

# R290/R744 新型低温混合工质物性分析

徐士鸣<sup>1</sup>, 张丽<sup>\*1,2</sup>, 高红岩<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学 能源与动力学院, 辽宁 大连 116024;

2. 大连海洋大学 机械与动力工程学院, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 采用  $pT$  状态方程并结合 van der Waals 混合规则, 对 R290/R744 混合物的热物性参数进行了理论研究, 计算中采用了 Kay 规则计算的虚拟临界参数来代替混合物的真实临界参数, 计算得到了 R290/R744 混合物饱和气体比容、饱和液体密度、比焓和比熵等物性参数, 并对计算数据进行了精度分析. 计算结果为 R290/R744 混合物的应用打下了基础.

**关键词:** R290/R744 混合物;  $pT$  状态方程; 物性; 自复叠

**中图分类号:** TB612 **文献标志码:** A

## 0 引言

自从 1974 年氯氟烃制冷剂(CFCs)对大气臭氧层破坏问题被提出以来<sup>[1]</sup>, 寻找新的替代工质成为制冷业的重要任务之一. 环保型非共沸混合工质以其在相变时具有温度滑移, 且能与实际冷、热源变温特性相匹配而实现节能的特点受到人们的重视. 应用于  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下蒸发温度的自复叠制冷系统, 通常使用臭氧消耗指数(ODP)不为 0 的 HCFCs 工质, 或全球变暖指数(GWP)较高的 HFCs 工质. 而丙烷/二氧化碳(R290/R744)混合物是一种很有潜力的用于自复叠制冷循环的环保工质. 宋世亮<sup>[2]</sup>、孙爱国<sup>[3]</sup>利用 RKS 方程探讨了 R744 和烷烃类制冷剂混合物的热物性; Kim 等<sup>[4]</sup>对用于自复叠系统的两对混合制冷剂 R290/R744 与 R134a/R744 进行了理论和实验研究; 彭勃等<sup>[5]</sup>用 PR 方程、PLK 方程等对 R290/R744 混合自然工质的热力性质进行了计算, 并分析比较

了各种计算方法和计算结果的准确性与可靠性, 但采用的经验方程较多, 物性参数的计算比较麻烦; 文献[6-8]对 R290/R744 混合物应用于自复叠制冷循环进行了理论建模, 分析了各种影响因素对循环性能的影响, 但均未对该混合物的物性本身进行研究. 目前所公开的有关该混合工质物性的理论数据很少, 实验数据更是几乎没有, 给采用该混合工质在自复叠制冷循环中的应用研究带来不便, 本文采用  $pT$  状态方程(EOS 法)并结合 van der Waals 混合规则<sup>[9]</sup>对 R290/R744 混合物的物性进行研究.

## 1 R290/R744 混合物物性计算

### 1.1 纯物质基本物性

表 1 列出了丙烷(R290)、二氧化碳(R744)两种物质的基本物性参数.

表 1 R290、R744 基本物性参数

Tab. 1 Fundamental properties of R290 and R744

物质	$M_r$	$T_c/\text{K}$	$p_c/\text{MPa}$	$v_c/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$Z_c$	$\omega$	$\xi_c$	$F$
R290	44.097	369.8	4.246	203	0.281	0.152	0.317 848	0.644 668
R744	44.010	304.2	7.376	94	0.274	0.225	0.312 825	0.732 141

收稿日期: 2012-09-10; 修回日期: 2013-07-12.

基金项目: 中国科学院低温工程重点实验室开放基金资助项目(CRYO201127).

作者简介: 徐士鸣(1957-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: xsming@dlut.edu.cn; 张丽\*(1977-), 女, 博士生, 副教授, E-mail: zhangli@dlo.u.edu.cn.

