

文章编号: 0253-4339(2012)03-0026-05

doi: 10.3969/j.issn.0253-4339.2012.03.026

HFE143m制冷剂热物理性质及其与HFC134a的循环性能对比

梁媛媛 赵宇 陈江平

(上海交通大学制冷与低温研究所 上海 200240)

摘要 HFE143m是一种新型环保制冷剂, 目前国内的相关研究十分欠缺。在广泛查阅文献的基础上, 列出了HFE143m的热物理性质计算公式, 并将其与HFC134a的典型制冷循环特性进行了理论分析、比较和计算。计算结果表明: HFE143m的运行压力低于HFC134a, 在等熵压缩工况下, 单位质量制冷量和COP分别提高2.9%和3.6%, 在固定压缩机出口过热度(25℃)工况下, 单位质量制冷量和COP分别提高2.9%和16.6%, 是HFC134a的潜在制冷剂替代物。

关键词 工程热物理; 新型制冷剂; HFE143m; 物理性能; 循环性能

中图分类号: TB61⁺2

文献标识码: A

Thermophysical Properties of Refrigerant HFE143m and Comparison of its Theoretical Cycle Performance to HFC134a

Liang Yuanyuan Zhao Yu Chen Jiangping

(Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China)

Abstract HFE143m is a novel environment friendly refrigerant, but domestic research on it is very limited. Thermophysical properties correlations of HFE143m and comparison of cycle performance between HFC134a and HFE143m are given in this paper. The results show that the operating pressure of HFE143m is lower than that of HFC134a. The per unit mass cooling capacity and the coefficient of performance (COP) are improved 2.9% and 3.6%, respectively, under the isentropic compression condition. The per unit mass cooling capacity and the COP are improved 2.9% and 16.6%, respectively, when the compressor outlet superheat is 25℃. This novel refrigerant has the potential to replace HFC134a.

Keywords Engineering thermophysics; New refrigerant; HFE143m; Thermophysical properties; Cycle performance

早期的HCFCs类制冷剂破坏臭氧层且具有很强的温室效应, 根据《蒙特利尔议定书》及《京都议定书》, HCFC物质将被控制和逐步淘汰。而近年来作为HCFC替换物而在汽车空调系统中广泛使用的HFC134a, 其全球变暖指数值为1300, 在导致全球变暖的物质中位列第三。为解决温室效应问题, 《京都议定书》中对HFC类物质在发达国家的使用规定了明确的目标与减排计划, 此计划的履行期为2008到2012年。自此, 丹麦、美国加州、欧盟等都对HFC类制冷剂的使用颁布了相关法令^[1], 寻找新制冷剂成为当务之急。目前对于制冷剂的替代仍有争议, 主要候选替代物有CO₂及R1234yf等。CO₂运行压力较高, 应用存在一定的问题。R1234yf有很低的GWP值, 但成本较高, 且有研究显示其在大气中与羟基的化合物反应生成物会破坏臭氧层^[2]。这几种制冷剂都各有优劣, 研究者对下一代的制冷剂替代物难以达成统一。

日本地球环境产业技术研究所(RITE), 在

日本政府经济产业省资助下, 从1990年开始寻找HFC134a的替代物。他们历时数年, 研究了3000余种氟化合物, 对其中约600种氟化合物的物性进行了分析和测定, 建立了相应的数据库, 还合成了150多种用于制冷剂、发泡剂和清洁剂的候选物质。根据此项研究的最终报告, HFE143m有望在冰箱冷柜和汽车空调中替代CFC12和HFC134a^[3]。而目前已公布的关于HFE143m的资料较少, 国内研究者对于HFE143m更是知之甚少。为便于对制冷剂进行研究及比较, 在此整理了HFE143m的热物理性质, 列出了主要热力学参数的计算关联式, 从热力学循环角度对HFE143m和HFC134a进行了比较, 以供参考。

