

# 基于磁悬浮密度计的高精度流体 PVT 测量系统

徐航<sup>1</sup>, 蔡旭东<sup>1</sup>, 胡芑<sup>1</sup>, 金熠<sup>2</sup>

(1. 中国科学技术大学热科学和能源工程系, 安徽合肥 230027;

2. 中国科学技术大学工程与材料科学实验中心, 安徽合肥 230027)

**摘要:**建立了一套基于磁悬浮密度计的流体 PVT 测量系统, 其温度测量范围 203.15~423.15 K, 标准不确定度为 0.005 K, 压力测量范围 0~7 MPa, 标准不确定度为 700 Pa. 通过对恒温系统的改进, 缩短了实验本体达到热平衡的时间, 提高了温度稳定性. 利用该系统对高纯氮气在 271~345 K, 0~6 MPa 范围内进行了密度测量, 实验结果与 NIST REFPROP9.0 数据相比偏差在 0.1% 以内, 并对由于拟合维里方程的不确定度、温度测量和压力测量不确定度引起的密度结果的不确定进行了分析.

**关键词:**磁悬浮计密度; PVT 性质; 氮气; 不确定度分析

**中图分类号:**TK121      **文献标识码:**A      doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2015.05.009

**引用格式:** Xu Hang, Cai Xudong, Hu Peng, et al. High accuracy fluid PVT measurement system based on magnetic suspension densimeter[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(5):404-408.

徐航, 蔡旭东, 胡芑, 等. 基于磁悬浮密度计的高精度流体 PVT 测量系统[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(5):404-408.

## High accuracy fluid PVT measurement system based on magnetic suspension densimeter

XU Hang<sup>1</sup>, CAI Xudong<sup>1</sup>, HU Peng<sup>1</sup>, JIN Yi<sup>2</sup>

(1. Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;

2. Experimental Center of Engineering and Material Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

**Abstract:** A fluid PVT measurement system based on magnetic suspension densimeter was developed. The temperature range is 203.15~423.15 K with standard uncertainty of 0.005 K, and the pressure range is 0~7.0 MPa with standard uncertainty of 700 Pa. The temperature control system was modified, thus the time reaching equilibrium state was shortened and the temperature stability was improved. The developed PVT system was used to measure the density of high purity nitrogen at 271~345 K, 0~6 MPa, and the average absolute deviation between experimental results and the NIST REFPROP9.0 data was within 0.1%, and the density uncertainties due to the uncertainties of fitted virial equation and measured temperature and pressure was analyzed.

**Key words:** magnetic suspension densimeter; PVT property; nitrogen; uncertainty analysis

收稿日期:2015-01-23; 修回日期:2015-03-27

基金项目:国家自然科学基金(50976113), 安徽省自然科学基金(1408085ME108)资助.

作者简介:徐航,男,1988年生,硕士生. 研究方向:流体热物性. E-mail:xuhang0522@126.com

通讯作者:胡芑,博士/副教授. E-mail:hupeng@ustc.edu.cn

## 0 引言

PVT 性质是流体最基本的热力学性质,根据 PVT 实验数据可以建立状态方程,进一步结合比热性质就可以推导出焓、熵等其他重要的热力学性质;同时也是分析热力学过程的必要参数,在化工、能源动力、低温制冷等领域有着许多重要的应用. 流体 PVT 性质的测量方法主要有定容积法、Burnett 定温膨胀法、振动管法、振动弦法等<sup>[1]</sup>. 但前两种方法测量范围有限,精度较低且需要标定,后两种方法精度较高但计算公式较为复杂,也需要较多的标定工作. 近年来,基于阿基米德浮力定律的磁悬浮法由于具有原理简单、无需标准流体标定、测量范围广、精度高等优点而在高精度 PVT 性质测量研究中得到广泛应用<sup>[2-6]</sup>. 本文基于磁悬浮密度计建立了一套恒温速度快、稳定性高的磁悬浮法 PVT 性质测量系统,温度测量范围 203.15~423.15 K,压力测量范围 0~7 MPa,并对高纯氮气相 PVT 性质进行了测量验证.

