



三氟碘甲烷和二氟甲烷 的热物理性质研究

Studies on Thermophysical Properties
of Trifluoroiodomethane and Difluoromethane

段远源



高等教育出版社

HIGHER EDUCATION PRESS



三氟碘甲烷和二氟甲烷 的热物理性质研究

Studies on Thermophysical Properties
of Trifluoriodomethane and Difluoromethane

江苏工业学院图书馆
藏书章



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

图书在版编目(CIP)数据

三氟碘甲烷和二氟甲烷的热物理性质研究/段远源.
北京:高等教育出版社,2001.12
ISBN 7-04-010278-1

I. 三… II. 段… III. ①三氟碘甲烷—热物理性.
质—研究②二氟甲烷—热物理性质—研究
IV. 0623.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 046776 号

三氟碘甲烷和二氟甲烷的热物理性质研究
段远源

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

邮政编码 100009

电 话 010-64054588

传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所

排 版 高等教育出版社照排中心

印 刷 高等教育出版社印刷厂

开 本 850×1168 1/32

版 次 2001 年 12 月第 1 版

印 张 6.5

印 次 2001 年 12 月第 1 次印刷

字 数 160 000

定 价 10.90 元

插 页 1

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

作者简介



段远源, 1971 年 11 月生, 黑龙江省哈尔滨市人, 清华大学热能工程系副教授。1989 年 9 月考入清华大学热能工程系热力涡轮机专业, 1991 年 9 月开始攻读清华大学经济管理学院企业管理专业第二学士学位, 1994 年 7 月毕业, 同时获得工学和经济学两个学士学位; 1994 年 9 月被推荐直接攻读热能工程系工程热物理专业博士学位, 1998 年 7 月毕业获得工学博士学位;

2000 年 7 月博士学位论文被评为全国优秀博士学位论文。在学期间曾多次获得各种奖学金, 并曾于 1997 年 9 月被评为“清华大学十优秀研究生”, 1998 年 7 月获得“清华大学优秀博士生”称号。2000 年 8 月起在清华大学热能工程系任教, 主要从事热工教学和科研工作, 近期主要研究方向为热力学与流体的热物理性质, 已在《Fluid Phase Equilibria》、《Int J Thermophys》、《J Chem Eng Data》、《中国科学》、《工程热物理学报》等国内外学术期刊上发表论文 40 余篇, 其中 27 篇被 SCI、EI 收录, 曾获得 2000 年度国家技术发明二等奖、2000 年度中国高校自然科学奖一等奖、1999 年度教育部科技进步二等奖各一次。

导师简介



朱明善,男,1932年7月生,浙江省余姚人,中共党员,清华大学教授、博士生导师,兼任联合国环境规划署国际制冷空调热泵技术委员会通讯委员、委员,《Industrial Heat Engineering》国际编委,中国能源研究会热力学及其工程应用专业委员会副主任等职。

长期从事工程热力学、流体热物性、能源利用、CFC及HCFC替代物的教学和科研工作,出版教科书和专著6本,发表论文200余篇,其中被SCI和EI分别收录31篇和46篇,被国内外学者引用335篇次;先后获国家技术发明奖二等奖1项、省部级奖一等奖4项、二等奖1项、三等奖1项和优秀新产品奖1项;已授权的国家发明专利3项,国家实用新型专利1项。

朱明善教授负责的研究组开发了“清华系列绿色制冷剂”,被国家环保总局评为A类国家重点实用环保技术,被国家经贸委评为国家级新产品,并被美国环保局和联邦政府确认为“新的重要的替代物”,现已实现科技成果转化和商品化;还在国内率先系统地开展了HFC-134a、HFC-32和CF₃I等环保工质热物性研究,不少成果在国际上为首次发表;此外,还是我国“焓和热经济学”研究的倡导者和开拓者之一。

内 容 提 要

本书为 2000 年全国优秀博士论文之一。主要论述新型制冷剂的替代物——三氟碘甲烷和二氟甲烷的热物理性质的研究成果。全书共分 6 个部分, 它们含 CF_3I 的饱和蒸气压和 p - v - T 性质、临界参数、饱和气液密度、饱和蒸发焓和表面张力、输运性质, 以及 CF_3I 和 $\text{HFC}-32$ 的气相声速、热力学性质等。书后附参考文献。

