

文章编号:0253-4339(2013)02-0028-05
doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2013.02.028

HFC-32 制冷剂饱和和液体热力性能参数计算模型

田 镇 谷 波 王 婷 郝源成

(上海交通大学制冷与低温工程研究所 上海 200240)

摘 要 制冷剂简单有效的热力性能参数计算模型对制冷循环的仿真也是十分必要的。提出了 HFC-32 制冷剂饱和和液体的蒸汽压和密度关联式计算模型;在 HFC-32 的 GMA 液体状态方程基础上,利用 Helmholtz 偏离函数和 Maxwell 关系式推导出了 HFC-32 饱和和液体的焓、熵和比热容的计算模型;上述各模型均不存在迭代,保证了模型的计算精度和稳定性。将建立各模型在饱和和液体(275~335K,0.862~4.095MPa)范围内与 REFPROP7 计算值进行对比,结果表明,所有热力性能参数计算模型的相对平均误差不超过 0.776%,最大误差小于 4.464%,证明了所建立模型的可靠性。

关键词 HFC-32 制冷剂;计算模型;GMA 状态方程;热力性能

中图分类号:TB61⁺1; TK123

文献标识码:A

Calculation Model of Thermodynamic Properties of Saturated Liquid for HFC-32 Refrigerant

Tian Zhen Gu Bo Wang Ting Hao Yuancheng

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

Abstract Simple and effective calculation models to determine thermodynamic properties of refrigerant are very necessary for simulation of refrigeration system. Correlations of saturated vapor pressure and liquid density for HFC-32 refrigerant were presented. On basis of GMA state equation of liquid for HFC-32, Helmholtz bias function and Maxwell relationship of the thermal physical parameters, the calculation models of enthalpy, entropy and specific heat capacity were deduced. The calculation models mentioned above with no iteration can achieve high precision and stability. Comparisons between calculation models and REFPROP7, covering saturation liquid line(275~335K,0.862~4.095MPa), have been made. The results show that, the average relative error and maximum relative error for all calculation models are less than 0.776% and 4.464%, respectively.

Keywords HFC-32 refrigerant; calculation model; GMA state equation; thermodynamic properties

CFCs 和 HCFCs 制冷剂曾被广泛应用。但是,近年来 CFCs 和 HCFCs 制冷剂对臭氧层的破坏和温室效应引起了人们的重视。2007 年 Montreal 议定书通过了加速淘汰 CFCs 和 HCFCs 的调整方案^[1],这就加快了替代制冷剂的研究。HFCs 作为 CFCs 和 HCFCs 的替代制冷剂得到了广泛的研究。众多的 HFCs 制冷剂中,HFC-32 具有与 R410A、R22 的物理及热工性能接近,绿色环保(ODP 为 0,GWP 为 675),价格低廉^[2]等优点而备受瞩目。

制冷循环的分析与计算中通常借助于反映状态参数的压焓($p-h$)图,如图 1 所示。制冷剂各热力学参数计算模型的研究对制冷系统的性能分析计算乃至优化有着重要意义^[3]。对于纯质制冷剂,饱和和液体的热力性能参数对于两相区和饱和气体参数的确定至关重要。目前国内外很多学者已对 HFC-32 的热力性质进行了一系列的相关研究,包括 pVT 研

究、饱和蒸汽压、表面张力以及声速、维里系数、焦耳热系数等热力导出的性质^[4-5]。

文献[6-7]给出了适用于 HFC-32 的状态方程,但其系数繁多,公式形式复杂,难以推导焓、熵等热力性能参数的计算模型,不适用于制冷系统的仿真计算。以关联式和状态方程相结合的方法,给出了 HFC-32 各热力性能参数的计算模型。这些计算模型均不存在迭代,保证了模型的计算精度和稳定性,同时为研究 HFC-32 在空调系统中的应用、制冷剂的替代、系统模拟仿真等提供了便利。