## 1.2 $pT$ 状态方程

于1982年提出的  $pT$  状态方程<sup>[10]</sup>,形式简单、参数少、使用方便,用于计算  $\text{CO}_2$  与烃类混合物热物性可以得到比较准确的结果<sup>[11]</sup>.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + c(v-b)} \quad (1)$$

$$a(T) = a_c a(T_r) \quad (2)$$

$$a_c = \Omega_a R^2 T_c^2 / p_c \quad (3)$$

$$b = \Omega_b RT_c / p_c \quad (4)$$

$$c = \Omega_c RT_c / p_c \quad (5)$$

$$a(T_r) = [1 + F(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (6)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\xi_c \quad (7)$$

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\xi_c)\Omega_b^2 + 3\xi_c^2\Omega_b - \xi_c^3 = 0 \quad (8)$$

$$\Omega_a = 3\xi_c^2 + 3(1 - 2\xi_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\Omega_c \quad (9)$$

式中: $R$ 为气体常数, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ;  $p$ 为压力, $\text{Pa}$ ;  $v$ 为比容, $\text{m}^3/\text{kg}$ ;  $T$ 为温度, $\text{K}$ ;  $T_c$ 为临界温度, $\text{K}$ ;  $p_c$ 为临界压力, $\text{Pa}$ ;  $T_r$ 为对比温度;  $\Omega_b$ 为方程(8)的最小正根;  $F$ 和  $\xi_c$ 为偏心因子  $\omega$ 的函数(丙烷和二氧化碳的  $F$ 值和  $\xi_c$ 值列于表1中).

$$F = 0.452\,413 + 1.309\,82\omega - 0.295\,937\omega^2 \quad (10)$$

$$\xi_c = 0.329\,032 - 0.076\,799\omega + 0.021\,194\,7\omega^2 \quad (11)$$

## 1.3 混合规则

1.3.1 van der Waals 混合规则 van der Waals 混合规则是广泛用于计算混合制冷剂性质的混合规则之一.

$$p = \frac{R_m T}{v - b_m} - \frac{a_m}{v(v + b_m) + c_m(v - b_m)} \quad (12)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (13)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_{ii} a_{jj})^{0.5} \quad (14)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (15)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \quad (16)$$

$$c_m = \sum_i x_i c_i \quad (17)$$

式中:下标  $m$ 代表混合物;  $a_{ii}$ 为  $i$ 组分参数  $a$ 值;  $a_{jj}$ 为  $j$ 组分参数  $a$ 值;  $b_{ii}$ 为  $i$ 组分参数  $b$ 值;  $b_{jj}$ 为  $j$ 组分参数  $b$ 值;  $c_i$ 为各组分参数  $c$ 值;  $k_{ij}$ 为  $a_m$ 的二元交互作用系数,取  $k_{ij} = 0.131$ <sup>[11]</sup>.

1.3.2 Kay 规则 在计算混合制冷剂热物性时,涉及混合物临界参数,由于真实临界参数的确定非常复杂,一般用虚拟临界参数代替真实临界参数. Kay 规则指出,混合物的虚拟临界参数等于各组分的临界参数与摩尔分数乘积之和,即

$$T_{cm} = \sum_i y_i T_{ci}; p_{cm} = \sum_i y_i p_{ci}; \omega = \sum_i y_i \omega_i \quad (18)$$

据文献[12]报道,使用 Kay 规则确定的混合物虚拟临界参数与其他复杂规则所得到的数据相比,相对偏差不超过2%.

## 1.4 混合物的比焓与比熵

1.4.1 纯物质的比焓与比熵 纯物质的比焓与比熵可以用余函数法联合  $pT$  状态方程计算.

(1) 余自由能

$$A_r = A_0 - A = RT \ln(v - b) + RT \ln \frac{1}{v_0} - a \frac{1}{2\sqrt{bc + \left(\frac{b+c}{2}\right)^2}} \times \ln \frac{v + \frac{b+c}{2} - \sqrt{bc + \left(\frac{b+c}{2}\right)^2}}{v + \frac{b+c}{2} + \sqrt{bc + \left(\frac{b+c}{2}\right)^2}} \quad (19)$$

其中  $A_r$ 为余自由能;  $A_0$ 为理想流体的自由能;  $A$ 为实际流体的自由能;  $v_0$ 为理想流体比容.