1 HFE143m和HFC134a基本物性的比较

理想的制冷剂需要具有以下性质: 1) 工作范围内合适的压力和压比, 较大的单位质量和单位体

积制冷量。2) 无毒、不燃烧、使用安全, 环保, 化学稳定性和热稳定性好。3) 导热系数高, 粘度和密度小^[4]。

可参照以上要求对HFE143m的性能进行分析。表1为HFE143m和HFC134a的部分物性和环境性能的比较。其中 T_b 、 T_c 、 p_c 分别代表制冷剂的正常沸点、临界温度和临界压力, ODP为臭氧耗损潜值, GWP为全球变暖潜值, LFL和UFL为制冷剂的燃烧下限和燃烧上限。表中数据显示, HFE143m和HFC134a的临界温度相当, 而且ODP值都为0, GWP值为680, 仅为HFC134a的一半, 且均有合适的临界压力, 相对而言环境性能较好。缺点是HFE143m具有可燃性, 按照美国ASHRAE34标准, 其可燃性标准为2级, 即“弱可燃”, 可考虑添加阻燃剂或者与不可燃的HFCs混合^[5]。Hideo等经过水平光滑管内的沸腾和冷凝传热实验认为, HFE143m的传热性能与HFC134a基本一致, 从传热性能的角度来说, 制冷剂的替换具有可行性^[6]。

表1 基本物性的比较

Tab.1 Comparison of basic physical properties

制冷剂	p_c /MPa	ODP	GWP	LFL-UFL
HFC134a	4.059	0	1300	-
HFE143m	3.641	0	680	10.5-23.5

制冷剂	分子式	M /(g/mol)	T_b /°C	T_c /°C
HFC134a	CF ₃ CH ₂ F	102.03	-26.5	101.6
HFE143m	CF ₃ OCH ₃	100.04	-24.0	104.8

2 物性的计算公式

工质理论循环性能的准确预测依赖于精确的工质热物理参数的计算, 经过阅读和分析相关文献, 这里列举出工质常用热工参数的计算公式, 包括饱和蒸汽压力、液态密度、焓、熵的热力学计算公式及制冷剂的气体状态方程。可利用以上公式进行制冷循环性能的计算。

2.1 HFE143m饱和蒸汽压力的计算

HFE143m的饱和压力的计算采用Wagner提出的饱和蒸汽压力关联式, 此关联式形式简单, 便于计算。此公式的适用范围为280K~ T_c 。计算结果与实验结果误差在±0.2%以内^[7]。

$$p_s = p_c \cdot \exp\left(\frac{T_c}{T} (a_1\tau + a_2\tau^{1.5} + a_3\tau^{2.5} + a_4\tau^{3.5})\right) \quad (1)$$

式中: τ —无量纲温度, $\tau = 1 - T/T_c$; p_c —HFE143m的临界压力, 参见表1; T_c —HFE143m的临界温度, 参见表1; a_1, a_2, a_3, a_4 —常数, 具体数

值如表2所示。

表2 饱和蒸汽压力公式中的常数

Tab.2 Numerical constants in equation of vapor-pressure correlation

a_1	a_2	a_3	a_4
-7.325712	1.050804	0.588035	-5.461496

2.2 HFE143m液态密度的计算

液态密度的计算公式由sato状态方程推导得到^[7]。考虑液态密度的连续性, 用来计算制冷剂的饱和液态密度及过冷状态的液态制冷剂密度。

$$\rho_r = \frac{(p_r + A(T_r))^{C(T_r)}}{D(T_r)} \quad (2)$$

$$\text{式中: } A(T_r) = \sum_{k=0}^2 a_k T_r^k, \quad C(T_r) = \sum_{k=0}^2 c_k T_r^k,$$

$$D(T_r) = \sum_{k=0}^2 d_k T_r^k;$$

ρ_c —临界密度, $\rho_c = 464 \text{ kg/m}^3$; p_r —无量纲的压力, $p_r = p/p_c$; ρ_r —无量纲的密度, $\rho_r = \rho/\rho_c$; T_r —无量纲的密度, $T_r = T/T_c$; a_i, c_i, d_i —常数, 具体见表3。

表3 液态密度公式中的常数

Tab.3 Numerical constants in equation of liquid equation

i	a_i	c_i	d_i
0	43.0324	0.092242	0.229411
1	-73.8014	-0.141198	0.510179
2	29.7556	-0.145531	-0.600009
3	-	-	0.421271