摘 要

为了保护大气臭氧层和防止温室效应的加剧,根据蒙特利尔议定书的要求,氯氟烃类物质(CFCs)和含氢氯氟烃类物质(HCFCs)将被禁用。三氟碘甲烷(CF_3I)是一种很有希望的制冷剂替代物,特别是作为混合物的一种组元替代 CFC-12,但其现有的热物性数据极其有限;二氟甲烷(CH_2F_2 , HFC-32)是国际上公认的 HCFC-22 混合替代工质中必不可少的成分之一;本文以精确的热物性实验为基础,并结合理论分析,对 CF_3I 和 HFC-32 的热物理性质进行了研究。

改进了 p v T 实验装置,测量了从低于正常沸点温度到临界温度的 CF_3I 饱和蒸气压,建立了高精度的饱和蒸气压方程,确定了 CF_3I 的正常沸点和偏心因子;讨论了膨胀定容法测量流体 p v T 性质的原理,从理论上导出了一些膨胀法测量 p v T 性质的数据处理原则和误差判断方法,结合 CF_3I 的 p v T 性质的测量进行了分析;测量了 CF_3I 的气相 p v T 性质,建立了 CF_3I 的气相状态方程。

建立了临界参数和饱和气液密度实验台,测量了 CF_3I 的气液共存线,根据气液界面消失的位置和临界乳光强度确定了 CF_3I 的临界温度和临界密度,由蒸气压测量结果外推确定了临界压力;根据重整化群理论关联了近临界区的气液共存线,导出了有关的临界指数;给出了适用于广阔温度范围的 CF_3I 的饱和气液密度关联式;结合饱和蒸气压研究成果,给出了 CF_3I 的饱和蒸发焓关联式;使用毛细管法(DCRM)测量了 CF_3I 的表面张力,并拟合了关联式。

提出了一种毛细管粘度计测量制冷剂类流体饱和液粘度的新

方法,讨论了粘度计结构参数的选择方法,提出了新的仪器常数的标定方法,全面分析了各种影响因素;测量了 CF_3I 的饱和液粘度,给出了 CF_3I 的饱和液粘度关联式;改进了瞬态热线法测量流体导热系数的实验装置,使其可应用于整个气相区,扩大了测量范围,改进了数据采集系统,提高了测量精度;测量了氮气的导热系数,验证了实验装置的测量精度和可靠性;测量了 CF_3I 的气相区导热系数,给出了 CF_3I 的气相区导热系数关联式,外推确定了 CF_3I 的饱和气和稀薄气体导热系数。

改进了声速测量设备,扩展了声速的实验范围,提高了理想气体比热容的确定精度;结合声学 and 热力学理论,导出了声速测量的衍射和导波模式修正、Kirchhoff-Helmholtz 吸收和古典性吸收修正及分子振动弛豫修正的公式;测量了 HFC-32 和 CF_3I 的气相声速,导出了相应温度下的 HFC-32 和 CF_3I 的理想气体比热容和声速第二维里系数;以方阱势能函数为基础,使用半经验方法导出了 HFC-32 和 CF_3I 的第二维里系数关联式,并与 p_vT 实验得到的结果进行了比较。

确定了 HFC-32 的临界参数和三相点压力;建立了高精度的适用于从三相点温度到临界温度的 HFC-32 的饱和蒸气压方程和饱和液密度方程;建立了适用于整个区域高精度的 HFC-32 状态方程,既可以再现常规区域的经典规律又可以描述临界涨落区二阶相变的奇异现象,很好地满足了热力学的内在规律性,高精度地再现了现有的各种热力学性质的实验数据;给出了各种热力学性质的计算式和图表,全面描述了 HFC-32 整个热力面上的各种热力学性质。

本文在国际上首次系统地研究了 CF_3I 的热物理性质,综合现有实验成果高精度地全面描述了 HFC-32 的热力学性质。本文的研究成果为新制冷剂的工程应用和制冷空调的设计计算提供了重要的热物性基础数据和关联方程。

关键词:热力学性质,输运性质,制冷剂替代物,三氟碘甲烷,二氟甲烷

ABSTRACT

According to the revisions of the Montreal Protocol, CFCs and HCFCs will be phased out. Trifluoroiodomethane (CF_3I) is considered as a promising refrigerant, especially as an important component of mixtures, to replace CFC - 12, while the available data of its thermophysical properties are very limited. Difluoromethane (CH_2F_2 , HFC - 32) is considered as the most important alternative to HCFC - 22, by mixing with other HFCs. The research on thermophysical properties of CF_3I and HFC - 32, including accurate experiments of thermophysical properties and theoretical analyses, are introduced in this dissertation.