1 关联式计算模型

对于纯质制冷剂 HFC-32,在饱和和液体范围内确定一个状态参数就可以确定唯一的状态。以温度 T 为变量,建立了 HFC-32 制冷剂饱和蒸汽压 p_s 和饱和

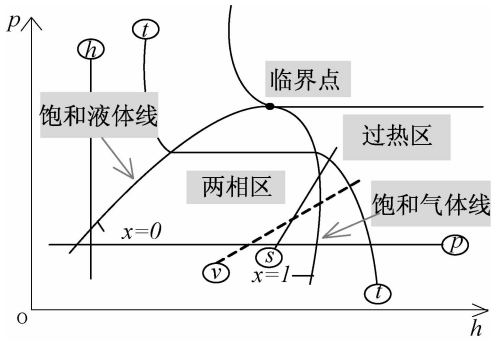


图 1 制冷循环压焓图

Fig.1 Schematic diagram of pressure-enthalpy for refrigeration cycle

液体密度 ρ_s 的关联式计算模型,如式(1)~(2)所示。式(2)中, $\Gamma = 1 - T_r$, $T_r = T/T_c$, $T_c = 351.26\text{K}$, 式(1)~(2)中的系数见表 1。

$$\ln p_s = a + \frac{b}{T} + cT + dT^2 + \frac{e(f+T)\ln(f+T)}{T} \tag{1}$$
$$\rho_s = a + b\Gamma^{1/3} + c\Gamma^{2/3} + d\Gamma + e\Gamma^{4/3} + f\Gamma^{1/2} + g\Gamma^2 \tag{2}$$

表 1 式(1)~(2)中各系数的取值

Tab.1 Values of coefficients in Eqs. (1)~(2)

系数	$\ln p_s = f(T)$	$\rho_s = f(T)$
<i>a</i>	14.3569	83.65182
<i>b</i>	-2531.17	12249.16
<i>c</i>	-0.04348	50475.1
<i>d</i>	4.37E-05	-34201.2
<i>e</i>	2.358752	17497.39
<i>f</i>	-53.5115	-41511
<i>g</i>	—	-3093.08

2 状态方程推导的计算模型

以 HFC-32 制冷剂的 GMA 液体状态方程为基础,通过 Helmholtz 偏离函数结合 Maxwell 关系式推导了焓、熵、定容比热容的偏离函数,进而得到了焓、熵、定容比热容的计算模型。在此基础上,利用链式法则计算了 HFC-32 的质量定压热容。

2.1 GMA 液体状态方程

采用 6 参数的 GMA 液体状态方程作为 HFC-32 焓、熵、比热容等热力性能参数推导的基础方程,其形式是压力的显函数,如式(3)所示。该方程是 Goharshadi^[8]等基于平均势能理论提出的,适用于包括极性、非极性烃类低温流体、制冷剂和氢化物等不同种类的流体及其混合物。GMA 方程能够在广泛的温

度、压力范围内计算液体的热力性质,并能够与实验数据较好的吻合且具有较好的外推性。

$$p = \frac{R_0 T}{2} [B(T) V^{-5} + A(T) V^{-4} + V^{-1}] \tag{3}$$

其中, $A(T) = A_0 - \frac{2A_1}{RT} + \frac{2A_2 \ln T}{R}$, $B(T) = B_0 - \frac{2B_1}{RT} + \frac{2B_2 \ln T}{R}$, R_0 为 HFC-32 气体常数, V 是液体摩尔体积, $A_0 \sim A_2$, $B_0 \sim B_2$ 为方程系数。HFC-32 的 GMA 状态方程中 6 个系数如表 2 所示。

表 2 HFC-32 的 GMA 状态方程系数

Tab.2 The coefficients of GMA state equation of HFC-32 refrigerant

<i>i</i>	<i>A_i</i>	<i>B_i</i>
0	-0.212197438	0.006228889
1	-44.00462531	1.442898983
2	0.128222737	-0.003663503

2.2 偏离函数

偏离函数 φ_M 是指 pVT 状态的实际气体的某热力学函数 M (焓 h 、熵 s 、Helmholtz 函数 a 、质量定压热容 c_p 、定容比热容 c_v) 的值与其相同温度 T 、参考压力为 p^0 点的理想气体 (ig) 的热力学函数 M^{ig} 之差,如式(4)。

$$\varphi_M(T, V) = M(T, V) - M^{ig}(T, V^0) \tag{4}$$

参考压力 p^0 选取标准大气压,即 $p^0 = 101.325\text{kPa}$,参考状态点理想气体的比容 V^0 由 Clapyron 方程确定。由热力学关系式可知 Helmholtz 函数 a 的偏离函数与 pVT 状态参数的关系如式(5)：

$$\varphi_a(T, V) = - \int_{\infty}^V \left(p - \frac{RT}{V} \right) dV + RT \ln \frac{V^0}{V} \tag{5}$$

