

新型工质 HFC161 热物性计算研究

王 辉, 黄 虎

(南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京 210042)

[摘要] HFC161 是近几年来国际上热物性研究关注的热点之一, 作为制冷剂替代物, 目前物性数据非常缺乏, 公开发表的文献报告十分有限, 基于制冷空调系统仿真的特点, 以状态方程法建立了 HFC161 热力性质计算模块并进行了实用化的处理. 计算结果与已公布的 HFC161 热物性参数数据进行比较, 表明准确度能够满足工程计算的需要.

[关键词] HFC161 仿真, 制冷剂, 热力性质

[中图分类号] TU 831 [文献标识码] A [文章编号] 1672-1292(2010)01-0044-05

The Research on Calculating Thermodynamic Properties
of the New Refrigerant HFC161

Wang Hui Huang Hu

(School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract HFC161 has been one of the most concerned focus of the research on thermodynamic properties in the world in the recent years. It is used as one of the alternative refrigerants, but its property data is rare, and the published reports about it are limited. Based on the features of the air-conditioning system simulation, we establish the thermodynamic properties calculation module based on the Equation of State (EoS), and make a practical process of it. The calculation results are compared with the published HFC161 thermodynamic properties data, and show that the accuracy meets the engineering requirement.

Key words HFC161, simulation, refrigerant, thermodynamic property

HFC161, 氟乙烷, 化学式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$, 生产工艺简单, 生产过程中产生的三废量少, 三废处理量少, 清洁处理难度小, 环保性能极其优越, 其 GWP(100) 值仅为 10, 远远低于 ODP 为 0 的其它 HFC 类物质, 而且没有碳氢化合物所具有的光雾效应的缺点, 是属于《蒙特利尔协议》和《京都议定书》均鼓励发展的 CFC 替代品^[1].

HFC161 的热力性能也同样优异, 可广泛应用于制冷剂、气雾剂、发泡剂等. 其沸点为 -37.1°C , 介于 HCFC22 与 CFC12 之间, 可以与其它氢氟烃组成混合工质而用于替代 HCFC22、CFC12 及 CFC502 等要淘汰的物质, 而且这些混合工质的滑移温度都较小, 因泄漏引起的制冷剂组分改变就较小, 有利于制冷设备的稳定运行. HFC161 溶于脂类油, 与现在广泛使用的 HFC134a、R410A、R407C 和 R404A 等制冷剂所使用的润滑油相同, 可在相应的系统中直接使用而无需更换润滑油. 同时 HFC2161 具有很高的质量制冷量和相对较高的容积制冷量和能效比, 在相同工况下, 要获得相同制冷量可以减少 HFC161 的用量.

基于 HFC-161 的较大发展潜能和目前相关热物性数据缺乏的情况, 笔者采用对比态原理, 运用立方型状态方程法建立了制冷剂热力性质计算模块, 状态方程采用 PR (Peng-Robinson) 方程^[2], 文中利用该模块程序, 对 HFC161 进行了计算, 并将计算结果与公布的实验数据^[3-5]进行了比较, 其精度令人满意, 能够满足该制冷剂系统仿真的研究需求, 同时消除了手工查表, 查图获取热力参数的需要, 实现了给定已知参数, 无需差值计算, 快速求出其它未知热力参数精确解, 对 HFC161 今后的工程推广具有重要意义.

1 制冷剂热力学状态参数模型

制冷剂热力学状态参数模型主要包括过冷液体状态参数模型、饱和区状态参数模型和过热气体区状态参数模型 3 部分。

1.1 蒸汽压方程

Pitzer 展开式:

$$\begin{aligned} \ln p_r &= f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r), \\ f^{(0)} &= 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6, \\ f^{(1)} &= 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.4357 T_r^6. \end{aligned} \quad (1)$$

1.2 饱和液体比容

Rackett 改进型方程^[6]:

$$V_s = \frac{RT_c}{P_c} (0.29056 - 0.08775\omega)^{[1 + (1 - T_r/T_c)^{2/7}]}. \quad (2)$$

1.3 气化焓 ΔH

$$\frac{\Delta H}{RT_c} = 7.08(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456}. \quad (3)$$

1.4 通用状态方程

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)}, \quad (4)$$

其中:

$$\begin{aligned} b &= 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}, \\ a(T) &= a(T_c) \alpha(T, \omega), \\ a(T_c) &= 0.45727 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \\ [\alpha(T, \omega)]^{0.5} &= 1 + k(1 - T_r^{0.5}), \\ k &= 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2. \end{aligned}$$

