

文章编号:0253 – 4339(2014) 05 – 0001 – 06
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2014. 05. 001

一种适用于低沸点混合制冷剂粘度测量装置的研制

袁晓蓉 高赞军 王学会 徐象国 陈光明 韩晓红

(浙江大学制冷与低温研究所 杭州 310027)

摘 要 针对混合制冷剂等挥发性混合物粘度测量的需要,研制了一种新的适用于测量低沸点混合物粘度的旋转式毛细管粘度计。该新型粘度测量装置在压力容器内嵌入旋转式毛细管粘度计,将旋转法升液和压力容器承压结合起来,避免了传统密封型毛细管粘度计由于抽放气的升液方式而导致混合物成分的变化,可以实现在较高压力下循环测量挥发性混合物溶液的粘度。采用 R22 和 R290 对旋转式毛细管粘度计进行了标定,并用 R410A 对粘度计的测量精度和性能进行了评价,粘度测量值与文献值最大相对偏差为 0.81%。
关键词 混合制冷剂;粘度;旋转式毛细管粘度计;低沸点液体;高压
中图分类号:TB61 + 2;TB65 **文献标识码**:A

Development of a Viscosity Measuring Device for Low Boiling Point Refrigerant Mixtures

Yuan Xiaorong Gao Zanjun Wang Xuehui Xu Xiangguo Chen Guangming Han Xiaohong

(Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China)

Abstract According to the need for viscosity measurement of refrigerant mixtures, a new rotatable capillary viscometer is developed and designed. It is adequate for the viscosity investigation of the low boiling point liquid mixtures. A rotatable capillary viscometer is embedded in a pressure vessel. It combines the rotation method and the pressure vessel to realize the continuous experiment and eliminates the error brought from the deflation, which can repeat the viscosity measurement of the low boiling point liquid mixtures in the high pressure. The rotatable capillary viscometer was calibrated by R22 and R290 and checked by R410A. According to the results, the relative deviation of the viscometer has been controlled to be less than 0.81% .
Keywords refrigerant mixtures; viscosity; rotatable capillary viscometer; low boiling point liquid; high pressure

我国是制冷剂生产和消耗大国,近年来制冷空调行业发展迅速,制冷剂带来的环境问题也引起强烈关注。人们开始寻找环境友好型的制冷剂用以替代传统制冷剂。然而,制冷剂的替代是个严格而慎重的过程,需要对制冷剂相关的各个方面进行一系列研究测试,获得大量而全面的数据,才能被很好地评估和论证,并且满足工业应用的需要,最终完成替代过程。

粘度是流体的基本属性之一,在拟定和测试液体行为的各种理论中具有相当的价值^[1]。粘度是研究流动与换热的重要基础数据,当有传热发生时,流体热物性与传热是相互影响的,在流体的热物性中,粘度对温度的变化最为敏感,它对传热过程的影响远大于其他物性的影响,这必将对流动中的传热和压降特

性产生重要影响^[2]。制冷剂的液相粘度测量一直是国际上热物性研究关注的内容之一,目前国内外研究学者已提出了多种不同的方法对不同的制冷剂粘度进行了测量。表 1 给出了国内外对制冷剂粘度的实验研究情况。从表 1 中可以看出这些研究主要集中在对纯质的粘度研究上,而对混合制冷剂的粘度,特别是液相粘度的研究非常少。

刘志刚等^[11]研制了一种带压力容器的玻璃毛细管粘度计。该粘度计利用旁通管升液,但由于采用抽放气的方式,测量挥发性混合物溶液粘度存在一定的局限性,这是因为抽放气的升液方式会改变混合物组分。美国 NIST 热物理部的 Ripple^[3]提出了一个类似 Ubbelohde 粘度计的高压毛细管粘度计。粘度计能承受超过 1MPa 的蒸汽压力,整体精

度约为 3%, 测量精度可与玻璃毛细管相媲美。吴江涛等^[12]在此基础上, 结合玻璃毛细管粘度计时泡的特点, 研制了一种利用翻转方式来升液的金属毛细管粘度计, 避免了放气对混合物成分的影响, 可以实现挥发性混合物或纯质溶液体系粘度的测量, 但受目前国内加工水平的限制, 不锈钢计时泡和毛细管内表面粗糙度、光洁度和线性度难以达到要求, 使得表面张力对流体流动的影响加强, 实验结果的不确定度加强。