(2) 余熵

$$s_r = s_0 - s = -R \ln(v - b) + a_c \left( \frac{F^2}{T_c} - \frac{F^2}{T_c^{0.5} T^{0.5}} - \frac{F}{T_c^{0.5} T^{0.5}} \right) \frac{1}{2\sqrt{bc + \left(\frac{b+c}{2}\right)^2}} \times \ln \frac{v + \frac{b+c}{2} - \sqrt{bc + \left(\frac{b+c}{2}\right)^2}}{v + \frac{b+c}{2} + \sqrt{bc + \left(\frac{b+c}{2}\right)^2}} + R \ln v_0 \quad (20)$$

其中  $s_r$ 为余熵;  $s_0$ 为理想流体比熵;  $s$ 为实际流体比熵.

(3) 余焓

$$h_r = h_0 - h = A_r + T s_r + (p_0 v_0 - pv) \quad (21)$$

其中  $h_r$ 为余焓;  $h_0$ 为理想流体比焓;  $h$ 为实际流体

比焓.

1.4.2 混合物的比焓与比熵 根据混合规则,混合物的比焓与比熵为

$$h_m = h_{0m} - h_{rm} \quad (22)$$

$$s_m = s_{0m} - s_{rm}$$

$$h_{0m} = y_1 h_{01} + y_2 h_{02} \quad (23)$$

$$s_{0m} = y_1 s_{01} + y_2 s_{02}$$

其中下标 1、2 分别表示丙烷、二氧化碳两种组分.

用  $pT$  状态方程推导混合物的余自由能与余熵、余焓.

(1) 混合物余自由能

$$A_{rm} = R_m T \ln(v - b_m) - a_m \frac{1}{2d} \ln \frac{Q - d}{Q + d} + R_m T \ln \frac{1}{v_0} \quad (24)$$

(2) 混合物余熵

$$s_{rm} = -R_m \ln(v - b_m) + x_1^2 a_{c1} \left( \frac{F_1^2}{T_{c1}} - \frac{F_1^2}{T_{c1}^{0.5} T^{0.5}} - \frac{F_1}{T_{c1}^{0.5} T^{0.5}} \right) + x_2^2 a_{c2} \left( \frac{F_2^2}{T_{c2}} - \frac{F_2^2}{T_{c2}^{0.5} T^{0.5}} - \frac{F_2}{T_{c2}^{0.5} T^{0.5}} \right) - 0.869 x_1 x_2 \left( \frac{F_1 a_2^{0.5} a_{c1}^{0.5}}{T_{c1}^{0.5} T^{0.5}} + \frac{F_2 a_1^{0.5} a_{c2}^{0.5}}{T_{c2}^{0.5} T^{0.5}} \right) \frac{1}{2d} \ln \frac{Q - d}{Q + d} + R_m \ln v_0 \quad (25)$$

$$Q = \left( v + \frac{b_m + c_m}{2} \right), d = \sqrt{b_m c_m + \left( \frac{b_m + c_m}{2} \right)^2} \quad (26)$$

(3) 混合物余焓

$$h_{rm} = A_{rm} + T s_{rm} + (p_0 v_0 - p v) \quad (27)$$

## 2 计算结果及分析

根据以上给出的纯物质与混合物热物性计算式,编制计算机程序进行计算,由于缺乏实验数据,将计算结果与美国国家标准与技术研究院(NIST)研制的 REFPROP 8.0<sup>[13]</sup> 软件模拟结果进行比较分析,如图 1~3 所示.

图 1 是计算得到的 R290 和 R744 分别在 0.2 : 0.8、0.5 : 0.5、0.8 : 0.2 三种不同组分配比条件下,混合物饱和液体密度和饱和气体比容与 NIST REFPROP 8.0 给出的结果相比较所得出的相对误差  $E$ . 由图可见,其最大相对误差为

1.322%, 平均相对误差为 0.434%.