1.5 实际气体焓和熵的计算

(1) 实际气体焓的计算^[7]:

$$h = h_0^0 + \int_{P_0}^{T^*} C_{p0} dT - \int_{P_0}^{T^*} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \phi. \quad (5)$$

(2) 实际气体熵的计算^[7]:

$$S = S_0^0 + \int_{P_0}^{T^*} C_{p0} \frac{dT}{T} - \int_{P_0}^{T^*} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \phi. \quad (6)$$

1.6 实际液体焓和熵的计算

(1) 饱和液体焓:

$$h_s^l = h_s^v - r. \quad (7)$$

(2) 饱和液体熵:

$$S_s^l = S_s^v - \frac{r}{T}. \quad (8)$$

式中, 取温度 $t = 0^\circ\text{C}$, 压力 $P = 101.3 \text{ kPa}$ 为基准状态点. 取此时的焓 $h_0^0 = 0$ 熵 $S_0^0 = 0$ 其余状态的热力学性质的值就是相对于基准状态的值.

1.7 理想气体的热比容 C_{p0} 的计算

计算选取 Rihani 和 Doraismany 找到的一种在精确度、普适性、还有基团个数之间折中基团贡献法^[12],

方程如下:

$$C_p^{id} / (kJ/kg \cdot K) = \frac{4.1868}{M} \left| \sum_i n_i a_i + \sum_i n_i b_i T + \sum_i n_i c_i T^2 + \sum_i n_i d_i T^3 \right|,$$

(9)

式中, a_i, b_i, c_i, d_i 是有机化合物基团的数值, 它们的值经查询资料^[1] 列于表 1; n_i 为分子中基团的数目; T 是温度 /K; M 是摩尔质量 /(kg/kmol).

在以上各式中, h 为比焓 /(kJ/kg); p 为压力 /MPa; T 为热力学温度 /K; S 为比熵 /(kJ/kg·K); v 为比容 /(m³/kmol); 下标 c 为临界状态, r 为对比态参数, s 为饱和状态, 其余为常数.

2 设计思想及流程

基于前述 HFC161 热物性计算数学模型, 集成开发环境开发了制冷剂 CFC-161 热物理性质计算模块, 主要包含 4 个计算子模块, 即过冷液态、饱和液态、饱和气态和过热气态计算子模块^[9], 其流程图^[10] 如图 1 所示. 对于过热气态子模块, 已知压力和温度, 由式 (4) 迭代求出比容, 再由式 (5) 和 (6) 分别求出焓和熵. 在饱和蒸汽区, 只有 p 或 t 一个已知量, 此时应由式 (1) 确定 t 或 p , 然后调用过热气态计算模块, 得到 v, h, s . 其中理想气体热比容则通过式 (9) 求得. 在饱和液态区, 同样只需知道 p 或 t , 由公式 (1) 完成已知 p 求 t 或已知 t 求 p , 再用式 (3) 求得气化焓, 接着调用饱和气态计算子模块求得同样温度或压力下饱和气态 v', h', s' , 最后由公式 (7) 和 (8) 求得饱和液态 h, s . 饱和液体的比容 v 则用 (2) 式求得. 计算过冷液体时, 首先由 t 调用公式 (1) 求得 t 对应的饱和压力 p , 然后调用饱和液体计算子模块, 求得 v', h', s' , 通常系统过冷度不会很大, 由于过冷度温差导致的焓差相对于汽化潜热非常小, 所以也可以近似的用饱和液体焓 h' 和熵 s' 代替过冷液体的焓 h 和熵 s . 由于在制冷空调系统工作范围内, 制冷剂液体可认为是不可压缩的, 故同样可用饱和液体比容 v' 近似代替过冷液体的比容 v .