在前人的工作基础上, 针对混合制冷剂等挥发性混合物粘度测量的需要, 将旋转法升液和压力容器承压结合起来, 研制了一种新的适用于低沸点混合物粘度测量的旋转式毛细管粘度计。

1 新型粘度测量装置的提出

1.1 毛细管粘度计的测量原理与方法

毛细管粘度计测量的基本原理是 Hagen-Poiseuille 定律。19 世纪法国科学家泊肃叶对牛顿流体在毛细管中的流动作了理论推导及实验研究。他假设: 1) 流体是不可压缩的; 2) 流体是牛顿流体; 3) 管子足够长、直线状、内径均匀一致; 4) 在管壁处无滑动; 5) 流动为稳定流; 6) 流动为层流。

根据描述粘性流体在管子中流动的哈根-泊肃叶定律有:

$$\eta = \frac{\pi R^4 p}{8QL} = \frac{\pi R^4 p t}{8VL} \quad (1)$$

式中: η 为流体的动力粘度; R 为毛细管的半径; p 为毛细管两端的压力差, 对于重力型毛细管粘度计而言, 即为重力和浮力作用之差; Q 为流经毛细管的流量; L 为毛细管长度; t 为流体的流动时间; V 为在 t 时间内流经毛细管的流体体积。

泊氏公式是建立在外力完全用于克服内摩擦力的假设上的, 但实际上, 需考虑动能修正和末端修正。经动能修正和末端修正后的哈根-泊肃叶公式成为:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{\pi R^4 p}{8Q(L + nR)} - \frac{m\rho Q}{8\pi(L + nR)} \\ &= \frac{\pi R^4 (\rho_L - \rho_V) gh}{8SV(L + nR)t} - \frac{m\rho_L V}{8\pi(L + nR)t} \end{aligned} \quad (2)$$

式中: ρ_L 为待测流体液相密度; ρ_V 为待测流体气相密度; h 为毛细管内液柱的高度; g 为重力加速度; m 为动能修正系数; n 为末端修正系数。 η , t , V , L , R 代表的含义与式(1)相同。

毛细管法可以分为绝对测量和相对测量。对于绝对测量, 按照式(2), 不仅要求对毛细管的尺寸、流量、压力进行精确的测量, 还需要用实验方法获得动

能修正系数 m 及末端修正系数 n 。由于毛细管粘度计的尺寸在加工中难以控制, 制成后也很难测量, 因此绝对测量法目前仅用于粘度基准的建立和一些特殊场合。相对测量法则不需要测量这些参数, 而是通过与已知粘度的标准液进行比较来测量。即先用已知粘度的流体准确标定毛细管粘度计常数 A 和 B , 在实验中只需准确测量待测流体的流动时间即可由式(3)得到运动粘度 ν , 再由液体的密度计算出动力粘度 η 。

将式(2)转换为:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho_L} = kAt - \frac{B}{t} \quad (3)$$

式中: ν 为流体的运动粘度, 而 k 、 A 、 B 分别为:

$$k = \frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_L} \quad (4)$$

$$A = \frac{\pi gh R^4}{8V(L + nR)} \quad (5)$$

$$B = \frac{mV}{8\pi(L + nR)} \quad (6)$$

对同一粘度计而言, 其几何尺寸是固定的, 因此, V 、 R 、 $L + nR$ 、 h 为常数, g 、 n 、 m 可视为常数, 于是毛细管粘度计常数 A 和 B 的值也是固定的。

1.2 新型粘度测量装置的研制

新型粘度测量系统如图 1 所示, 主要包括: 毛细管粘度计、压力容器、真空系统、恒温系统、测量系统及辅助管路。

由于混合制冷剂是一种高挥发性的低沸点工质, 因此必须在一个能耐高压的密闭容器中进行。压力容器的设计压力为 10 MPa, 各部件之间通过不锈钢螺栓连接, 考虑到实验观测的需要, 釜体的左右两侧设计有直径为 40 mm 的观察窗, 如图 2 所示。

