

·学科进展与展望·

流体热物性的基础研究创新

纪军¹ 刘涛¹ 刘志刚² 段远源*³

(1 国家自然科学基金委员会工程与材料科学部,北京 100085;

2 西安交通大学能源动力学院,西安 710049; 3 清华大学热能工程系,北京 100084)

[摘要] 流体热物性是流体热物理性质的简称,包括流体的热力学性质和迁移(输运)性质,其中热力学性质主要包括 PVT 性质、饱和蒸气压、临界参数、饱和气液相密度、比热容、表面张力、声速和混合物的相平衡性质等,而迁移性质则主要包括粘度、导热系数和扩散系数等。实践证明,可靠的热物性数据不仅是许多工程设计和科学研究,特别是动力工程和化学工程中的工业流程设计不可缺少的,而且往往与基础研究的创新紧密联系在一起。

[关键词] 流体热物性,工质

前言

热物性学的研究目的是描述物质的存在状态和性质,通过实验或其他方法获取物质的各种热物理性质数据,揭示物质热物理性质的内在规律,为科学研究和工程应用提供必要的基础。热物性学的研究可以使人们从宏观和微观两个不同的角度更好地认识物质的组成和结构、认识物质性质的基本规律、认识物质世界的本质问题,已逐步形成了较为完整和独立的体系,成为工程热物理与能源利用领域的一个重要的研究方向。热物性学的研究与发展对于解决能源、环境与经济的协调发展,满足高技术发展的需要等具有非常重要的理论意义和科学价值。

从上世纪 80 年代以来国家自然科学基金委员会(以下简称自然科学基金委)在热物性领域已资助了 50 余项申请,其中包括重点项目 1 项、国家杰出青年科学基金 1 项、自由申请面上项目 40 项,青年科学基金 8 项,小额预研项目 1 项。这些项目中涉及流体热力学性质的项目占 47%,材料热物性项目占 31%,流体迁移性质的项目占 22%。近年来,在我国以热物性的基础研究创新为基础和支撑,在热物性应用研究方面也取得了一批重要成果。西安交通大学提出的 HFC152a/HCFC22 混合工质冰箱制冷

剂替代方案,不仅节能环保,还可以实现直接灌注式替代。长岭(集团)股份有限公司应用这项技术已生产无公害冰箱 250 多万台,产生了良好的经济效益和社会效益。清华大学发明的具有我国自主知识产权的清华系列绿色制冷剂,则荣获了 2000 年度国家技术发明奖二等奖,被国家环保局评选为国家重点环保技术(A 类),获得了美国国家环保局 SNAP 计划的认证。

1 环保替代工质的研究

1974 年,美国学者 Monlina 和 Rowland 发现氯氟烃类物质中的氯原子对大气臭氧层具有破坏作用,他们也因此获得 1995 年诺贝尔化学奖^[1]。由于可对大气臭氧层造成破坏的氯氟烃类(CFCs)、含氢氯氟烃(HCFCs)和哈龙(Halon)等物质,作为制冷剂、发泡剂、灭火剂、清洗剂和气溶胶等广泛应用,因此寻找新的环保替代工质问题日益受到全世界的广泛关注。新制冷剂等的工程应用,必须要可靠,并需有精密的热物性数据作为基础。因此新环保替代工质的热物性研究自 20 世纪 80 年代末以来成为国际上的研究热点。

在我国,清华大学、西安交通大学和天津大学等均开展了相关研究工作。清华大学在近 10 余年来,

* 2002 年度国家杰出青年科学基金获得者。
本文于 2005 年 1 月 17 日收到。

对 HFC-134a、HFC-32、CF3I、HFC-227ea 等新环保工质的热物性开展了系统深入的研究,获得了一批精度达国际先进水平的基础数据,提出了能反映工质内在物理规律的关联方程,在国际著名热物性研究学术期刊上发表了多篇学术论文,共有 40 余篇论文被 SCI 收录,在 SCI 中被他人引用 100 多次,相关研究成果还被 IIR、ARI 和 TRC 等多个国际权威学术机构的热物性数据库收录,并被推荐作为相关物质的物性计算依据,他们的研究成果还先后获得全国优秀博士学位论文、教育部科技进步奖一等奖(甲类)和中国高校科学技术奖一等奖等多项学术奖励,并出版了学术专著^[2,3]。