The pressure measurement and control system in p - v - T measurement apparatus was improved. The vapor pressure of CF_3I was measured with temperature ranging from below the normal boiling point to the critical point, and a vapor pressure equation of CF_3I was proposed, then the normal boiling point and Pitzer factor of CF_3I were determined. The Principle of Burnett/Isochoric method for p - v - T measurement was discussed and a new data process method derived from thermodynamic theory was put forward. The gaseous p - v - T properties of CF_3I were measured, and on the basis of the experiment, a gaseous equation of state for CF_3I was developed.

A new apparatus for critical parameters and saturated - density measurements was developed. The vapor - liquid coexistence curve of CF_3I was measured by a visual observation of the meniscus. Not only the level where the meniscus disappeared but also the intensity

of the critical opalescence were considered for the determination of the critical temperature and the critical density of CF_3I . The correlation of the saturated – density in the critical region was developed and the exponent of the power law β was determined. Correlations of the saturated vapor and liquid densities and the enthalpy – vaporization for CF_3I were also developed. The surface tension of CF_3I was measured using differential capillary rise method (DCRM) and a surface tension correlation was proposed.

A new measurement method of capillary viscometer for saturated liquid viscosity measurement was put forward. The methods of determining viscometer parameters and calibrating viscometer constants were discussed. The saturated liquid viscosity of CF_3I was measured and was correlated as a function of temperature. A transient hot – wire instrument with two hot – wires for measuring thermal conductivity of fluids was improved so that it could be used in the whole range of gaseous phase. A new data acquisition system was also developed. The thermal conductivity of N_2 was measured to test the precision of the instrument. The thermal conductivity of gaseous CF_3I was measured, and the experimental data were correlated as a function of temperature and density. The values of the thermal conductivities of the dilute gas and the saturated vapor were obtained by extrapolation.

The speed of sound measurement apparatus was improved to extend the measuring range and minimize the error in ideal – gas heat capacity determination. Based on the theory of acoustics and thermodynamics, the correcting formulas for diffraction and guided mode dispersion, Kirchhoff – Helmholtz absorption and classical absorption dispersion and vibrational relaxation dispersion, were de-

rived. The speed of sound for gaseous HFC - 32 and CF_3I were measured, and then the ideal - gas heat capacities and the second acoustic virial coefficients were calculated, respectively. The correlations of the second virial coefficient for HFC - 32 and CF_3I were obtained by a semi - empirical method using the square - well potential for the intermolecular force and were compared with results based on $p\nu T$ measurements, respectively.

The critical parameters and triple - point pressure of HFC - 32 were determined. A vapor pressure equation and a correlation of the saturated liquid density for HFC - 32 in the temperature range from the triple point to the critical point were also presented. A crossover equation of state for HFC - 32 was developed, which incorporates singular thermodynamic behavior in the vicinity of the critical point with regular thermodynamic behavior far away from the critical point. The equation of state is effective over the entire region and is capable of representing all the updated measurements of thermodynamic properties precisely. The formulas of thermodynamic properties calculation, thermodynamic properties charts and tables for HFC - 32 were also presented.

In this dissertation, the thermodynamic properties of CF_3I are systematically studied for the first time in the world and the thermodynamic properties of HFC - 32 are comprehensively and accurately described on the basis of available experimental results. The presented results can be used in the new refrigerant applications.