流体在毛细管中的流动状态是与毛细管的结构参数直接相关的, 对于毛细管长度而言, 希望尽可能长, 以减少起始段的影响, 但是受恒温槽高度的限制, 所使用的毛细管长度 L 为 125 mm。对于毛细管内径的确定, 主要依据是保证 Hagen-Poiseuille 定律的适用, 即毛细管内的流动属于层流:

$$Re = \frac{2Rv}{\nu} < 1000 \quad (7)$$

又:

$$\nu = \frac{V}{\pi R^2 t} \quad (8)$$

则:

$$Re = \frac{2V}{\pi R \nu t} < 1000 \quad (9)$$

根据式(5)可以得到 V 的计算公式:

$$V = \frac{\pi ghR^4}{8A(L + nR)} \tag{10}$$

为了便于计算,设计中不考虑动能损失和末端效应,则:

$$V = \frac{\pi ghR^4}{8AL} \tag{11}$$

把式(11)代入式(9)后可以得到:

$$Re = \frac{R^3 gh}{4L\nu \cdot At} \tag{12}$$

k 值取为 1.0(在离临界点较远时是可行的),于是运动粘度可以用下式计算:

$$\nu = At \tag{13}$$

则式(12)可化简为:

$$Re = \frac{R^3 gh}{4L\nu^2} < 1000 \tag{14}$$

上式中 L 和 g 的值分别为 125 mm 和 9800 mm/s², h 的值与 L 的值则相同, ν 的选取则要依据待测流体的粘度而定,取最小值。考虑到目前制冷工质等低沸点流体的运动粘度一般大于 0.1 mm²/s,于是可以得到毛细管的半径:

$$R = \sqrt[3]{0.4\nu^2} < 0.16 \text{ mm} \tag{15}$$

由于所需毛细管内径太小,厂家难以精确加工,实际使用的毛细管半径据厂家描述为 0.175 mm,毛细管半径经初步标定为 0.2 mm,此时按照式(14)计算出 Re 为 1960 < 2000,可认为毛细管内流动处于层流状态。

对于计时泡的体积,按运动粘度最小时,流体经过毛细管的最短时间不能小于 300 s 来确定计时泡的体积。根据式(11)和式(13)可以得到计时泡体积 V 与测量时间 t 之间的关系:

$$V = \frac{\pi R^4 gh}{8L\nu} t \approx 9416 \text{ mm}^3 \tag{16}$$

由于体积的精确加工有相当大的困难,粘度计的计时泡设计体积为 9000 mm³,尽管减少了测量的时间,但满足实验要求。

为保证旋转升液时,计时球能被被测样本填满,上贮液器的体积应大于计时球体积,设计的上贮液器体积为 20400 mm³,下贮液器体积与上贮液器一样。旋转式毛细管粘度计已获得国家发明专利授权^[13],其实物图如图 3 所示。

表 1 国内外制冷剂粘度研究情况
Tab.1 Domestic and international research on refrigerant viscosity

作者	年份	制冷剂	温度范围/K	压力	方法	浓度范围	偏差	参考文献
Ripple D	1992	R134a	250 ~ 300	over 1 MPa	capillary viscometer		3	3
Oliveira C M B P, et al.	1992	R134a	235 ~ 343	up to 50 MPa	vibrating-wire viscometer		no data for comparison	4
Geller V Z, et al.	1996	R32	253. 15 ~ 363. 15	0. 1 ~ 5. 3 MPa	modified capillary tube		uncertainty of 1. 8	5
孙立群,等	1996	R32	233. 15 ~ 333. 15	0. 177 ~ 3. 933 MPa	毛细管法	99. 95%		6
Fröba A P, et al.	2003	R410a R407c	240 ~ 330 240 ~ 350		Dynamic light scattering			7
吴江涛	2003	R152a	244 ~ 325		毛细管法		AD0. 72% MD1. 67%	8
何茂刚,等	2007	R134a	273. 15 ~ 295. 15		倾斜管式 粘度计		相对偏差 绝对平均值 为 0. 71%	9
Zheleznya V P ,et al.	2009	R600a + Azmol	294. 7 ~ 338. 1	100 ~ 7 00 kPa	rolling ball	0. 04399 < w_R <0. 3651	RD 1. 5 ~ 4. 5	10
		R600a + Reniso WF 15A	285. 8 ~ 348. 4	200 ~ 7 00 kPa		0. 03364 < w_R <0. 2911	RD 1. 5 ~ 4. 6	
		R245fa	309 ~ 348. 2	50 ~ 500 kPa		0. 06390 < w_R <0. 3845	RD 1. 5 ~ 4. 7	