## 1 磁悬浮法 PVT 测量系统

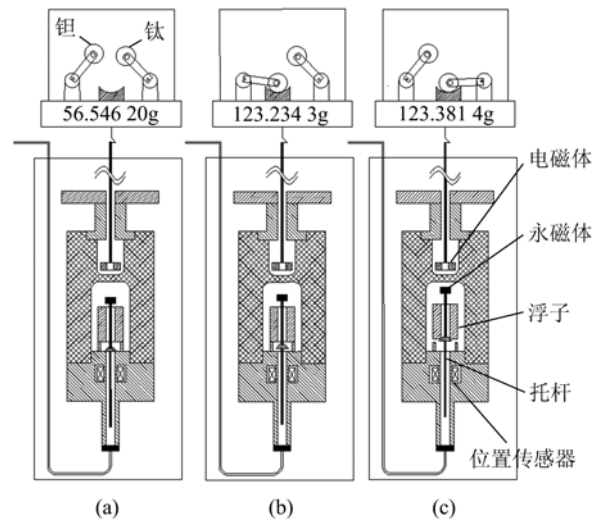
### 1.1 磁悬浮密度计的工作原理

磁悬浮密度测量法是基于阿基米德浮力原理,计算公式如下:

$$\rho(P, T) = \frac{m_s - W(P, T)}{V_s(P, T)} \quad (1)$$

式中,  $m_s$  是真空环境中磁悬浮天平测量的浮子质量,  $W(P, T)$  是待测流体浮力作用下磁悬浮天平测量的浮子质量,  $V_s(P, T)$  是经标定的浮子体积. 在实际测量中,由于磁悬浮系统的力传递误差 FTE (force transmission error)<sup>[7]</sup> 与温度有关,因此应在相同温度下测量  $m_s$  和  $W(P, T)$ ,以抵消 FTE 影响. 磁悬浮密度计工作原理如图 1 所示.

测量本体内部有永磁体及托杆、浮子、位置传感器,外部正上方为悬挂在精密天平下的电磁体. 在 OFF 状态时,电磁体未通电,永磁体及浮子处于竖直放置的状态;在 Zero Point(ZP)状态时,永磁体及托杆被电磁体吸引并通过位置传感器控制其悬浮至中间位置,但不和浮子接触,同时天平左侧较重的钽砝码在步进电机控制下落下,天平示数  $W_{ZP}$  为钽砝码和永磁体及托杆质量之和;在 Measuring Point (MP) 状态时,控制电路电流增大从而电磁体磁力增强,永磁体被吸引继续上升并通过托杆托起浮子



(a) OFF 状态; (b) ZP 状态; (c) MP 状态

图 1 磁悬浮密度计工作原理

Fig. 1 Fundamental principles of Magnetic Suspension Balance

悬浮在腔体中,同时天平右侧较轻的钛砝码放下,此时天平示数  $W_{MP}$  为永磁体及托杆、在浮力作用下的浮子以及钛砝码质量之和. 天平上方两个砝码具有和浮子质量接近的质量差  $\Delta m$ ,且体积相同以消除空气浮力对砝码质量差的影响. 这种在 ZP 和 MP 位置施加不同质量砝码的测量方法可使天平测量值之差远小于直接测量的质量差,从而减小天平线性漂移引起的误差<sup>[8]</sup>. 因此实际测量中待测流体密度计算公式为

$$\rho(P, T) = \frac{m_s(T) - (W_{MP} - W_{ZP} + \Delta m)_{P, T}}{V_s(P, T)} = \frac{(m_s - \Delta m)_T - (W_{MP} - W_{ZP})_{P, T}}{V_s(P, T)} \quad (2)$$

式中,  $(m_s - \Delta m)_T$  和  $V_s(P, T)$  可以通过标定确定.