式中, $p = p(T, V)$ 为显式的 GMA 状态方程。作者由 Helmholtz 偏离函数结合 Maxwell 关系式推导出了焓、熵、定容比热容的偏离函数,如式(6)~(8)。由式(6)~(8)即可计算任意状态点 (T, V) 的热物性参数的偏离函数值 $\varphi_M(T, V)$ 。

$$\varphi_h(T, V) = \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + pV - RT \tag{6}$$

$$\varphi_s(T, V) = \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV - R \ln \frac{V^0}{V} \tag{7}$$

$$\varphi_{c_v}(T, V) = T \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV \tag{8}$$

实际状态点 (T, V) 的热力学函数 M 的值可以通过参考状态点 (T_0, V_0) 的热力学函数值 M_0 和偏离函数对应的热力学函数值 φ_M 来确定,即：

$$M(T,V)-M(T_0,V_0)=\varphi_{\text{M}}(T,V)-\varphi_{\text{M}}(T_0,V_0)+\left(M^{\text{ig}}(T,V^0)-M^{\text{ig}}(T_0,V_0^0)\right)\tag{9}$$

式右边第一、二项分别为状态点 (T,V) 和 (T_0,V_0) 下的偏离函数,第三项表示在理想气体状态点 (T,V^0) 和 (T_0,V_0^0) 之间的热力学函数之差。

2.3 焓、熵、比热容计算模型

基于上述理论,选定 $T_0=273\text{K}$ 时的饱和液体作为参考状态点 (T_0,V_0) ,参考状态点的焓值 $h(T_0,V_0)$ 为 200kJ/kg ,熵值 $s(T_0,V_0)$ 为 $1\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$,即可计算任意状态下的热力性能参数。根据式(6)和(9)可知任意状态下焓 h 的值可以通过式(10)进行计算。

$$h(T,V)=200+JX^{-1}[\varphi_{\text{h}}(T,V)-\varphi_{\text{h}}(T_0,V_0)]+Z_{\text{h}}(T)+\Phi_{\text{h}}(T)\tag{10}$$

其中,焓的偏离函数 $\varphi_{\text{h}}(T,V)=\frac{B_1+B_2T}{-4V^4}+\frac{A_1+A_2T}{-3V^3}+pV-RT$,单位换算系数 $J=10^{-3}$, X 为 HFC-32 的相对分子质量,52.024; Z_{h} 为理想气体下的焓差, $Z_{\text{h}}(T)=\int_{T_0}^T c_p^0 dT$; Φ_{h} 为焓的积分修正项, $\Phi_{\text{h}}(T)=a'T_{\text{r}}^3+b'T_{\text{r}}^2+c'T_{\text{r}}+d'\ln(T_{\text{r}})T_{\text{r}}+e'$ 。根据文献[9],可知 HFC-32 理想气体质量定压热容对温度的函数为: $c_p^0=R_0(C_0+C_1T_{\text{r}}+C_2T_{\text{r}}^2+C_3T_{\text{r}}^3)$,该式的使用范围是 150~500K,其计算误差在 $\pm 1.0\%$ 之内,式中各系数的取值见表 3。

表 3 HFC-32 理想气体质量定压热容系数
Tab.3 The coefficients of specific heat at constant pressure under ideal gas

i	C_i
0	4.424901
1	-2.661170
2	5.580232
3	-1.680558

由式(7)和(9)可知任意状态下熵 s 的值可以通过式(11)进行计算。

$$s(T,V)=1+JX^{-1}[\varphi_{\text{s}}(T,V)-\varphi_{\text{s}}(T_0,V_0)]+R_0Z_{\text{s}}(T)+\Phi_{\text{s}}(T)\tag{11}$$

其中,熵的偏离函数 $\varphi_{\text{s}}(T,V)=\frac{B_0R/2+B_2+B_2\ln(T)}{-4V^4}+\frac{A_0R/2+A_2+A_2\ln(T)}{-3V^3}-\frac{R}{2}\ln V$,理想气体下熵差, $Z_{\text{s}}(T)=\int_{T_0}^T \frac{c_p^0}{T}dT-\ln\frac{T}{T_0}+$