2.3 HFE143m的气态状态方程

HFE143m气态状态方程采用维里方程的形式。方程的适用范围为240K~380K, 使用此公式计算气态密度或饱和气态密度及比容, 计算值与实验结果的误差在±0.12%内^[7]。

$$Z = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 \quad (3)$$

$$\text{式中: } B(T)\rho_c = b_1 + b_2 T_r^{-1} + b_3 \exp(T_r^{-1});$$

$$C(T)\rho_c^2 = c_1 + c_2 T_r^{-k_2} + c_3 T_r^{-k_3}; \quad D(T)\rho_c^3 = d_1 T_r^{-3};$$

公式中的系数见表4。

表4 气态状态方程中的常数

Tab.4 Numerical constants in gas equation of state

i	b_i	c_i	d_i, k_2, k_3
1	2.31999	0.583774	-0.257111
2	3.19697	0.545129	8
3	-2.58086	-0.125585	13

2.4 焓和熵的计算

用Helmholtz自由能形式状态方程来计算HFE143m的焓值和熵值。Helmholtz能量方程由Schmidt和Wagner在20世纪80年代提出, 其具体形式如下:

$$\phi(\tau, \delta) = \frac{a(T, \rho)}{R_g \tau} = \phi^0(T, \rho) + \phi^\tau(T, \rho) \quad (4)$$

式中: $a(T, \rho)$ —自由能; $\phi^0(T, \rho)$ —物质的理想自由能; $\phi^\tau(T, \rho)$ —物质的剩余Helmholtz自由能; R_g —HFE143m的气体状态常数。

可以根据Helmholtz自由能计算出工质所有的热力学性质, 具体参见文献[7]。

$$\phi^0(\tau, \delta) = \ln \delta + a_1^0 + a_2^0 \tau + a_3^0 \ln \tau + \sum_{i=4}^7 a_i^0 \ln[1 - \exp(-n_i \tau)] \quad (5)$$

$$\phi^\tau(T, \rho) = \sum_{i=1}^7 a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=8}^{17} a_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \exp(-\delta^{e_i}) \quad (6)$$

式中: τ —无量纲的温度, $\tau = T_c / T$; δ —无量纲的密度, $\delta = \rho_c / \rho$ 。

表5 公式(5)中的常数

Tab.5 Numerical constants in eq (5)

a_1^0	-4.992402	a_7^0	10.48251
a_2^0	4.291476	n_4	1.048309
a_3^0	3.021394	n_5	3.05317
a_4^0	2.88998	n_6	11.4228
a_5^0	4.474243	n_7	5.042815
a_6^0	8.139803		

表6 公式(6)中的常数

Tab.6 Numerical constants in eq (6)

i	a_i	t_i	d_i	e_i
1	$3.61\ 9341 \times 10^{-1}$	-0.5	2	
2	$-1.657\ 693 \times 10^{-1}$	0	1	
3	$-4.628\ 820 \times 10^{-2}$	0	3	
4	$3.236\ 354 \times 10^{-3}$	0	6	
5	$-7.656\ 026 \times 10^{-1}$	1.5	1	
6	$1.367\ 865 \times 10^{-1}$	2	1	
7	$-4.246\ 291 \times 10^{-2}$	2	2	
8	$-6.982\ 597 \times 10^{-1}$	2.75	1	1
9	$-7.886\ 438 \times 10^{-1}$	0.75	3	1
10	$3.946\ 726 \times 10^{-2}$	-0.75	5	1
11	$-1.591\ 429 \times 10^{-2}$	0.5	7	1
12	$-8.206\ 108 \times 10^{-2}$	6.5	1	2
13	$-1.302\ 034 \times 10^{-1}$	6.5	2	2
14	$1.503\ 790 \times 10^{-1}$	0.5	3	2
15	$2.417\ 858 \times 10^{-13}$	45.5	2	3
16	$-1.207\ 285 \times 10^{-2}$	25.25	3	3
17	$-5.760\ 965 \times 10^{-3}$	10.5	5	3