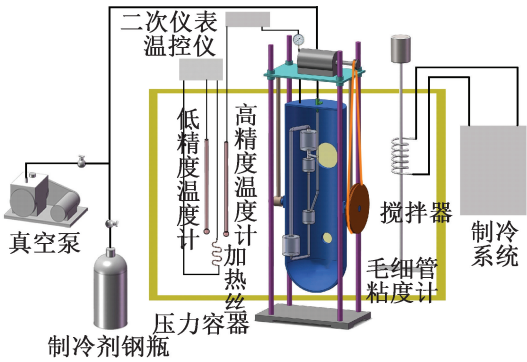


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 The schematic layout of the experimental system

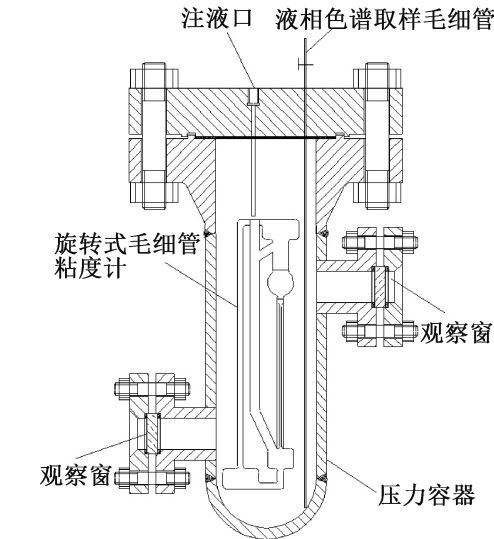


图 2 压力容器与粘度计组合剖面图

Fig. 2 Sectional view of pressure vessel and viscometer



图 3 旋转式粘度计实物图

Fig. 3 Photo of rotatable capillary viscometer

2 实验装置的可靠性验证

采用 R22 和 R290 对毛细管粘度计进行了标定，并用 R410A 对粘度计的测量精度进行了评价。

2.1 样品来源

实验用的 R22、R290 和 R410A 如表 2 所示。所有试剂在实验前没有进行进一步的提纯。

2.2 毛细管粘度计常数 A 和 B 的标定

由毛细管粘度计相对测量法的原理和式 (3) 可知，在测量工质粘度之前，必须要利用标准液体对毛细管粘度计的常数 A 和 B 进行标定。

表 2 样品参数

Tab. 2 Parameters of the sample

样品名称	中文/英文名称	CAS NO.	纯度/%
R22	一氯二氟甲烷/ chlorodifluorom-ethane	75-45-6	99.9
R290	丙烷/ propane	74-98-6	99.95
R410A	—	—	99.5

实验选用 R22 和 R290 作为标准液，通过测量 R22 和 R290 液相流经粘度计计时泡的时间以及对应的饱和温度值，根据饱和温度查询得到粘度文献值 (NIST REF- PROP 9.0)，回归得到毛细管粘度计常数 A、B。

经过粗大误差判断，并将同一温度点的实验数据取平均值后得到最终用于标定毛细管粘度计常数的实验数据，初步标定的粘度计常数：

$$A = 4.523293 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}^2$$
$$B = 1.971138 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

选择两种标准液和多个温度点的数据来拟合 A 值的目的是为了减少测量中的偶然误差。

表 3 给出了 R22 和 R290 的液相粘度测量结果，表中 T 和 t 是测量值。ρ_l、ρ_g、ν_{ref} 为 NIST 数据，ν_{cal} 为式 (3) 计算值。从表 3 中可以看出计算值 ν_{cal} 与文献值 ν_{ref} (NIST REF- PROP 9.0) 差值的平均值为 0.000001429 mm²/s，最大值为 0.00108 mm²/s，平均相对偏差为 0.0014%，最大相对偏差为 -0.65%。