$\ln\frac{V_0}{V_0^0}$,熵的积分余项 $\Phi_{\text{s}}(T)=a'[\ln(T_{\text{r}})]^2+b'\ln(T_{\text{r}})+c'T_{\text{r}}^2+d'T_{\text{r}}+e'$,

由式(8)和式(9)可以得出任意状态的定容比热容 c_v 计算式,如式(12)。

$$c_v(T,V)=JX^{-1}\varphi_{c_v}(T,V)+X^{-1}(c_p^0-R)+\Phi_{c_v}(T)\tag{12}$$

其中,定容比容的偏离函数 $\varphi_{c_v}(T,V)=[B_2/(-4V^4)]+[A_2/(-3V^3)]$,比容的积分余项 $\Phi_{c_v}(T)=a'T\ln(T_{\text{r}})+b'T_{\text{r}}+c'$ 。式(10)~(12)中积分余项的系数如表 4 所示。

表 4 式(10)~(12)中系数取值
Tab.4 Values of coefficients in Eqs. (10)~(12)

系数	$\Phi_{\text{h}}(T)$	$\Phi_{\text{s}}(T)$	$\Phi_{c_v}(T)$
a'	30493.7516	192.5167176	0.018090716
b'	-148711.5542	651.88262	-5.386519173
c'	85443.34878	141.8931391	5.750442521
d'	121383.4141	-933.2840294	—
e'	32884.30424	791.7197906	—

利用 HFC-32 制冷剂的 GMA 方程(pVT 关系)和链式关系式可以求得 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 、 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,进而可以求得定压膨胀系数 α_p 和定温压缩系数 k_T 。另外,利用循环关系可知 $c_p(p,T)=c_v(T,V)+\frac{TV\alpha_p^2}{k_T}$,即可计算任意状态下的质量定压热容 c_p 。

3 模型精度

3.1 关联式计算模型精度

从 REFPROP77 里取得 HFC-32 制冷剂饱和和液体(275~335K,0.862~4.095MPa)的压力和密度,共得到 601 组数据。将 Kuwabara^[10]给出的 HFC-32 饱和蒸汽压、液体密度计算模型和提出的计算模型分别与 REFPROP77 计算值相比较,两者的饱和蒸汽压、液体密度平均误差为分别为 0.0083%、0.0795% 和 0.0031%、0.0008%,最大误差分别为 0.0199%、0.1212% 和 0.0156%、0.0049%。饱和蒸汽压、液体密度在温度区间上的误差分布如图 2~3 所示。由图 2~3 可以看出,所提出的计算模型较 Kuwabara 的模型精度有很大地改进;尤其对于液体密度,Kuwabara 计算模型在大于 325K 的温度区间上误差有增大的趋势,而给出的计算模型误差平稳且精度提高了一个数量级。

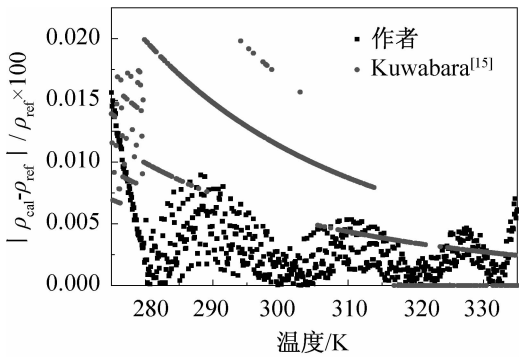


图 2 饱和压力随温度变化的误差
Fig. 2 The relative error of saturation pressure on temperature range

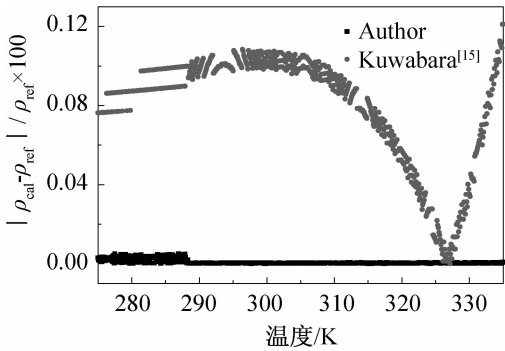


图 3 液体密度随温度变化的误差
Fig. 3 The relative error of liquid density on temperature range

