

混合制冷剂饱和液体密度的推算

陈建新, 陈则韶, 胡芑 王跃武

(中国科学技术大学热科学和能源工程系, 230027, 合肥)

摘要: 定义了新的用于推算混合制冷剂饱和液体密度的对比温度和对比密度, 发现混合制冷剂饱和液体密度与其纯组分饱和液体密度的归一化关系有同一化规律. 给出在3种工况下确立混合制冷剂基准密度尺度的方法, 并得到了计算混合制冷剂饱和液体密度的通用方程. 最后比较了10种二元和三元混合工质的方程推算值与文献值. 饱和液体密度的计算结果表明: 方法(1)和方法(2)的偏差在1.5%之内, 方法(3)的偏差在2%之内, 方程计算精度满足工程需要.

关键词: 混合制冷剂; 推算; 对比; 饱和液体密度

中图分类号: TK121 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)05-0534-04

Prediction of Saturated Liquid Density of Refrigerant Mixtures

Chen Jianxin, Chen Zeshao, Hu Peng, Wang Yuewu

(Department of Thermal Science & Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: New corresponding-temperature and corresponding-density were defined for calculating saturated liquid density of refrigerant mixtures. It is found that the relationship between saturated liquid corresponding-density and corresponding-temperature for refrigerant mixtures accorded with that for pure-components. The characteristic densities were calculated with three methods and the generalized equation was achieved to calculate saturated liquid density of refrigerant mixtures. In addition, the calculated values by the equation were compared with the values in literature for five ternary and binary refrigerant mixtures. Their deviations were less than 1.5% for method (1) and method (2), and less than 2% for method (3). The accuracy can meet the requirements of engineering applications.

Keywords: refrigerant mixture; prediction; corresponding state; saturated liquid density

过去10年来, 因氯污染的缘故, 无氯的氢氟烃和烷烃的混合制冷工质被人们所重视. 在分析工质热物性时, 必然会涉及到密度这一决定性参数, 它是计算传热量和分析制冷循环性能的主要参数. 一般情况下, 使用制冷工质的压力、比容、温度(pVT)状态方程来求解气液密度^[1-2]. 但是, 由于组分的各种影响, 要得到混合工质精确的 pVT_x 关系比纯工质的 pVT 关系要困难得多, 由状态方程来求解混合工质的密度也变得更加复杂. 因此, 作者另辟蹊径, 寻求直接推算混合制冷剂的焓、熵、密度等性质的推算法. 本文继续作者之前的推算工作^[3-6], 主要以纯工

质饱和液体密度推算为基础, 将工作扩展到混合制冷剂饱和液体密度的推算.

1 混合制冷剂饱和液体密度的推算

1.1 混合制冷剂的对比密度和对比温度的定义

参照文献[6]中使用的新的对比态法则, 饱和液体密度通用方程中使用新的对比密度和对比温度定义式, 取混合制冷剂饱和液体的对比密度为

$$\Delta \rho'_{r,m} = \frac{\rho'_m - \alpha_{cm}}{\rho_{bm} - \alpha_{cm}} \quad (1)$$

式中: ρ_{cm} 、 ρ'_m 、 ρ'_{lm} 分别为混合制冷剂的临界点密度和对应于温度 T_m 的饱和液体密度、对应于标准大气压泡点的饱和液体密度. 混合制冷剂的对比温度定义为

$$\Delta T_{r,m} = \frac{T_{cm} - T_m}{T_{cm} - T_{bm}} \quad (2)$$

1.2 混合制冷剂与其纯组分的饱和液体对比密度的归一化通用对比关系

在使用了式(1)和式(2)的定义后,混合制冷剂饱和液体对比密度与对比温度的关系基本与其纯组分饱和液体对比密度与对比温度的关系一致(见图1和图2).

图1为多种单组分制冷工质的饱和液体密度的对比态关系,其对比密度 $\Delta \rho'_r$ 和对比温度 ΔT_r 使用式(1)和式(2)相同形式的定义式,可以明显看出其对比态关系是一致的. 同样地,图2列举了10种混合制冷剂与其组成饱和液体的液体密度的对比态关系,表明了多种混合制冷剂饱和液体密度的对比态关系与其相应纯工质的对比态关系的一致性.

