究所(NIST)研发的 REFPROP6.01 程序计算得到^[9]。

测试的 HFC-134a 饱和蒸气压温度范围为 283.15~348.15 K,测试结果见表 1,其中 p_{ref} 为文献值。从表中数据和误差分析可以看出,测量的最大绝对误差为 11.55 kPa,最大相对误差为 0.94%,具有较好的复现性。

表 1 HFC-134a 饱和蒸气压及其偏差

T/K	$p_{\text{exp}}/\text{kPa}$	$p_{\text{ref}}/\text{kPa}$	$\delta p/\%$
283.15	410.71	414.60	0.94
288.15	484.67	488.40	0.76
293.15	569.35	571.70	0.41
298.15	662.68	665.40	0.41
303.15	765.87	770.20	0.56
308.15	882.66	887.00	0.49
313.15	1 007.66	1 016.60	0.88
318.15	1 155.01	1 159.90	0.42
323.15	1 314.77	1 317.90	0.24
328.15	1 481.82	1 491.50	0.65
333.15	1 673.18	1 681.80	0.51
338.15	1 878.25	1 889.80	0.61
343.15	2 109.49	2 116.80	0.35
348.15	2 354.88	2 364.10	0.39

注: $\delta p = |p_{\text{exp}} - p_{\text{ref}}| / p_{\text{exp}}$ 。

2.4 R22 溶解度实验

表 2 和图 2 给出了 283.15~363.15 K 温度范围内的 R22 在 DMF 中溶解度的实验结果和文献结果^[3]。经计算可知,当 R22 的摩尔分数 x_1 为 0.085 8 时,泡点压力平均相对偏差为 2.26%;当 x_1 为 0.566 1,泡点压力平均相对偏差为 6.25%。本实验

系统所得的数据与参考数据具有较好的一致性。

表 2 R22 在 DMF 中溶解度的实验值和文献值

T/K	$p_{\text{exp}}/\text{kPa}$	$p_{\text{ref}}/\text{kPa}$	$p_{\text{exp}}/\text{kPa}$	$p_{\text{ref}}/\text{kPa}$
	$(x_1=0.085\ 8)$		$(x_1=0.566\ 1)$	
283.15	30.8	30.0	242.3	246.7
293.15	45.3	43.8	309.9	315.9
303.15	62.4	60.7	386.0	394.1
313.15	80.4	79.7	499.6	508.2
323.15	93.5	92.8	632.5	637.8
333.15	118.7	112.7	782.4	788.0
343.15	141.6	136.5	940.7	946.0
353.15	154.9	154.6	1 073.2	1 082.2
363.15	175.5	173.3	1 159.9	1 163.9

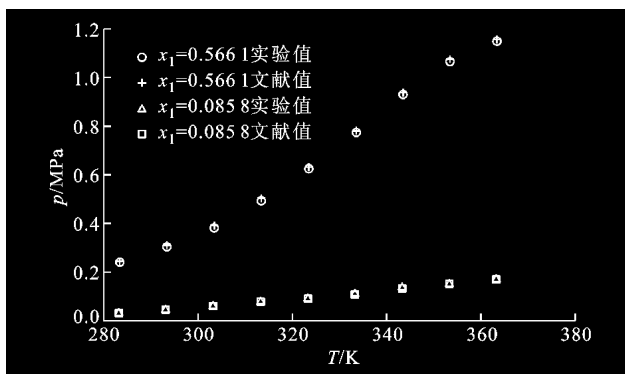


图 2 R22+DMF 混合物的 p - T 图

3 结 论

(1) 本实验系统具有温度、压力使用范围广、测量精度高的优点。实验温区可达 253.15~368.15 K。系统温度测量的不确定度小于 ± 14 mK,压力测量的不确定度小于 1.6 kPa。

(2) 通过对 HFC-134a 饱和蒸气压的测量和对比,表明本装置的温度控制和测量系统具有较高的准确性。

(3) 对 R22 在 DMF 中溶解度进行了实验测试。结果表明,与参考的国外数据^[3]具有较好的一致性,证明了该测试方法的准确性和可靠性,满足溶解度测试的高精度要求。

参考文献:

- [1] Thieme A, Albright L F. Solubility of refrigerants 11, 21, and 22 in organic solvent containing a nitrogen atom and in mixtures of liquids [J]. ASHRAE, 1961, 3

- (7): 71-75.
- [2] Albright L F, Doody T C, Buclez P C, et al. Solubility of refrigerants 11, 21, and 22 in organic solvent containing an oxygen atom [J]. ASHRAE Transactions, 1960, 66: 423-433.
- [3] Agarwal R S, Bapat S L. Solubility characteristics of R22-DMF refrigerant-absorption combination [J]. Int J Refrig, 1985, 8 (2): 70-74.
- [4] Mark O M, Eric W L, Richard T J. Thermodynamic properties for the alternative refrigerants [J]. Int J Refrig, 1998, 21 (4): 322-338.
- [5] Tilner-Roth R, Baehr H D. Thermodynamic properties of refrigerant and blended hydrofluorocarbon (HFC) refrigerants [M]. Tokyo: Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 1998.
- [6] 邱祖民. 汽液相平衡测定的研究进展 [J]. 江西科学, 1996, 14 (4): 254-258.
- Qiu Zumin, Research advance on the vapor-liquid equilibrium [J]. Jiangxi Science, 1996, 14(4): 254-258.
- [7] Wolfgang D, Hermann W K, Helmut K. An apparatus for the investigation of low temperature, high-pressure, vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria [J]. Fluid Phase Equilibria, 1983, 11 (1): 83-89.
- [8] 崔晓龙. 新型吸收制冷工质对相平衡理论与实验研究 [D]. 杭州: 浙江大学机械与能源工程学院, 2006.
- [9] McLinden M, Klein S, Lemmon E, et al. NIST thermodynamic and transport properties of refrigerants and refrigerant mixtures database (REFPROP) ver 6.01 [M]. Gaithersburg, USA: NIST 1998.
- [10] Peng D, Robinson D B. A new two-constant equation of state. [J]. Ind Eng Chem Fundam, 1976 (15): 59-64.

(编辑 王焕雪)