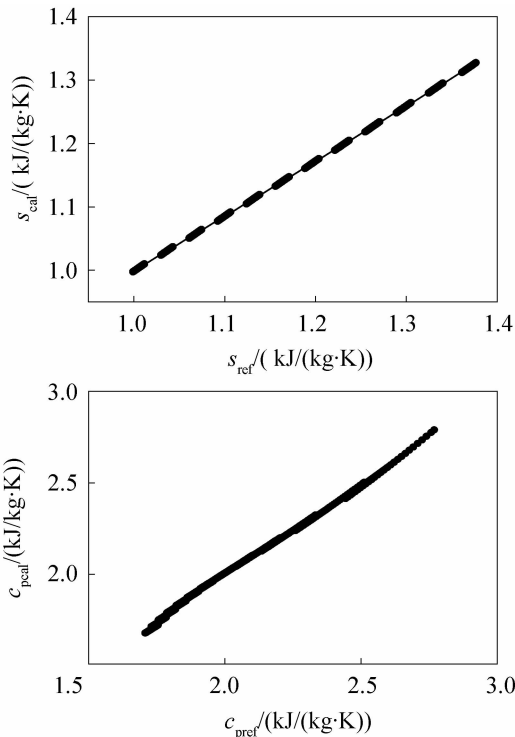
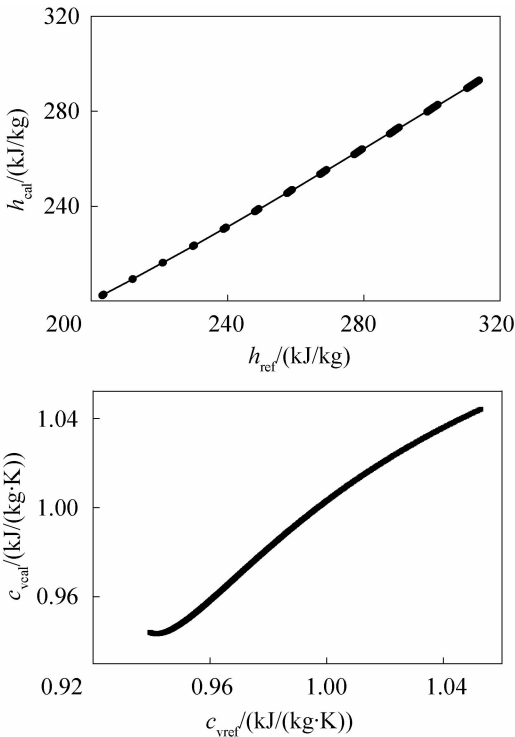


图 4 焓、熵、比热容模型计算值和 REFPROP7 值比较
Fig. 4 Comparisons between calculation models and REFPROP7 for enthalpy, entropy and specific heat capacity

3.2 推导的计算模型精度

采用平均相对误差对和最大相对误差对推导的计算模型和 REFPROP77 计算值进行精度比较。平均相对误差 $\bar{e}$ 和最大相对误差 $\bar{e}_{\max}$ 的计算公式为：

$$\bar{e} = \frac{1}{N} \sum 100 \left| \frac{Y_{\text{cal}} - Y_{\text{ref}}}{Y_{\text{ref}}} \right| \tag{15}$$

$$e_{\max} = \max \left| \frac{Y_{\text{cal}} - Y_{\text{ref}}}{Y_{\text{ref}}} \right| \tag{16}$$

式中： Y_{cal} 为模型计算值， Y_{ref} 为 REFPROP7 计算值， N 为均匀分布在验证区间的数据点的个数。经过推导得到的热力性能参数计算模型的误差列于表 5。由表 5 可见，推导的饱和液体的各计算模型的最大误差不超过 4.464%，平均误差不超过 0.776%。图 4 给出了各计算模型计算值和 REFPROP7 计算值之间的比较。结果表明，所提出的计算模型能够较好的与 REFPROP7 计算值吻合，其误差在工程误差允许范围之内。