2.3 R410A 液相粘度的测量

为了评价粘度计的测量精度和性能，对温度为 278 ~ 288 K 的 R410A 粘度进行了测量，并分别与文献值 (NIST REF- PROP 9.0) 进行了比较，结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出，R410A 的粘度测量值 ν_{cal} 与文献值 ν_{ref} (NIST REF- PROP 9.0) 差值的平均值为 0.000696667 mm²/s，最大值为 0.00107 mm²/s，平均相对偏差为 0.5367%，最大相对偏差为 0.81%。

2.4 实验不确定度分析

关于实验不确定度分析，实验中被测量的物理量

是温度 T 和时间 t 。温度测量的不确定度包括温度测量系统的不确定度和恒温槽的温度波动度。铂电阻温度计的测温不确定度为 $\pm 1\text{ mK}$ 。对于时间的测量,计时器精度是 0.1 s ,实验时间偏差最大约 $\pm 3\text{ s}$,最短测量时间 $t = 295.9\text{ s}$,因此 $\Delta t/t = \pm 1.0\%$ 。根据式(3),由于修正项 B/t^2 在运动粘度中所占比例很

小,可将其忽略,因而运动粘度的测量不确定度约等于时间测量的不确定度,即运动粘度的测量不确定度为 $\pm 1.0\%$ 。又由动力粘度的计算公式:

$$\eta = kAt\rho_l - B\rho_l/t$$

(17)

液相密度的不确定度一般小于 $\pm 1.0\%$,因此实验动力粘度的不确定度为 $\pm 2.0\%$ 。

表 3 R22 和 R290 粘度实验值与标准值的比较
Tab.3 Comparison of R22 and R290 viscosity experimental value and the standard value

标准液	T/K	ρ_l	ρ_g	k	t/s	ν_{ref}	$\nu_{\text{cal}}/(\text{mm}^2/\text{s})$	$(\nu_{\text{cal}} - \nu_{\text{ref}})$	偏差/ %
		/ (kg/cm^3)							
R22	278.53	1263.00	25.081	0.980142	373.3	0.16127	0.16022	-0.00105	-0.65
	283.15	1246.69	28.820	0.976883	364.2	0.15538	0.15552	0.00014	0.09
	288.09	1228.79	33.304	0.972897	354.2	0.14939	0.15031	0.00092	0.61
	293.21	1209.68	38.542	0.968139	340.3	0.14349	0.14323	-0.00026	-0.18
R290	278.06	521.88	11.938	0.977125	525.0	0.22881	0.22829	-0.00052	-0.23
	283.14	514.74	13.779	0.973231	508.4	0.22023	0.21993	-0.00030	-0.14
	288.19	507.44	15.830	0.968804	495.6	0.21212	0.21320	0.00108	0.51

表 4 R410A 粘度实验值与标准值的比较
Tab.4 Comparison of R410A viscosity experimental value and the standard value

测量液	T/K	t/s	ν_{ref}	$\nu_{\text{cal}}/(\text{mm}^2/\text{s})$	$(\nu_{\text{cal}} - \nu_{\text{ref}})$	偏差/ %
R410A	278.15	318.8	0.13210	0.13317	0.00107	0.81
	283.06	307.1	0.12661	0.12744	0.00083	0.65
	288.19	295.9	0.12118	0.12137	0.00019	0.15

3 小结

参考文献

1)在毛细管粘度测量原理的基础上,提出了一种低沸点混合制冷剂粘度测量装置,该装置的主要特点是在压力容器内嵌入旋转式毛细管粘度计,将旋转法升液和压力容器承压相结合,这样不仅可以解决由于放气导致混合物成分的变化和待测流体温度的变化等问题,而且可以承受高压,循环测量。

2)采用 R22 和 R290 对毛细管粘度计进行标定,并对 R410A 的粘度进行了测量,粘度测量值与文献值最大相对偏差为 0.81% 。测量结果表明,该新型粘度计具有良好的可操作性与较高的精度。

3)在随后的研究中将给出更大温区范围内的混合制冷剂的液相粘度。

[1] Phillips T W, Murphy K P. Liquid Viscosity of Halocarbons [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1970, 15(2): 304-307.

[2] 师晋生. 管内定壁温定型流传热有效能损失分析[C]//中国工程热物理学会第十一届年会论文集工程热力学与能源利用(上册):13-16.