基于以上混合制冷剂和纯工质的对比密度与对比温度关系的一致性,混合制冷剂饱和液体对比密度与其纯组分对比密度可用归一化通用对比关系式表示. 利用与制冷纯工质饱和液体对比密度的相同通用算式^[6],由纯工质饱和液体密度的对比态曲线拟合得到混合制冷剂饱和液体对比密度的通用算式为

$$\Delta \rho'_{r,m} = \Delta T_{r,m}^{(0.444+0.017 \ln \Delta T_{r,m})} \quad (3)$$

由式(3)计算的混合制冷剂饱和液体对比密度值与文献值^[7]相当吻合. 图2比较了10种二元、三元混合制冷剂(其中R32/R134a的质量分数为25%/75%,R125/R134a的质量分数为50%/50%),其绝对偏差在1.0%之内.

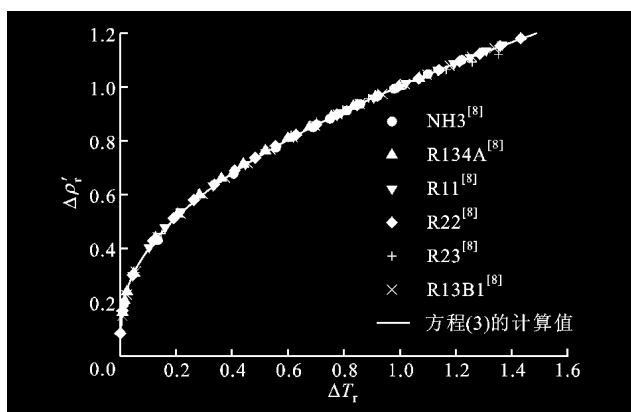


图1 纯工质饱和液体密度对比态关系

1.3 特征密度的确定

在使用式(3)时用到混合制冷剂的2个特征量:

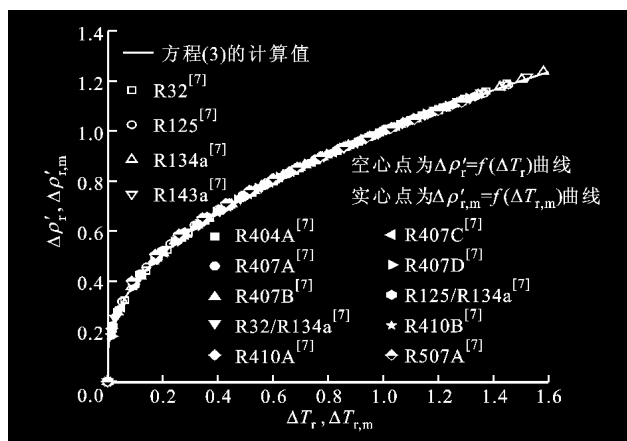


图2 混合工质及其纯工质饱和液体密度对比态关系

对比温度中的特征温差($T_{cm} - T_{bm}$);对比密度中的特征密度差($\rho'_{lm} - \rho_{cm}$). 这2个特征量可以由以下3种方法给出.

方法(1):特征温差和特征点密度由实验值或文献值给出,此时方程(3)可方便地使用在混合工质的热力循环分析中,省去了由混合物状态方程计算数据的复杂过程和查表的麻烦.

方法(2):混合制冷剂临界温度 T_c 由各组分的临界温度 T_{Gi} 按线性叠加原则算出

$$T_{cm} = \sum x_i T_{Gi} \quad (4)$$

式中: x_i 为各组分的摩尔分数. 混合制冷剂的标准泡点温度 T_{bm} 由实验值或文献值给出,则其特征温差为

$$T_{cm} - T_{bm} = \sum x_i T_{Gi} - T_{bm} \quad (5)$$

混合制冷剂的特征密度差可以采用任意2点的密度实验值或文献值,代入式(3)标定给出,即

$$\rho'_{lm} - \rho_{cm} = \frac{\rho'_{m1} - \rho'_{m2}}{\Delta \rho'_{r,m1} - \Delta \rho'_{r,m2}} \quad (6)$$

式中: ρ'_{m1} 和 ρ'_{m2} 在本文中采用对比温度点($T_1/T_c = 0.60$ 、 $T_2/T_c = 0.65$)下的混合制冷剂饱和液体密度, $\Delta \rho'_{r,m1}$ 、 $\Delta \rho'_{r,m2}$ 是由式(3)分别算出的. 该方法只需测定在较低压力和靠近室温下一些易于测定的混合制冷剂饱和液体密度值,就可较准确地推算其他温度点的混合制冷剂饱和液体密度值.