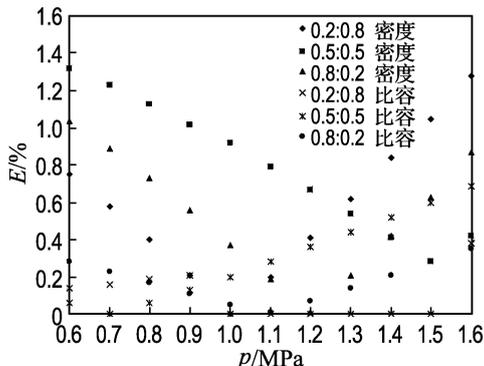


图 1 R290/R744 密度和比容计算相对误差

Fig. 1 Relative deviation of density and specific volume of R290/R744 mixture

图 2 和 3 分别是 3 种不同组分配比下,混合物饱和气体和饱和液体的比焓与比熵计算值. 图中的虚线是 NIST REFPROP 8.0 给出的文献值. 从图中可见,计算值与文献给出的数据相比较,饱和气体比焓与比熵值变化曲线与文献值基本重合,最大相对误差为 0.30%, 最小相对误差为 0.05%. 饱和液体比焓与比熵值计算得到的结果相对误差稍大,最大相对误差为 6.2%, 最小相对误差为 2.6%. 从图 2 和 3 可以看到随着压力(温度)升高,计算得到的饱和液体比焓和比熵与文献值之间的绝对误差在逐渐变大,但是由于混合物的比焓和比熵数值也在增大,导致两者之间的相对误差反而变小.

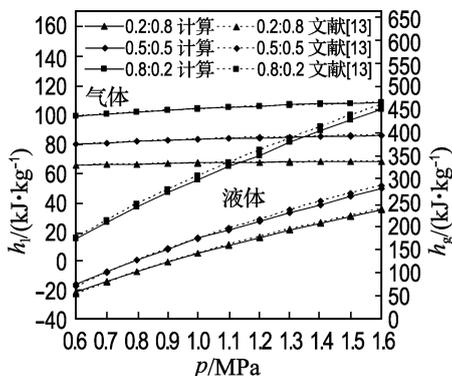


图 2 R290/R744 比焓计算结果及比较

Fig. 2 Calculated data and comparison of specific enthalpy of R290/R744 mixture

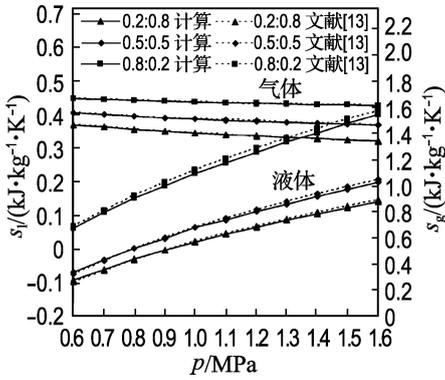


图 3 R290/R744 比熵计算结果及比较

Fig. 3 Calculated data and comparison of specific entropy of R290/R744 mixture

在工程应用中有实用意义的是两状态点间的焓差和熵差. 因此, 在计算中必须选定混合物的比焓和比熵的计算基准. 本文采用 ASHRAE 计算基准, 即在  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  情况下, 饱和液体的比焓值为  $0\text{ kJ/kg}$ 、比熵值为  $0\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ <sup>[14]</sup>.

### 3 结 语

采用  $pT$  状态方程并结合 van der Waals 混合规则, 给出了 R290/R744 混合物的物性计算式, 通过计算机编程计算得到的结果与文献给出的相应数据相比较, 得出本文给出的 R290/R744 混合物物性计算式有较高的计算精度, 可为下一步研究采用此混合工质的自复叠制冷循环特性研究奠定基础.

### 参 考 文 献:

[1] Molina M J, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone [J]. *Nature*, 1974, **249**(5460):810-812.

[2] 宋世亮. 天然工质应用于自行复叠制冷系统的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.