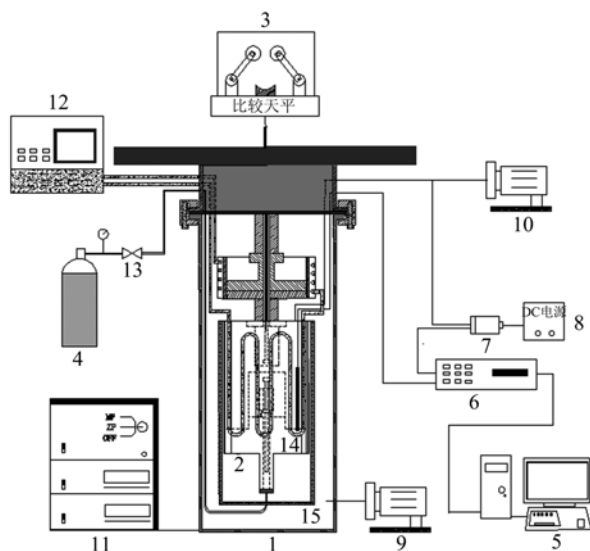
在测量过程中,为了减小天平电子漂移对  $W_{ZP}$  和  $W_{MP}$  测量值的影响,可以通过相同时间间隔按 ZP-MP-MP-ZP 顺序测量,计算  $(W_{MP} - W_{ZP})$  平均值,进一步提高测量精度.

### 1.2 实验系统

PVT 系统如图 2 所示,主要包括磁悬浮密度计、恒温系统、工质充注系统、温度压力测量系统. 磁悬浮密度计的实验本体由无磁性的铍铜合金制成,浮子由高纯单晶硅制成,密度计主体安装在没有强磁场的实验环境中. 称重采用梅特勒 XP205DR 型分析天平,分辨率为 10  $\mu\text{g}$ ,量程为 200 g;压力计采用 PAROSCIENTIFIC 31K-101 数字式石英压力传

感器,压力范围 0~7 MPa,测量标准不确定度为全量程的 0.01%;温度采用置于实验本体凹槽中的 Pt-25 铂电阻温度计 (Thermo Sensor GmbH, Germany) 测量;温度和压力信号均由安捷伦 3458a 型八位半数字万用表采集。

恒温系统采用 Thermo Scientific AC200 外循环恒温浴控制,恒温介质为二甲基硅油,恒温范围为 223.15~423.15 K。为了实现系统快速恒温和高度的稳定性,将原密度计仅通过本体顶部控温,依靠热传导达到整体热平衡的方式进行了改进,设计了紫铜管换热器直接盘绕在实验本体外壁,并用卡箍夹紧,使管路和外壁紧密接触,同时用高导热硅胶填充管路与壁面间隙,增大传热面积,恒温浴外循环介质通过换热器可直接对实验本体加热或冷却,从而实现快速恒温。减小实验本体和外界环境的换热量可进一步提高恒温速度和减小温度波动,为此使用了由双面镀铝聚氨酯薄膜和高强度涤纶网交替叠加制成的多层真空隔热材料围护在实验本体外侧和底部,并在实验过程中将外腔抽真空,以减小辐射和对流传热;在连接实验本体的不锈钢管中部设有恒温铜质夹套,并串联在紫铜盘管下游,通过回流的恒温介质控制其与实验本体处于同等温度,减小实验本体经由上方不锈钢管与外界的热



1. 磁悬浮密度计外腔; 2. 实验本体; 3. 分析天平; 4. 样品容器;
5. 计算机; 6. 数据采集仪; 7. 压力传感器; 8. 稳压直流电源;
- 9、10. 真空泵; 11. 磁悬浮天平控制柜; 12. 恒温油浴;
13. 截止阀; 14. 铂电阻温度计; 15. 多层真空隔热材料

图 2 磁悬浮法 PVT 测试系统图

Fig. 2 Schematic diagram of the PVT measurement system

传导换热量。

图 3 为实验本体从 318 K 升温到 336 K 稳定状态的温度曲线,图 4 为达到稳定后的温度波动情况。可以看出 50 min 内温度波动在  $\pm 0.005$  K 以内,此温度波动包含了温度传感器和采集仪的测量不确定度,所以温度测量系统的标准不确定度为 0.005 K。