方法(3):混合制冷剂临界温度仍按式(4)算出,混合制冷剂标准泡点温度也由各纯组分的标准泡点温度 $T_{b,i}$ 线性叠加而得,于是混合制冷剂的特征热物性温度用下式确定

$$T_{cm} - T_{bm} = \sum x_i (T_{Gi} - T_{b,i}) \quad (7)$$

混合制冷剂的临界密度由各纯组分临界密度采用线性叠加方法算出,混合制冷剂的特征密度差,改由混

合制冷剂中各纯组分特征参数采用线性叠加方法算出,即

$$\rho_{\text{cm}} = \sum (w_i \rho_{\text{C},i}) \quad (8)$$

$$\rho'_{\text{bm}} - \rho_{\text{cm}} = \sum w_i (\rho'_{\text{b},i} - \rho_{\text{C},i}) \quad (9)$$

式中: w_i 是各组分液相质量分数, $\Delta\rho_{\text{C},i}$ 和 $\rho'_{\text{b},i}$ 分别是各纯组分的临界密度和标准饱和液体密度.混合制冷剂的组分及质量分数见表1.由上述3种方法确定的5种混合制冷剂的2个特征参数见表2.

表1 二元、三元混合制冷剂的组分及质量分数

名称	组分	质量分数/%
R404A	R125/R143a/R134a	44/52/4
R407A	R32/R125/R134a	20/40/40
R407B	R32/R125/R134a	10/70/20
R407C	R32/R125/R134a	23/25/52
R407D	R32/R125/R134a	15/15/70
R410A	R32/R125	50/50
R410B	R32/R125	45/55
R507A	R125/R143a	50/50
R125/R134a		50/50
R32/R134a		25/75

1.4 混合制冷剂饱和液体密度的通用方程式

给出特征参数后,就可以使用下式计算混合制冷剂的饱和液体对比密度

$$\rho'_{\text{m}} = \rho_{\text{C}} + (\rho'_{\text{bm}} - \rho_{\text{C}}) \Delta\rho'_{\text{r,m}} \quad (10)$$

式中: $\Delta\rho'_{\text{r,m}}$ 通过式(3)求出.

2 推算结果比较分析

计算比较了一些三元混合制冷剂和二元混合制冷剂,其组分及质量分数见表1,温度的计算范围为传统对比温度($T_{\text{r}} = T/T_{\text{C}}$)0.5~1.0.

混合制冷剂饱和液体密度的计算偏差分别见图3~图5和表3,其中 $\rho'_{\text{m,cal}}$ 和 $\rho'_{\text{m,REF}}$ 分别是混合物饱

和液体密度的计算值和文献值^[7].