在亥姆霍兹能量方程的基础上可以进行焓和熵的计算。

$$h = (1 + \tau \phi_\tau + \delta \phi_\delta) R_g T \quad (7)$$

$$S = (\tau \phi_\tau - \phi) R_g \quad (8)$$

式中: ϕ_τ — ϕ 对 τ 的偏导数; ϕ_δ — ϕ 对 δ 的偏导数; τ 和 δ 的定义参照式(6)中的定义。

3 HFE143m与HFC134a热物理性质的比较

3.1 饱和压力图比较

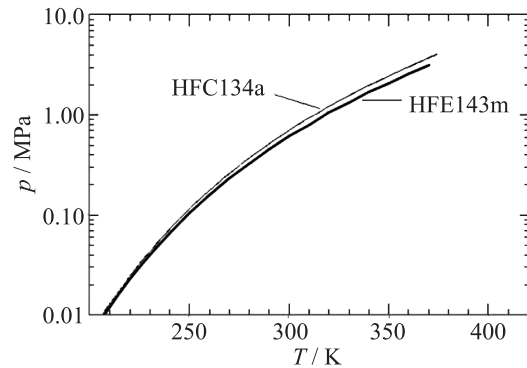


图1 HFE143m和HFC134a的饱和蒸发压曲线

Fig.1 Saturation vapor pressure curves of HFE143m and HFC134a

依据关联式(1)计算出HFE143m的饱和蒸汽压力曲线, 将HFE143m和HFC134a的饱和蒸汽压力 p 随温度 t 的变化关系进行比较, 如图1所示。从图中可以看出, 两种制冷剂的蒸汽压力比较接近, 故其制冷系统无需进行较大的调整, 利于制冷剂的直接替换。

3.2 循环性能的比较

理论循环性能计算选择汽车空调运行典型工况: 蒸发温度为 0°C , 冷凝温度为 50°C , 蒸发器出口过热度 5°C , 冷凝器出口过冷度 5°C 。制冷循环进行理论分析时, 可以近似认为压缩过程为等熵过程, 然后用一定的等熵效率进行修正, 而现在采用HFC134a的汽车空调系统压缩机出口过热度一般在 25°C 左右, 因此可以分别选择等熵压缩以及固定压缩机出口过热度为 25°C 两种典型工况, 对HFE143m和HFC134a的理论热力循环进行对比分析。

利用以上列举的物性计算公式, 计算出HFE143m的热工性质及循环性能, HFC134a则通过调用NIST数据库得到计算结果及循环性能参数。运算结果及比较参看表7:

表7 HFE143m和HFC134a循环性能计算结果
Tab.7 Cycle calculations of HFE143m and HFC134a

运行工况	等熵压缩		固定压缩机出口 过热度(25℃)	
制冷剂	HFC134a	HFE143m	HFC134a	HFE143m
蒸发压力/MPa	0.2928	0.2583	0.2928	0.2583
冷凝压力/MPa	1.3179	1.1217	1.3179	1.1217
蒸发器入口焓 (kJ/kg)	263.9	257.96	263.9	257.96
蒸发器出口焓 (kJ/kg)	403.07	401.19	403.07	401.19
蒸发器出口比 容/(m ³ /kg)	0.071	0.082	0.071	0.082
压缩机出口温 度/℃	59.9	64.02	75	75
压缩机出口焓 (kJ/kg)	435.26	433.16	452.27	444.63
单位质量制冷 能力/(kJ/kg)	139.17	143.23	139.17	143.23
单位容积制冷 能力/(kJ/m ³)	1960.1	1746.71	1960.1	1746.71
单位质量制冷 剂耗功/(kJ/kg)	32.19	31.97	49.2	43.44
COP	4.32	4.48	2.83	3.3