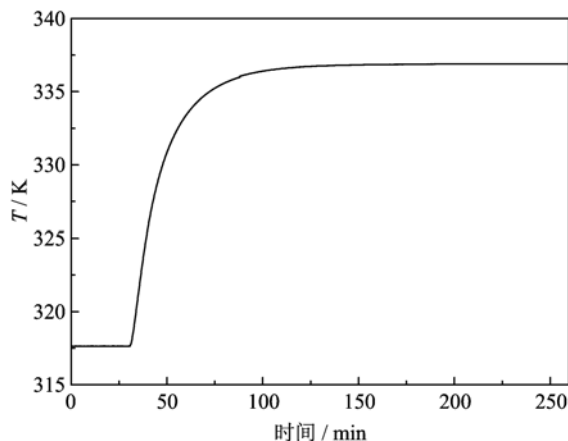


图 3 系统从 318 K 升温到 336 K 曲线

Fig. 3 Temperature curve from 318 K to 336 K

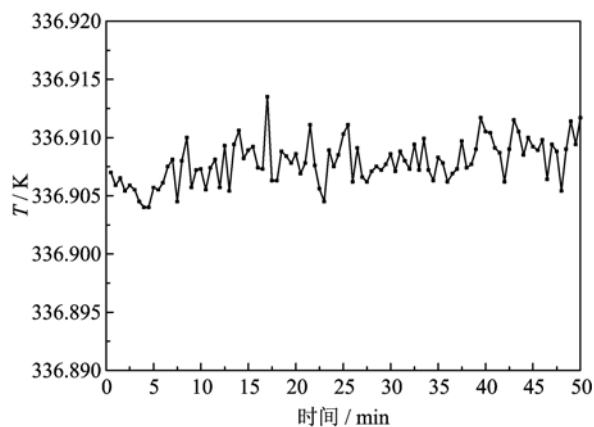


图 4 热平衡状态时的温度波动

Fig. 4 Temperature variation at thermal equilibrium

## 2 密度测量结果

为了验证试验系统的可靠性,对高纯氮气(纯度 99.999%,南京特种气体厂)在不同温度和压力下的密度进行了测量,并与 NIST REFPROP 9.0<sup>[9]</sup> 数据进行对比,数据列于表 1。从表 1 可以看出,测量数据最大正相对偏差为 0.141%,最大负相对偏差为 -0.148%,平均偏差小于 0.1%,测量密度绝对值偏差在  $0.04 \text{ kg/m}^3$  以内。

表 1 氮气密度测量结果

Tab. 1 Results of measured nitrogen gaseous density

T /K	P /MPa	$\rho_{exp}$ /(kg·m <sup>-3</sup> )	$\rho_{REF}$ /(kg·m <sup>-3</sup> )	$\Delta\rho$ /(kg·m <sup>-3</sup> )	$\delta\rho$ / %
270.985	5.903 8	74.737 8	74.756 4	-0.018 6	-0.025
270.986	4.515 5	57.020 2	57.043 3	-0.023 1	-0.041
270.990	3.610 3	45.469 7	45.506 7	-0.037 0	-0.081
270.983	2.645 1	33.227 7	33.244 4	-0.016 7	-0.050
270.976	1.779 4	22.271 2	22.295 4	-0.024 2	-0.109
270.978	1.091 2	13.642 7	13.634 5	0.008 2	0.060
270.979	0.606 9	7.556 2	7.567 2	-0.011 0	-0.145
298.741	4.620 1	52.288 2	52.313 9	-0.025 7	-0.049
298.734	2.130 6	24.103 7	24.103 8	-0.000 1	0.000
298.742	1.036 4	11.717 6	11.709 2	0.008 4	0.072
298.750	0.810 6	9.152 7	9.154 7	-0.002 0	-0.022
298.751	0.508 8	5.734 9	5.743 4	-0.008 5	-0.148
308.314	5.336 2	58.332 8	58.322 4	0.010 4	0.018
308.307	4.189 0	45.842 9	45.831 8	0.011 1	0.024
308.308	2.753 2	30.126 8	30.136 2	-0.009 4	-0.031
308.310	2.137 0	23.366 0	23.389 3	-0.023 3	-0.100
308.324	1.724 4	18.870 3	18.869 8	0.000 5	0.003
308.321	0.433 8	4.749 3	4.742 6	0.006 7	0.141
326.774	5.013 1	51.440 9	51.441 7	-0.000 8	-0.002
326.774	3.613 4	37.164 3	37.162 8	0.001 5	0.004
326.772	2.625 0	26.997 1	27.029 0	-0.031 9	-0.118
326.773	2.131 1	21.959 7	21.953 2	0.006 5	0.030
326.781	1.474 3	15.193 1	15.193 8	-0.000 7	-0.005
326.790	0.611 9	6.305 5	6.308 1	-0.002 6	-0.041
345.275	5.554 0	53.671 5	53.643 9	0.027 6	0.051
345.274	4.049 9	39.268 0	39.262 3	0.005 7	0.015
345.274	3.044 5	29.579 3	29.577 3	0.002 0	0.007
345.281	1.877 1	18.259 4	18.272 9	-0.013 5	-0.074
345.280	0.343 9	3.351 6	3.354 5	-0.002 9	-0.086