表 5 推导的计算模型的误差

Tab. 5 The errors of deduced calculation models		
公式	$\bar{e} / \%$	$e_{\max} / \%$
$h = f(T, v)$	0.01	0.047
$s = f(T, v)$	0.0049	0.021
$c_v = f(T, v)$	0.2	0.824
$c_p = f(T, v)$	0.776	4.464

4 结 论

提出的 HFC-32 制冷剂饱和液体的关联式计算模型和由状态方程推导的饱和计算模型均不存在迭代,且具有较高的精度,适用于制冷循环的计算机仿真。用 REFPROP7 验证饱和液体(275 ~ 335K, 0.862 ~ 4.095MPa)范围内的各计算模型,可得到如下结论:

1) 饱和蒸汽压和液体密度的关联式计算模型的平均误差分别为 0.0031% 和 0.0008%;最大误差不超过 0.0156%;

2) 由状态方程推导得到的焓、熵、比热容的计算模型的平均误差不超过 0.776%,最大误差不超过 4.464%。

参考文献

- [1] 史琳,朱明善.家用/商用空调用 HFC-32 替代 R22 的再分析[J].制冷学报,2010,2(31):1-5. (Shi Lin, Zhu Mingshan. Re-analysis on using HFC-32 to substitute for R22 in household/commercial air-conditioning[J]. Journal of Refrigeration, 2010, 2(31):1-5.)
- [2] M Mohanraj, S Jayaraj, C Muraleedharan. Environment friendly alternatives to halogenated refrigerants-A review [J]. Greenhouse Gas Control, 2009, 3(1): 108-119.
- [3] 洪迎春,谷波,韩华. R410A 制冷剂性能参数的显式快速计算模型 I. 饱和线方程[J]. 上海交通大学学报, 2011,9(45):1374-1378. (Hong Yingchun, Go Bo, Han Hua. Fast Calculation Model of Thermodynamic and Transport Properties of R410a Refrigerant: I. Equation for Saturation Curve [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2011, 9(45):1374-1378.)
- [4] B O Bolaji. Experimental study of R152a and HFC-32 to replace R134a in a domestic refrigerator [J]. Energy, 2010, 35: 3793-3798.
- [5] 段远源,项红卫,史琳,等. HFC-32 的热力学性质[J].

工程热物理学报, 1998, 19(2): 137-140. (Duan Yuanyuan, Xiang Hongwei, Shi Lin, et al. Thermodynamic properties of HFC-32 [J]. Journal of Engineering Thermodynamics, 1998, 19(2): 137-140.)

- [6] Chun-cheng Piao, Masahiro Noguchi. Thermodynamic properties of HFC-32 (difluoromethane) [J]. International Journal of Refrigeration, 2001, 24(6): 519-530.
- [7] 段远源,项红卫,史琳,等. 适用于整个区域的 HFC-32 状态方程[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1998, 38(5): 35-39. (Duan Yuanyuan, Xiang Hongwei, Shi Lin, et al. New equation of state for difluoromethane (HFC-32) over entire region [J]. Journal of Tsinghua University (Natural Science Edition), 1998, 38(5): 35-39.)
- [8] Elaheh K, Goharshadi, Fatemeh Moosavi. Prediction of thermodynamic properties of some hydrofluoroether refrigerants using a new equation of state [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 238(1): 112-119.
- [9] Mark O McLinden, Eric W Lemmon, Richard T Jacobsen. Thermodynamic properties for the alternative refrigerants [J]. International Journal of Refrigeration, 1998, 21(4): 322-338.
- [10] Kuwabara S, Aoyama H, Sato H, et al. Vapor-liquid coexistence curve in the critical region and the critical temperatures and densities of difluoromethane and pentafluoroethane [J]. J Chem Eng Data, 1995, 40(1): 112-116.

作者简介

田镇,女(1989-),硕士研究生,上海交通大学制冷与低温工程研究所, (021) 34202471, E-mail: ttlovesjt@sjtu.edu.cn. 研究方向:制冷剂物性研究、空调系统能耗分析及数字化设计。

About the author

Tian Zhen (1989-), female, Master Candidate, School of Refrigeration & Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, (021) 34202471, E-mail: ttlovesjt@sjtu.edu.cn. Research fields: Refrigerants property research, air conditioning system energy consumption analysis and digital design.