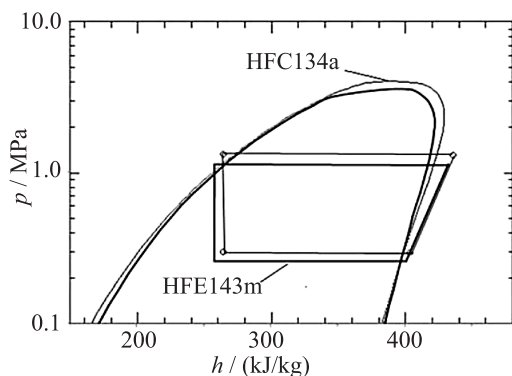


图2 等熵压缩时lgp-h图对比

Fig.2 Comparison of lgp-h diagram on the isentropic compression condition

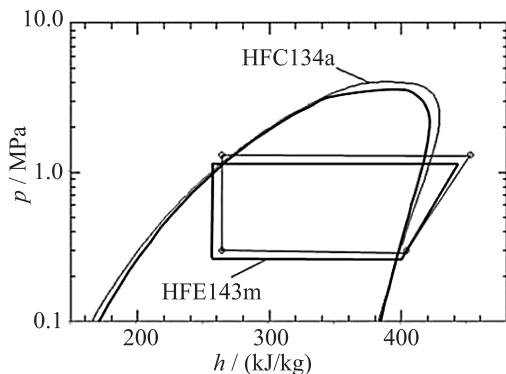


图3 固定压缩机出口过热度时lgp-h的比较

Fig.3 Comparison of lgp-h diagram in the fixed compressor outlet superheat condition

从表7中可以看出,在相同的蒸发和冷凝温度下,HFE143m的运行压力要比HFC134a低。在等熵压缩工况下,HFE143m的单位质量制冷量比HFC134a高2.9%,耗功与HFC134a相当,COP高3.6%,但是HFE143m的压缩机排气温度要比HFC134a高4.1℃。在固定压缩机出口过热度的工况(25℃)下,HFE143m的单位质量制冷量比HFC134a高出2.9%,系统COP高出16.6%,单位质量制冷剂耗功降低11.7%。缺点是HFE143m的单位体积制冷量比HFC134a低10.9%,需要使用排量较大的压缩机。在充注量方面,日本电机工业协会(JEMA)用400升和280升的原HFC134a家用冰箱进行了实验,实验结果表明,HFE143m的最佳充注量约减少24%。耗电量与制冷速度等与HFC134a相当。HFE143m总体的循环性能相当,有望成为HFC134a新一代的替代物,用于家用冰箱和汽车空调^[3]。图2和图3是HFE143m和HFC134a的在两种典型工况下的循环曲线图。从图中可以看出,无论是两种制冷剂的饱和曲线还是循环曲线都很接近,表7的计算数据显示HFE143m和HFC134a的单位体积制冷量和COP也很相近,利于直接替代。

4 结论

讨论了新制冷剂HFE143m的基本物理性质和环境性能,列举了其基本热工性质的计算公式。并与HFC134a的物性和理论循环性能进行比较。结果表明:

1) HFE143m具有比HFC134a更为优秀的环境特性(零ODP和低GWP值),其中GWP值仅为HFC134a的52.3%,有合适的临界温度和压力,虽然有微可燃性,但可以通过添加阻燃剂等改善;

2) 同样的蒸发或冷凝温度下HFE143m的运行压力要低于HFC134a;

3) 从理论循环性能方面分析,HFE143m的单位质量制冷量要比HFC134a大,压缩耗功较低,系统COP较高。缺点是排气温度稍高,单位体积制冷量较低,在实际系统中应该采用排气量较大一点的压缩机。总体的热力学性能较好,是HFC134a潜在的替代物。

参考文献

- [1] 刘杰,陈江平.车用空调R134a的发展状况与替代情况[J].制冷与技术,2008,28(1):39-41. (Liu Jie, Chen Jiangping. Development of alternative refrigerant for

(下转第34页)