[3] Ripple D. A compact high-pressure capillary viscometer [J]. Rev. Sci. Instrum., 1992, 63(5): 3153-3155.

[4] Oliveira C M B P, Wakeham W A. The Viscosity of Liquid R134a[J]. International Journal of Thermophysics, 1993, 14(1): 33-44.

[5] Geller V Z, Paulaitis M E, Bivens D B, et al. Viscosities of HFC-32 and HFC-32/Lubricant Mixtures[J]. International Journal of Thermophysics, 1996, 17(1): 75-83.

[6] 孙立群,朱明善,韩礼钟,等. HFC-32 饱和液粘度的试验研究[J]. 工程热物理学报, 1996, 17(4): 393-396.

- (Sun Liqun, Zhu Mingshan, Han Lizhong, et al. Experimental Research of the viscosity of saturated liquid HFC-32 [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 1996, 17 (4): 393-396.)
- [7] Fröba A P, Leipertz A. Thermophysical properties of the refrigerant mixtures R410A and R407C from dynamic light scattering (DLS) [J]. International Journal of Thermophysics, 2003, 24(5): 1185-1206.
- [8] 吴江涛. 高精度流体热物性测试实验系统的研制及二甲醚热物理性质的研究[D]. 西安: 西安交通大学能源与动力工程学院, 2003.
- [9] 何茂刚, 张颖, 王小飞, 等. 倾斜管式液体粘度测量方法理论及实验研究[J]. 工程热物理学报, 2007, 28(3): 382-384. (He Maogang, Zhang Ying, Wang Xiaofei, et al. A method for liquid viscosity coefficient measurement using inclined tube[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, 28(3): 382-384.)
- [10] Zhelezny V P, Sechenyha V V, Semenyuka Yu V, et al. An experimental investigation and modelling of the viscosity refrigerant/oil solutions [J]. International Journal of Refrigeration, 2009, 32: 1389-1395.
- [11] 刘志刚, 吴江涛, 吕萍. 一种适合于挥发性液体黏度测量的毛细管黏度计[J]. 热科学与技术, 2003, 2(4): 365-369. (Liu Zhigang, Wu Jiangtao, Lü Ping. A new capillary viscometer for volatile liquid [J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2003, 2(4): 365-369.)
- [12] 吴江涛, 毕胜山, 刘志刚. 一种适用于低沸点液体粘度测量的金属毛细管粘度计[J]. 工程热物理学报, 2004, 25 (6): 921-924. (Wu Jiangtao, Bi Shengshan, Liu Zhigang. A new metal capillary viscometer for the volatile liquid [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2004, 25

(6): 921-924.)

[13] 浙江大学. 一种旋转式毛细管粘度计: 中国, CN201110394660. 9 [P]. 2012-3-28.

[14] Lemmon E W, McLinden M O, Huber M L. NIST REFPROP, version 9.0 [CP/DK]. USA: National Institute of Standards and Technology, 2010.

通信作者简介

韩晓红, 女(1973-), 副教授, 浙江大学制冷与低温研究所, (0571) 87953944, E-mail: hanxh66@zju.edu.cn. 研究方向: 制冷剂的替代及关键技术研究(主要包括: 混合制冷剂的汽液相平衡、制冷剂的循环性能、制冷剂与润滑油的相容性研究、制冷剂/润滑油与材料的相容性、制冷剂的密度、制冷剂的粘度、制冷剂在管内的传热物性研究等), 制冷用换热器的数值模拟与软件开发, 换热器新型材料及换热器的结构设计; 液化天然气的物性, 如天然气的汽液相平衡, 天然气的密度等; 热驱动制冷系统的开发; 高热流密度的换热设备及系统的研究与开发。

About the corresponding author

Han Xiaohong (1973 -), female, Ph. D./associate professor, Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University, (0571) 87953944, E-mail: hanxh66@zju.edu.cn. Research fields: alternative refrigerant research (vapor-liquid phase equilibrium, solubility and miscibility between refrigerant and lubricating oil, compatibility between refrigerant and material, density, cycle performance, and viscosity, heat transfer characteristics of new refrigerants, etc.); structural optimization and material of the heat exchanger; thermophysics of natural gas; new low-grade, heat-driven refrigeration systems; heat sink and air-conditioning systems for the high heat-flux space, etc.