随着人们环保意识的增强和对环境问题的关注,也对制冷剂、发泡剂等的应用提出了更高的要求,人们还在不断开发新的环保工质,这也对热物性研究工作提出了新的需求。如近期醚类物质、丙烷族氢氟烃物质的热物性研究成为国际新热点;新型混合工质(如含丙烷族氢氟烃的混合工质,氢氟烃与碳氢化合物、CO₂ 等自然工质组成的混合工质等)热物性的研究也日益受到更多关注,其重要背景之一就是研究发现在 21 世纪即将面临禁用的 HCFC-22、R502 等的可行替代物均为混合物。由于混合工质具有比纯工质更多的独立状态参数,相关实验数据极为缺乏,这也给相关热物性研究工作提供了新的机遇和挑战。

2 流体热物性理论研究

Wilson 于 1982 年获得诺贝尔物理奖的成果——重正化群的临界理论,使得人们对于临界区的奇异性质有了深刻的理论认识与把握。重正化群理论的提出对于热物性的理论研究有很重要的意义,使我们有可能对传统理论无能为力的临界区热力学性质描述找到一条道路。但是重正化群理论仅在极其接近临界点的微小区域严格成立,如何将重正化群理论与常规区域的经典规律“嫁接”,以及如何将最新理论应用于各种热力学性质描述,也是 20 世纪 90 年代以来热物性理论研究领域关注的问题。

由于控制技术和测量水平的进步以及寻找新环保工质背景下的大量热物性研究工作,很多新工质(特别是卤代烃物质)的热物性实验数据的数量和质量均比其他物质(少量常用物质除外)有了很大提高,很多过去认为难于测量的性质如比定容热容、两相区的比定容热容等也有了文献报道,这些都给热物性理论研究的创新提供了可能性。

目前在流体热物性研究的实验数据关联、预估方程建立等方面,人们越来越重视结合最新的理论研究成果,用宏观与微观结合的方法研究微观分子间作用力和宏观唯象定律之间的联系,所应用与建立的模型从以经验模型为主向具有坚实统计热力学基础的理论模型方向发展。清华大学在新工质的热物性研究中,发展了以 Helmholtz 函数为显函数的跨接状态方程关联流体的热力学性质,可同时很好地描述临界区的奇异现象和常规区域的经典规律,可适用于整个热力学面上热力学性质的关联^[3,4]。在发展对比态原理建立流体热物性的估算方程等方面,清华大学、中国科技大学、西安交通大学等也进行了有益的工作^[5-8]。理论研究对于把握流体热物性的通用规律具有重要意义,对于已有大量精确实验数据的物质的热物性规律的深入研究,也可推动对物质微观的分子间相互作用认识和发展分子热力学理论方法。对于混合工质热物性研究,由于混合工质种类繁多、每种工质对还可以有不同的成分配比,发展对热物性总体规律的把握和由已知推算未知的理论研究工作显得尤为重要。

3 微尺度和纳米技术研究中的热物性问题

随着微型机械、燃料电池及纳米技术的发展,人们所设计的产品正在经历一次新的革命。如在化学过程工业中,由于微型制造技术的发展,无论是庞大的精炼厂还是药物的合成与配送系统,整个流程正在越来越小型化。而且随着加工尺度的缩小,人们则更愿意采用电化学转换(如燃料电池),而不是传统的热化学的转换(如燃烧)。另外,人们已经开始考虑用电驱动的方法来驱动流体在微小芯片中的流动,以及用亚稳态流体作为能量转换介质等问题。然而在这些问题的研究中,发现许多传统的方法和理论无法解释微尺度(10⁻⁶ m)下的现象,如传统的传热规律就无法解释在微尺度条件下,微细通道换热效果显著增加的原因和机理。

在流体热物性的研究中也面临着同样的问题。随着尺寸的减小,由于表面积和体积之间的比例不断增加,尺寸效应显得非常明显。另外,对于极性流体和电解质溶液而言,必须要考虑流体力学和电子的耦合,特别是其处于电场和磁场中时。可以说,微型化技术的研究,迫使热物性进入一个未被开垦的领域。预计通过微尺度下热物性问题的研究,可以推动许多其他研究方向的发展和现象的解释,如微尺度下流体介质的传输机理和特征、微尺度下微流