Keywords: thermodynamic properties, transport properties, refrigerant alternatives, trifluoroiodomethane, difluoromethane

责任编辑	岳延陆
封面设计	张楠
责任绘图	吴文信
版式设计	史新薇
责任校对	夏晔
责任印制	韩刚

致 谢

本文是在导师朱明善教授的亲切关怀和精心指导下完成的,朱教授严谨的治学态度、求实的科学作风和广博的学识给作者留下了深刻的印象,并使我受益匪浅。在本文的完成过程中,作者得到了韩礼钟研究员、彭晓峰教授、张学学教授、史琳副教授的热情指导,在此一并致谢。作者还要感谢连长春师傅及孙立群、傅屹东、项红卫、周海敏、赵晓宇、刘晓军、尹娟等同志的支持和帮助。

作者还要特别感谢妻子宋蔷博士在学业和生活上的关心和支持。

作者感谢国家自然科学基金(批准号:59476033)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:9400364)对本课题研究的资助。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 自然环境背景	1
1.1.2 工程背景	2
1.2 研究现状和文献综述	4
1.2.1 CF_3I 热物理性质的研究现状	4
1.2.2 HFC-32 热物理性质的研究现状	5
1.3 本文的任务	8
第 2 章 CF_3I 的饱和蒸气压和 pvT 性质	10
2.1 pvT 测量方法概述和实验方案选择	10
2.2 膨胀定容法实验原理	12
2.2.1 Burnett 法原理	12
2.2.2 膨胀定容法原理	14
2.3 膨胀定容法的数据处理和误差判断	15
2.3.1 容积常数 N 和充气常数 A 的确定方法	15
2.3.2 数据处理原则和误差判断	16
2.3.3 膨胀定容法实验应注意的问题	20
2.4 pvT 实验装置	21
2.4.1 pvT 实验装置简介	21

2.4.2	pvT 实验装置的误差分析	26
2.5	CF_3I 的气相 pvT 性质和状态方程	27
2.5.1	pvT 性质测量的实验过程	27
2.5.2	实验结果和分析	29
2.5.3	CF_3I 的气相状态方程	37
2.6	CF_3I 的饱和蒸气压	39
2.6.1	饱和蒸气压的实验过程	39
2.6.2	实验结果和分析	39
2.6.3	CF_3I 的蒸气压方程	42
2.6.4	实验中应注意的几个问题	44
2.7	本章小结	45
第 3 章	CF_3I 的临界参数、饱和气液密度、饱和蒸发焓和 表面张力	46
3.1	临界参数、饱和气液密度的实验设备和实验 方法	47
3.2	CF_3I 的饱和气液密度和临界参数	50
3.2.1	测量结果	50
3.2.2	临界参数	51
3.2.3	临界指数	53
3.2.4	饱和气液密度	55
3.3	CF_3I 的饱和蒸发焓	61
3.4	CF_3I 的表面张力	64
3.4.1	测量设备和原理	64
3.4.2	CF_3I 的表面张力	67
3.5	本章小结	72
第 4 章	CF_3I 的输运物性	73
4.1	粘度测量的原理和设备	74
4.1.1	粘度测量的常用方法	74

4.1.2	毛细管法实验原理	75
4.1.3	实验设备和步骤	76
4.2	毛细管结构参数和仪器常数标定	78
4.2.1	毛细管结构参数的选择	78
4.2.2	仪器常数标定方法	79
4.2.3	不同高差下仪器常数的修正	82
4.2.4	影响因素和误差分析	83
4.3	CF_3I 的饱和液粘度	84
4.3.1	仪器常数的标定	84
4.3.2	测量结果	85
4.3.3	放气的影响	88
4.3.4	关联和分析	89
4.4	导热系数的实验原理和方法	90
4.4.1	导热系数测量的常用方法	90
4.4.2	瞬态热线法的实验原理	90
4.4.3	导热系数实验设备	92
4.4.4	数据采集系统	94
4.5	CF_3I 的气相导热系数	95
4.5.1	氮气的测量结果	95
4.5.2	CF_3I 的测量结果	96
4.5.3	关联和分析	100
4.6	本章小结	103
第 5 章	CF_3I 和 $\text{HFC}-32$ 的气相声速	105
5.1	声速测量设备和基本方程	105
5.1.1	基本方程	105
5.1.2	声速测量设备	106
5.1.3	声速测量结果的理论修正	108
5.1.4	改进和提高	110
5.2	$\text{HFC}-32$ 的气相声速	110