【注】  $\Delta\rho/(kg \cdot m^{-3}) = \rho_{exp} - \rho_{REF}$ ;  
 $\delta\rho = 100 \times (\Delta\rho/\rho_{REF})$ .

### 3 不确定度分析

氮气的气相状态方程可采用截断型维里方程：

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 \quad (3)$$

$$B = B_0 + B_1 T_r^{-1} + B_2 T_r^{-2} + B_3 T_r^{-3} + B_4 T_r^{-6} + B_5 T_r^{-8} \quad (4)$$

$$C = C_0 + C_1 T_r^{0.5} + C_2 T_r^{-1} + C_3 T_r^{-2} \quad (5)$$

式中, Z 为压缩因子,  $V_m$  为气体摩尔体积, R 为气体常数, B, C 分别为第二、第三维里系数(单位分别为  $dm^3/mol, dm^6/mol^2$ , 是根据本实验数据与 Roland 等<sup>[10]</sup>的实验数据拟合的系数, 其值见表 2);  $T_r = T/T_c, T_c = 126.192 K$ , 为氮气的临界温度。

表 2 维里方程中各系数值

Tab. 2 Numerical coefficients in Virial equation of state

$B_0$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
0.015 897 37	0.179 725 24	-1.012 007 13	1.249 331 17
$B_4$	$B_5$	$C_0$	$C_1$
-2.341 904 52	3.061 352 31	0.004 880 28	-0.003 771 77
$C_2$	$C_3$		
-0.094 819 05	-0.004 054 78		

由于公式拟合引入的不确定度为  $u(\Delta\rho)$ , 根据均方根不确定度公式, 有

$$u(\Delta\rho) = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (\rho - \rho_{it})^2}{n-j} \right]^{0.5} \quad (6)$$

式(6)中  $n=42$  为拟合维里方程所用数据点数,  $j=10$  为拟合的参数个数, 为拟合方程时所使用的密度,  $\rho_{it}$  为由拟合的维里系数计算得出的密度. 在本实验中通过计算可求得  $u(\Delta\rho) = 2.980 5 \times 10^{-3} kg/m^3$ .

由温度、压力测量不确定度引起的密度标准不确定度为

$$u(tp) = \left[ \left( \frac{\partial\rho}{\partial P} \right)^2 \times u(P)^2 + \left( \frac{\partial\rho}{\partial T} \right)^2 \times u(T)^2 \right]^{0.5} \quad (7)$$

在本实验系统中  $u(P)$  为 700 Pa,  $u(T)$  为 0.005 K.