体与电子系统耦合问题等。另外,特别希望能够发展微型化的热物性测试传感器,这样可以显著减小传感器的尺度,减少热惯性和滞后(这是现有实验中的一个主要不足),从而大大提升测量的速度。

随着纳米技术的迅猛发展,人们对含纳米颗粒流体的特殊性质的工程应用前景很感兴趣,并开始对纳米流体的热物性进行研究,如中国科学院上海硅酸盐研究所、南京理工大学和清华大学等已开始了纳米流体迁移性质的一些研究^[9-11]。

4 清洁燃料和其他研究中的热物性问题

自1973年第一次全球性的能源危机以来,各国日益意识到石油资源正在迅速减少,寻找新型代用燃料是各国为保证国家能源安全、经济持续发展和保护环境而迫切需要解决的问题之一。

目前,醇类、醚类及酯类等含氧燃料被认为是潜在的非常有希望的代用燃料。最近的研究表明,二甲醚及其混合物作为汽车燃料,具有十六烷值高等特点,而且作为柴油机的代用燃料具有理想的燃烧特性和排放特性,同时还是一种可大批量生产的可再生能源,因此非常有希望成为今后的主要汽车燃料之一。目前,二甲醚汽车的研究工作已全面展开,我国也有多家研究单位,如西安交通大学、上海交通大学、天津大学等,正在开展二甲醚汽车的研究工作,并取得了令人瞩目的成果,特别是在二甲醚发动机燃烧系统参数优化、燃烧特性和二甲醚发动机超低排放等方面的研究已处于世界前沿。二甲醚汽车的进一步深入研究,如高效率的燃料喷射系统设计等,都需要精密的基础热物性数据,西安交通大学已经在此方面开展了一系列有益的工作。

流体热物性的研究还与动力能源领域的其他工程和科学研究关系密切,如:

(1) 新型动力循环,如 HAT、IGHAT、IGCC 和燃煤气的闭式 STIG 循环等;

(2) 新型制冷和热泵循环,如吸附-吸收复叠式制冷循环、自复叠中低温制冷循环、混合工质斯特林和脉管制冷循环等;

(3) 氢能和太阳能利用,如超临界水生物质制氢、人工酶制氢、光催化制氢等;

(4) 蓄冷蓄热技术,如混合盐蓄热、气体水合物蓄冷等;

(5) 潜艇 AIP 系统的尾气处理;

(6) 功能流体强化传热;

(7) 生物热物理研究等。

以上领域均涉及新工质(包括生物质)和混合工质,这些工质的热物性数据是应用研究中必不可少的,但目前普遍缺乏系统研究。

5 热物性研究的主要方法

获取流体热物性数据的途径主要有实验测量、理论推算和计算机模拟。实验测量是热物性研究的基础,而理论推算可从总体上把握一类物质的共同特性,利用计算机模拟的方法来获取物性数据是随着计算机技术的发展而产生的,尽管整体研究还处于起步阶段,但已表现出了很好的应用前景。三种方法各具优势和特点,可以实现互补。

流体物性的计算机模拟通常称为“流体的分子模拟”,其实现过程是通过计算电子结构和分子间相互作用力,通过统计分析的方法来获得流体的物性。目前流体分子模拟的方法主要分为两类:分子动力学方法(主要通过计算运动方程来实现),Monte Carlo 方法(通过样本的统计分布来实现)。目前流体分子模拟的主要作用有:检验理论的正确性、模拟极端状态和条件下的热物性数据。在极端状态下,如极高温、极高压或剧毒等,实验测量显得非常困难,通过计算机模拟的方法来获取热物性数据则不存在类似的困难。

就现阶段的研究水平而言,分子模拟的方法要替代甚至完全取代实验测量方法是不可能的。一方面是分子模拟结果的整体精度与实验结果相比还相差甚远;另一方面由于理论发展水平的限制,人们对作为分子模拟基础的分子间作用力的认识水平还远远不够,限制了模拟结果的精度和可信性,另外现有的计算能力仍不能满足使用量子力学方法进行计算时计算量增加的需要。

目前实验测量仍然是流体热物性数据获取的最主要的途径,而且在今后很长的一段时期内,实验研究仍将是流体热物性研究的最主要方法。

6 热物性研究的优先领域

我国的工质热物性研究水平,总体而言与国外先进国家相比还有相当的差距。近期优先资助领域主要包括:(1)新工质(如丙烷族氢氟烃、醚类、醇类等)和新混合工质(卤代烃混合物及其与碳氢化合物、CO₂ 等形成的混合物等)的热物性研究;(2)流体热物性通用规律的认识,尤其是结合新的理论研究进展和分子热力学的理论研究;(3)微尺度和纳米流体的热物性问题研究;(4)新的热物性测量原理及方