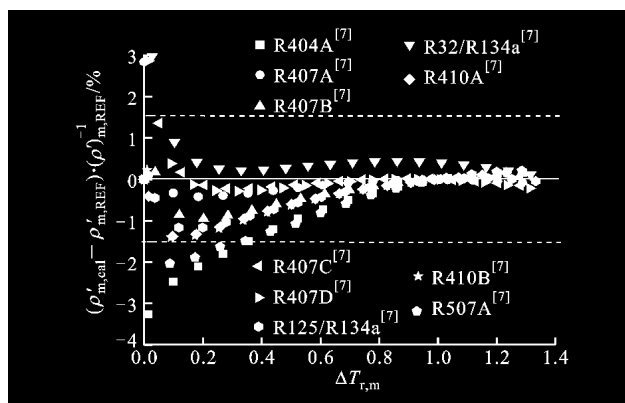


图3 方法(1)中饱和液体密度的计算偏差

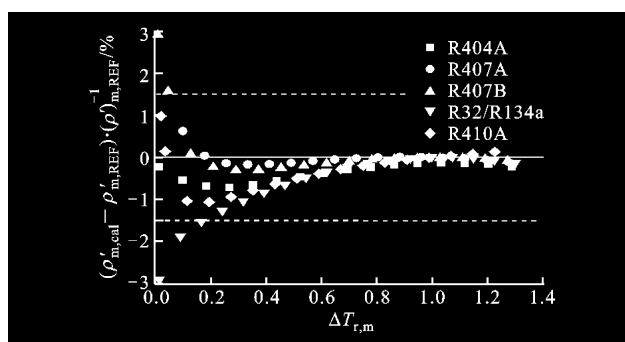


图4 方法(2)中饱和液体密度的计算偏差

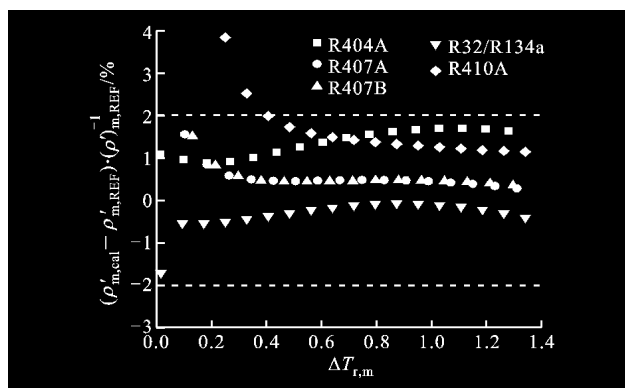


图5 方法(3)中饱和液体密度的计算偏差

表2 5种混合制冷剂的特征参数

混合 制冷剂	T_{C}/K		$(T_{\text{C}} - T_{\text{bm}})/\text{K}$			$(\rho'_{\text{bm}} - \rho_{\text{C}})/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$			$\rho_{\text{C}}/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$		
	方法(1)	方法(2)	方法(1)	方法(2)	方法(3)	方法(1)	方法(2)	方法(3)	方法(1)	方法(2)	方法(3)
R404A	344.8	344.7	117.8	117.7	118.3	842.1	814.6	831.6	463.5	491.1	496.1
R407A	355.7	355.8	127.5	127.6	124.2	901.2	897.4	882.0	502.5	506.3	516.8
R407B	347.6	348.8	121.0	122.2	120.0	931.7	916.1	913.8	525.4	540.7	542.4
R32/R134a	366.8	365.1	133.9	132.2	128.2	868.5	879.1	845.8	480.5	470.0	490.0
R410A	345.1	347.6	123.4	126.0	125.1	877.5	872.9	867.3	472.0	476.6	496.0

注:方法(1)的数值采用文献[7-8]的值;方法(2)的取点为 $T_1/T_{\text{C}}=0.6$, $T_2/T_{\text{C}}=0.65$;方法(3)是利用线性组合得出的.

表3 5种工质饱和和气液密度的计算偏差

混合 制冷剂	温度/K	$\bar{\delta}/\%$			$ \bar{\delta} /\%$		
		方法(1)	方法(2)	方法(3)	方法(1)	方法(2)	方法(3)
R404A	193.15~343.15	-0.86	-0.36	1.36	0.91	0.36	1.36
R407A	193.15~353.15	0.03	-0.02	0.54	0.30	0.10	0.54
R407B	193.15~343.15	-0.30	0.16	0.55	0.34	0.37	0.55
R32/R134a	193.15~363.15	0.48	-0.64	-0.35	0.48	0.64	0.35
R410A	193.15~343.15	-0.45	-0.27	1.64	0.48	0.44	1.64
平均值		-0.20	-0.23	0.71	0.50	0.39	0.87

注: $\bar{\delta}$ 为平均偏差, $\bar{\delta} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\rho_{m,cal} - \rho_{m,REF}}{\rho_{m,REF}} \right]$, $|\bar{\delta}|$ 为平均绝对偏差, $|\bar{\delta}| = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_{m,cal} - \rho_{m,REF}}{\rho_{m,REF}} \right|$.