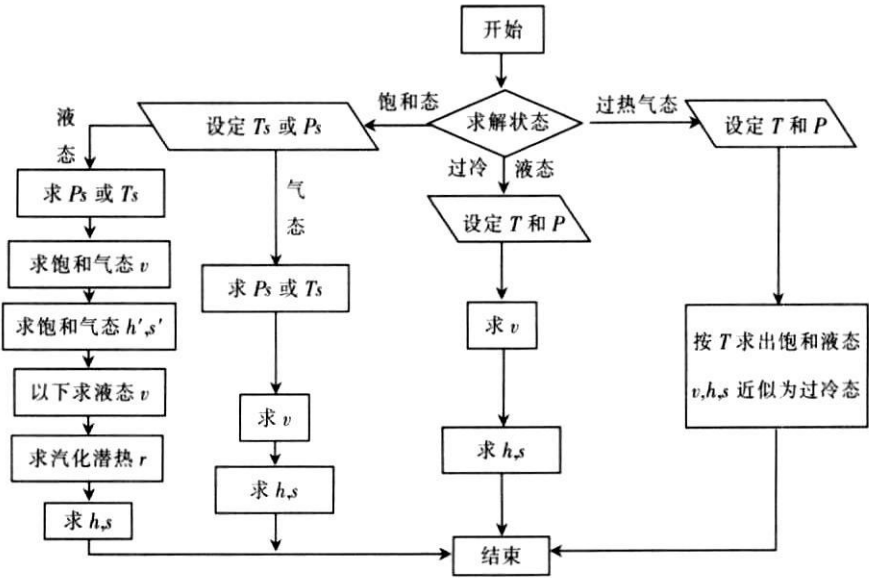


图 1 软件流程图
Fig.1 Software flowchart

在本程序中, 计算 HFC161 比容 v 时, 计算结果与文献 [1] 和 [2] 存在一定误差 (误差 = (程序计算值 - 文献值) / 文献值 × 100%) 最大误差约为 9.8%, 为了提高精度, 根据偏差的变化规律, 对计算参数增加修正系数, 具体如下:

- 饱和气态比容的修正: 修正值 = 0.94;
- 饱和液态比容的修正: 修正值 = 0.95;

3 计算实例

利用该软件, 对 HFC161 热力学状态参数进行计算, 并将计算结果与文献^[3-5] 中制冷剂热力学状态参数值进行了对比.

表 2 ~ 表 4 分别为饱和液态、饱和气态和过热气态的对比情况. 相对误差一般都小于 5%, 准确度较高, 能够满足工程要求.

表 2 饱和液体比容及误差比较

Table 2 The specific volume and error comparison of saturated liquid

T / K	$V / (\text{cm}^3 / \text{mol})$		误差 /%
	文献值	计算值	
235	58.71	59.09	0.65
173	53.27	52.99	- 0.52
193	54.89	54.72	- 0.30
213	56.60	56.66	0.10
233	58.43	58.85	0.72

表 3 饱和气体压力、比容及误差比较

Table 3 The pressure specific volume and error comparison of saturated gas

T / K	P / MPa		误差 /%	$V / (\text{cm}^3 / \text{mol})$		误差 /%
	测量值	计算值		测量值	计算值	
290.15	0.738 5	0.720 8	- 2.40	2697	2786	3.28
294.15	0.827 6	0.809 7	- 2.16	2424	2484	2.46
298.15	0.924 4	0.906 5	- 1.94	2181	2220	1.77
302.15	1.029 3	1.011 5	- 1.73	1964	1988	1.20
306.15	1.142 7	1.125 2	- 1.53	1770	1784	0.74
310.15	1.265 2	1.248 0	- 1.36	1596	1603	0.39
314.15	1.397 0	1.380 3	- 1.20	1441	1443	0.11
318.15	1.538 6	1.522 7	- 1.03	1301	1300	- 0.10
322.15	1.690 6	1.675 7	- 0.88	1175	1172	- 0.23
326.15	1.853 5	1.839 7	- 0.74	1061	1058	- 0.31
330.15	2.027 7	2.015 3	- 0.61	958	955	- 0.34
334.15	2.213 8	2.203 1	- 0.48	864	861	- 0.34
338.15	2.412 5	2.403 8	- 0.36	779	777	- 0.31
342.15	2.624 4	2.618 0	- 0.24	702	700	- 0.27
346.15	2.850 2	2.846 5	- 0.12	631	629	- 0.26
350.15	3.090 7	3.090 1	- 0.01	566	564	- 0.29
354.15	3.346 9	3.349 6	0.08	506	504	- 0.44
358.15	3.619 7	3.626 1	0.17	452	448	- 0.84