法,新的声、光、电测试技术的研究;(5)流体热物性测量中自动化技术的应用,提高实验测量精度,扩大实验范围,拓宽被测物质及其热物性的种类;(6)流体热物性的分子模拟研究。

参 考 文 献

- [1] Molina M, Rowland F. Stratospheric sink for chlorofluoromethane: chlorine Atomcatalyzed Destruction of Ozone. *Nature*, 1974, 249: 810—812.
- [2] 朱明善,韩礼钟,李立. 绿色环保制冷剂 HFC-134a 热物理性质. 北京:科学出版社,1995.
- [3] 段远源. 三氟碘甲烷和二氟甲烷的热物理性质研究. 北京:高等教育出版社,2001.
- [4] 段远源,徐建锋. 适用于整个区域的 HFC-227ea 状态方程. *工程热物理学报*, 2003, 24(1): 22—24.
- [5] Shi L, Liu X J, Wang X. Prediction method for liquid thermal conductivity of refrigerant mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, 172: 293—306.
- [6] 段远源,张重华,史琳等. HFC 和 HCFC 类物质的表面张力的关联. *清华大学学报*, 2000, 40(10): 80—83.
- [7] 陈则韶,程文龙,胡芑. 热力参数的对比变换与流体工质热力学性质的通用对比方程. *工程热物理学报*, 2001, 22(1): 19—21.
- [8] 张智,刘志刚. 氟利昂类物质的饱和液体粘度和导热系数相互推算的对应态方法. *化工学报*, 2000, 51(2): 282—286.
- [9] Xie H Q, Cheng S X. A fine needle probe for determining the thermal conductivity of penetrable materials. *Measurement Science and Technology*, 2001, 12: 58—62.
- [10] Xuan Y M, Roetzel W. Conceptions for heat transfer correlation of nanofluids. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2000, 43: 3701—3707.
- [11] Li J M, Li Z L, Wang B X. Experimental viscosity measurements for copper oxide nanoparticle suspensions. *Tsinghua Science and Technology*, 2002, 7(2): 198—201.

REVIEW OF BASIC RESEARCH ON FLUID THERMOPHYSICAL PROPERTIES

Ji Jun¹ Liu Tao¹ Liu Zhigang² Duan Yuanyuan³

(1 Department of Engineering and Materials, NSFC, Beijing 100085; 2 School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049;

3 Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Thermodynamic and transport properties of fluids are generally called thermophysical properties. Thermodynamic properties include PVT property, vapor pressure, critical parameters, saturated vapor and liquid densities, heat capacity, surface tension and speed of sound and vapor-liquid-equilibrium (VLE) for mixtures. Transport properties include viscosity, thermal conductivity, and diffusion coefficient etc. The reliable thermophysical property data not only are necessary for engineering design and scientific research, especially in power engineering and chemical engineering, but also closely combine with the innovation of basic research.

Key word fluid thermophysical properties, working fluid

·资料·信息·

国家自然科学基金委员会与爱尔兰科学基金会签署合作协议

2005年1月18日,国家自然科学基金委员会陈宜瑜主任与爱尔兰科学基金会主席 William Harris 博士在人民大会堂签署了“中国国家自然科学基金委员会与爱尔兰科学基金会合作协议”,国务院总理温家宝和来访的爱尔兰总理伯蒂·埃亨出席了签字仪式。根据该协议,双方将资助两国科学家在生物技术、信息技术与计算机科学、新材料领域开展交流与合作,包括双边学术研讨会、优秀科学家的互访以及两国科学家在优先领域和就重要课题所开展的合作

研究。签字仪式结束后,陈主任参加了由温家宝总理在人民大会堂为埃亨总理举行的欢迎晚宴。此外,陈主任在会见 Harris 博士一行时还与爱方交流了各自机构的最新情况,同时就启动双边合作事宜交换了意见,并决定2005年5月在我国举行中爱生物技术双边研讨会,以增进两国科学家的了解和促进实质性合作研究。

(国际合作局 鲁荣凯 范英杰 供稿)