在方法(1)和方法(2)中,由方程(10)计算得到的混合制冷剂饱和和液体密度值与文献值相当吻合,绝大部分偏差在 $\pm 1.5\%$ 之内,方法(1)和方法(2)的平均绝对偏差分别为 0.50% 和 0.39% .在方法(3)中,整个密度值的求解过程,包括2个特征参数的确定,都没使用混合制冷剂的密度值数据,因此方法(3)可应用于没有任何密度值数据的混合制冷剂的密度值推算.当然,由于混合制冷剂的密度值不具有线性叠加的性质,它的偏差就会大于方法(1)和方法(2).方法(3)的饱和液体密度计算偏差在 $\pm 2\%$ 之内,平均绝对偏差为 0.87% .

3 结 论

本文通过建立新的对比温度 and 对比密度,发现了混合制冷剂的饱和液体对比密度与对比温度的关系基本与其纯组分饱和液体对比密度与对比温度的关系一致,并给出了混合制冷剂饱和和液体对比密度的对应态方程(3).

利用文献值比较了确定混合制冷剂饱和和液体密度对应态方程中通用的特征温差($T_{cm} - T_{lm}$)和特征密度差($\rho'_{lm} - \rho_{cm}$)的3种方法.结果表明:方法(1)和方法(2)的平均偏差都在 1.0% 以内,表明仅利用几个比较容易测试的数据,就已可利用方程(3)精确地计算出混合制冷剂饱和和液体的密度;方法(3)中平均偏差和平均绝对偏差分别为 0.71% 和 0.87% ,表明依据纯工质的数据和方程(3),计算出的混合制冷剂饱和和液体的密度值精度也在 1.0% 之内,满足工程应用需要.

参考文献:

- [1] 段远源,徐建锋.适用于整个区域的HFC-227ea状态方程[J].工程热物理学报,2003,24(1):22-24.
Duan Yuanyuan, Xu Jianfeng. A new equation of state for HFC-227ea over entire region[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(1): 22-24.

- [2] Wang Hui Tung, Tsai Jung Chin, Chen Yan Ping. A cubic equation of state for vapor-liquid equilibrium calculations of nonpolar and polar fluids[J]. Fluid Phase Equilib, 1997, 138(1/2): 43-59.
- [3] 陈则韶,胡芑,陈建新,等.可推算非共沸多元混合物临界区饱和蒸气压的新方程[J].工程热物理学报,2006,27(3):388-390.
Chen Zeshao, Hu Peng, Chen Jianxin, et al. Predication of saturated vapor pressure of non-azeotropic mixtures up to the critical region[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2006, 27(3): 388-390
- [4] 陈则韶,陈建新,胡芑.多元混合工质泡点和露点的推算研究[J].工程热物理学报,2006,27(增刊1):41-44.
Chen Zeshao, Chen Jianxin, Hu Peng. The calculation of bubble-point and dew-point for multivariant mixtures [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2006, 27(Suppl. 1): 41-44.
- [5] 陈建新,陈则韶,胡芑.混合工质蒸发潜热的推算[J].工程热物理学报,2007,28(3):379-381.
Chen Jianxin, Chen Zeshao, Hu Peng. Prediction of the latent heat of refrigerant mixtures[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, 28(3): 379-381.
- [6] 陈则韶,程文龙,胡芑.饱和液体密度的推算法和通用算式[J].工程热物理学报,2001,22(增刊):9-12.
Chen Zeshao, Cheng Wenlong, Hu Peng. A generalized prediction equation for saturated liquid density [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2001, 22(suppl): 9-12.
- [7] Tillner-Roth R, Li Jin, Yokozeki A, et al. Thermodynamic properties of pure and blended hydrofluorocarbon (HFC) refrigerants[M]. Tokyo: Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 1998: 135-810.
- [8] Japanese Association of Refrigeration. JAR Handbook Fundament[M]. 5th ed. Tokyo: Japanese Association of Refrigeration, 1993: 170-211.

(编辑 王焕雪)