表 4 过热气体比容及误差比较

Table 4 The specific volume and error comparison of overheated gas

T / K	P / MPa	$V / (\text{cm}^3 / \text{mol})$		误差 /%	T / K	P / MPa	$V / (\text{cm}^3 / \text{mol})$		误差 /%
		测量值	计算值				测量值	计算值	
360	3.660 7	459	479	4.38	340	2.419 0	796	830	4.35
370	3.956 2	459	462	0.59	370	2.865 8	797	793	- 0.53
358	3.506 4	490	512	4.41	338	2.287 8	854	891	4.34
370	3.831 8	491	493	0.40	342	2.347 8	854	882	3.25
353	3.180 2	560	586	4.66	326	1.293 4	1740	1768	1.64
370	3.568 0	561	562	0.24	370	1.550 1	1743	1727	- 0.97
350	2.978 2	614	641	4.51	300	0.642 2	3448	3527	2.27
354	3.062 9	614	634	3.26	344	2.376 7	854	878	2.81
342	1.773 5	1280	1294	1.09	370	2.728 0	855	850	- 0.59
370	2.004 0	1282	1270	- 0.87	332	2.022 6	983	1023	4.10
312	1.205 6	1739	1797	3.37	370	2.461 8	985	977	- 0.76
322	1.268 7	1739	1775	2.07	324	1.614 6	1279	1325	3.59
356	3.104 4	614	631	2.73	338	1.739 0	1280	1299	1.53
370	3.385 9	614	614	0	305	0.656 6	3449	3515	1.90
346	2.707 5	699	728	4.13	370	0.833 2	3460	3443	- 0.50
370	3.123 8	700	698	- 0.29					

4 结论

HFC161 作为一种新型环保制冷剂, 其环境性能优异, 今后作为长远替代制冷剂具有巨大潜能. 其各种物性参数目前正在被各国广泛的研究. 本文设计的热物性计算模块, 在广泛的温度范围内对其进行仿真计算, 计算结果与文献值吻合良好. 而且在对某些计算进行修正后, 结果更加精确. 偏差率保持在 5% 以内, 完全满足工程需要. 同时避免烦琐的查图、查表过程, 可大大提高工作效率. 为新型制冷剂 HFC161 今后在工程应用中的推广提供有力的条件.

[参考文献] (References)

- [1] 郭智恺. HFC-161 及其应用 [J]. 制冷与空调, 2006, 6(6): 62-66
Guo Zhikai HFC-161 and its application [J]. Refrigeration and Air Conditioning 2006, 6(6): 62-66 (in Chinese)
- [2] 丁国良, 张春路, 赵力. 制冷空调新工质 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003
Ding Guoliang Zhang Chunlu Zhao Li New Refrigeration and Air Conditioning Refrigerant [M]. Shanghai Shanghai Jiaotong University Press, 2003 (in Chinese)
- [3] Grosse A V, Wackher R C, Linn C B. Physical properties of the alkyl fluorides and a comparison of the alkyl fluorides with the other alkyl halides and with the alkyls of the elements of period II [J]. Phys Chem, 1940, 44: 275-296
- [4] Chen Q, Hong R H, Chen G M. Vapor pressure measurements of ethyl fluoride [J]. Journal of Chemical and Engineering Data 2005, 50(5): 1586-1588
- [5] Chen Q, Hong R H, Chen G M. Gaseous PVT properties of ethyl fluoride [J]. Fluid Phase Equilibria 2005, 237 (1/2): 111-116
- [6] 波林 B E, 普劳斯尼茨 J M, 奥康奈尔 J P. 气液物性估算手册 [M]. 5 版. 赵红玲, 王凤坤, 陈圣坤, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006
Poling B E, Prausnitz J M, Connell J P. The Properties of Gases and Liquids [M]. 5th ed. Zhao Hongling Wang Fengkun Chen Shengkun Translation. Beijing: Chemical Industry Press 2006 (in Chinese)
- [7] 刘志刚, 刘咸定, 赵冠春. 工质热物理性质计算程序的编制及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1991.
Liu Zhigang Liu Xianding Zhao Guanchun. The Programming and Application of Computational Procedures of Refrigerant Thermophysical Properties [M]. Beijing: Science Press, 1991. (in Chinese)
- [8] 彭燕, 陈红, 王广军. 制冷空调系统仿真中工质热物性计算模块设计 [J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2004, 27(4): 82-85
Peng Yan, Chen Hong, Wang Guangjun. The calculation module design of working fluid thermodynamic properties in refrigeration and air conditioning system simulation [J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2004, 27(4): 82-85 (in Chinese)
- [9] 朱松勤, 王弘. 制冷空调系统仿真中的工质热力性质计算程序 [J]. 制冷与空调, 2004(3): 4-7.
Zhu Songqin, Wang Hong. The calculation program of thermodynamic properties of the working fluid in refrigeration and air conditioning system simulation [J]. Refrigeration and Air Conditioning 2004(3): 4-7. (in Chinese)

[责任编辑: 刘 健]