由温度、压力不确定度和拟合公式不确定度引入的误差所引起的密度总不确定度为

$$u(\rho_{err}) = [u(\Delta\rho)^2 + u(tp)^2]^{0.5} \quad (8)$$

表 3 为不同温度压力下由温度、压力测量不确定度引起的密度标准不确定度, 以及综合了拟合方程误差的密度总不确定度. 结果表明, 随着温度的升

表 3 不同温度、压力下密度的不确定度

Tab. 3 Density uncertainty at various temperatures and pressures

T /K	P /MPa	$u(tp)$ /(kg·m <sup>-3</sup> )	$u(\rho_{err})$ /(kg·m <sup>-3</sup> )
270.0	6.0	0.009 68	0.010 13
270.0	3.0	0.009 13	0.009 60
270.0	1.0	0.008 80	0.009 29
270.0	0.6	0.008 80	0.009 29
310.0	6.0	0.007 80	0.008 35
310.0	3.0	0.007 71	0.008 27
310.0	1.0	0.007 60	0.008 16
310.0	0.6	0.007 60	0.008 16
350.0	6.0	0.006 66	0.007 29
350.0	3.0	0.006 71	0.007 34
350.0	1.0	0.006 70	0.007 33
350.0	0.6	0.006 70	0.007 33

高或者压力的降低,由温度、压力测量不确定度引起的密度不确定度逐渐降低.同时由于气体的可压缩性,温度和压力测量不确定对密度影响相对较大.

## 4 结论

本文建立了基于磁悬浮密度计的高精度流体 PVT 热物性测量系统,改进的恒温系统具有恒温速度快、温度稳定性高的特点.对磁悬浮密度计原理、系统组成、测量结果的不确定度分析进行了讨论.利用该系统测量了 271~345 K, 0~6 MPa 范围内的氮气密度,与 NIST REFPROP 9.0 数据的对比平均偏差小于 0.1%.该系统原理简单,操作方便可靠,能够满足流体 PVT 性质的高精度测试要求.

### 参考文献(References)

- [1] Goodwin A, Marsh K N, Wakeham W A. Measurement of the thermodynamic properties of single phases[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2003.
- [2] Masui R. Development of a magnetic suspension densimeter and measurement of the density of toluene [J]. International Journal of Thermophysics, 2002, 23(4): 921-935.
- [3] Wagner W, Brachth? user K, Kleinrahm R, et al. A new accurate single-sinker densimeter for temperatures from 233 to 523 K at pressures up to 30 MPa[J]. International Journal of Thermophysics, 1995, 16(2): 399-411.
- [4] Richter M, McLinden M O, Lemmon E W. Thermodynamic properties of 2, 3, 3, 3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf): Vapor pressure and  $p$ - $\rho$ - $T$  measurements and an equation of state [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(7): 3 254-3 264.
- [5] Li H, Gong M, Guo H, et al. Measurement of the (pressure, density, temperature) relation of a (methane + nitrogen) gaseous mixture using an accurate single-sinker densimeter [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013, 59: 233-238.
- [6] Wagner W, Kleinrahm R. Densimeters for very accurate density measurements of fluids over large ranges of temperature, pressure, and density [J]. Metrologia, 2004, 41(2): S24; doi: 10.1088/0026-1394/41/2/S03.
- [7] McLinden M O, Kleinrahm R, Wagner W. Force transmission errors in magnetic suspension densimeters [J]. International Journal of Thermophysics, 2007, 28(2): 429-448.
- [8] Li Huiya, GuoHao, Dong Xueqiang, et al. Develop of high accurate single-sinker density measurement system based on magnetic suspension balance [J]. Cryogenics, 2012 (3): 1-4.  
李会亚, 公茂琼, 郭浩, 等. 高精度单浮子磁悬浮密度测量系统研制 [J]. 低温工程, 2012 (3): 1-4.
- [9] Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O. NIST standard reference database 23: Reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP 9.0 [J]. Gaithersburg, MD: NIST, 2010.
- [10] Span R, Lemmon E W, Jacobsen R T, et al. A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1 000 K and pressures to 2 200 MPa [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2000, 29(6): 1 361-1 433.