- 2008, 59 (S2): 192-198.)
- [9] Yao Xiaoli, Cui Qun, Chen Haijun, et al. Effect of porous additives on properties of the attapulgite-based CaCl_2 composites for cooling applications[J]. Journal of Porous Media, 2011, 14 (4): 353-361.
- [10] 崔群, 朱跃钊, 陈海军, 等. 环保型吸附制冷工质对其制冷性能[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19 (2): 175-180. (Cui Qun, Zhu Yuezhao, Chen Haijun, et al. Studies on Environmentally Benign Adsorption Refrigeration Working Pairs and their Refrigeration Performance[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2005, 19 (2): 175-180.)
- [11] 周济元, 崔炳芳. 国外凹凸棒石粘土的若干情况[J]. 资源调查与环境, 2004, 25 (4): 248-259. (Zhou Jiyuan, Cui Bingfang. Attapulgite clay in the oversea[J]. Volcanology and Mineral Resources, 2004, 25 (4): 248-259.)
- [12] 陈海军, 崔群, 陈修军, 等. 制冷用凹凸-氯化钙复合吸附剂的制备和吸水性能[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23 (2): 290-296. (Chen Haijun, Cui Qun, Chen Xiujun, et al. Preparation and Water Adsorption Performance of Attapulgite Based Calcium Chloride Composite Adsorbents for Cooling and Air Conditioning Applications [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23 (2): 290-296.)
- [13] 陈砺, 余舜科, 谭盈科. 氨吸附制冷特性的实验研究[J]. 制冷学报, 2000, 4: 18-22. (Chen Li, Yu Shunke, Tan Yingke. An experimental study on the adsorption refrigeration characteristics of the ammonia[J]. Journal of Refrigeration, 2000, 4: 18-22.)
- [14] 王丽, 陈砺, 王红林, 等. 氯化钙复合吸附剂的制冷性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2008, 36 (7): 72-76. (Wang Li, Chen Li, Wang Honglin, et al. Refrigeration Characteristics of Composite Calcium Chloride Adsorbents[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2008, 36 (7): 72-76.)

作者简介

崔群, 女(1957—), 教授, 南京工业大学化工工艺实验室, (025)83587188, E-mail: cuiqun@njut.edu.cn. 研究方向: 直接再生吸附制冷性能的研究, 低温热能高效吸附剂的制冷性能研究。现在进行的项目有: 国家自然科学基金项目——直接再生吸附制冷工质对特性及制冷过程研究和低温热能高效吸附剂的制冷性能研究。

About the author

Cui Qun (1957—), female, professor, Nanjing University of Technology, 025-83587188, E-mail: cuiqun@njut.edu.cn. Research fields: properties of adsorption refrigeration cycle regenerated directly and efficient cooling performance of adsorbents with low desorption temperature. The author takes on project supported by the National Natural Science Foundation of China: working pair characteristic and refrigeration process of an adsorption refrigeration cycle regenerated directly and low temperature thermal energy efficient cooling performance of adsorbent.

(上接第29页)

- R134a in mobile air conditioning system[J]. Refrigeration Technology (China), 2008, 28 (1): 39-41.)
- [2] Hideo Kajihara, Kazuya Inoue, Kikuo Yoshida, et al. Estimation of environmental concentrations and deposition fluxes of R-1234-YF and its decomposition products emitted from air conditioning equipment to atmosphere[C]//2010 International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Technology. 2010: 1-6.
- [3] 王鑫, 史琳, 朱明善. 日本新一代氢氟醚制冷剂的研究[J]. 制冷与空调, 2006, 3 (5): 51-55. (Wang Xin, Shi Lin, Zhu Mingshan. Researches on new generation refrigerants of hydrofluoroethers in Japan[J]. Refrigeration And Air-conditioning, 2006, 3 (5): 51-55.)
- [4] 王如竹, 丁国良, 吴静怡, 等. 制冷原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2003, 32.
- [5] Yuko Uchida, Masahiko Yasumoto, Yasufu Yamada, et al. Critical Properties of Four HFE+HFC Binary Systems: Trifluoromethoxymethane (HFE-143m) + Pentafluoroethane (HFC-125), + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a), + 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea), and + 1,1,1,2,3,3-Hexafluoropropane (HFC-236ea) [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2004, 49 (6): 1615-1621.
- [6] Hideo OMRI, Suguru YOSHIDA, Katsumi OHISHI. Boiling and Condensation Heat Transfer For New Refrigerants HFE245mc and HFE143m Flowing In Horizontal Tubes [C]//Proceedings of the Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning. Kobe, Japan, 2002: 29-38.
- [7] Yohei Kayukawa. A Study of Thermodynamic Properties for Novel Refrigerants With Rapid and Precise Density Measurement Technique [D]. Tokyo: Keio University, 2002.

作者简介

梁媛媛, 女(1989—), 硕士, 上海交通大学制冷与低温研究所, (021)34206087, E-mail: yyliang1989@gmail.com. 研究方向: 汽车空调。

About the author

Liang Yuanyuan (1989—), female, Undergraduate, Shanghai Jiao Tong University, (021)34206087, E-mail: yyliang1989@gmail.com. Research fields: Automotive air condition.