SONG Shi-liang. Study on an auto-cascade refrigerating system with natural refrigerant mixtures [D]. Hangzhou: Zhejiang University,

2005. (in Chinese)

[3] 孙爱国. 天然工质自行复叠制冷循环研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.

SUN Ai-guo. Study on an auto-cascade refrigerating cycle with natural refrigerant mixtures [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004. (in Chinese)

[4] Kim S G, Kim M S. Experiment and simulation on the performance of an auto-cascade refrigeration system using carbon dioxide as a refrigerant [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2002, **25**(8):1093-1101.

[5] 彭 勃, 徐士鸣, 张 丽. R744/R290 混合工质热力性质计算[J]. 低温与特气, 2007, **25**(6):10-14, 23.

PENG Bo, XU Shi-ming, ZHANG Li. Thermodynamic property calculation of R744/R290 binary mixture [J]. *Low Temperature and Specialty Gases*, 2007, **25**(6):10-14, 23. (in Chinese)

[6] 颜 俊, 宴 刚, 钱 伟, 等. 采用天然混合制冷剂  $\text{CO}_2/\text{R600a}$  和  $\text{CO}_2/\text{R290}$  的自复叠制冷循环性能研究[C] // 中国制冷学会 2007 学术年会论文集. 杭州: 中国制冷学会, 2007:531-535

YAN Jun, YAN Gang, QIAN Wei, *et al.* Performance study on auto-cascade refrigerating cycle using  $\text{CO}_2$  as mixture refrigerant [C] // *Proceedings of China Refrigeration Association Annual Conference 2007*. Hangzhou: China Refrigeration Association, 2007: 531-535. (in Chinese)

[7] 彭 勃, 徐士鸣, 张 丽. 采用 R744/R290 的自复叠制冷系统热力性质分析[J]. 低温与特气, 2008, **26**(1):25-29.

PENG Bo, XU Shi-ming, ZHANG Li. Thermodynamic property analysis of an auto-cascade refrigeration system using R744/R290 binary mixture [J]. *Low Temperature and Specialty Gases*, 2008, **26**(1):25-29. (in Chinese)

- [8] 徐士鸣, 彭 勃. 采用混合自然工质的自复叠制冷系统热力性质分析[J]. 热科学与技术, 2007, 6(4):289-293.
- XU Shi-ming, PENG Bo. Thermodynamic property analysis of auto-cascade refrigeration system using natural binary mixture [J]. **Journal of Thermal Science and Technology**, 2007, 6(4):289-293. (in Chinese)
- [9] 童景山. 化工热力学[M]. 北京:清华大学出版社, 1994.
- TONG Jing-shan. **Chemical Engineering Thermodynamics** [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1994. (in Chinese)
- [10] Patel N C, Teja A S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures [J]. **Chemical Engineering Science**, 1982, 37(3):463-473.
- [11] 朱自强, 姚善泾, 金彰礼. 流体相平衡原理及其应用[M]. 杭州:浙江大学出版社, 1990.
- ZHU Zi-qiang, YAO Shan-jing, JIN Zhang-li. **The Principle and Application of Fluid Phase Equilibria** [M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1990. (in Chinese)
- [12] 郑丹星. 流体与过程热力学[M]. 2版. 北京:化学工业出版社, 2010.
- ZHENG Dan-xing. **Fluid and Process Thermodynamics** [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. (in Chinese)
- [13] Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O. NIST Standard Reference Database 23: NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties — REFPROP, Version 8. 0 [S]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2010.
- [14] American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc. **2009 ASHRAE Handbook-Fundamentals** [M]. SI ed. Atlanta: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., 2009.

## Study of properties of new type refrigerant R290/R744 mixture

XU Shi-ming<sup>1</sup>, ZHANG Li<sup>\*1,2</sup>, GAO Hong-yan<sup>2</sup>

( 1. School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Mechanical and Power Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China )

**Abstract:** The  $pT$  equation of state and van der Waals mixing rule are applied to theoretical analysis of the properties of R290/R744 mixture. The actual critical parameters are replaced by the virtual critical parameters calculated by Kay rule. The properties of R290/R744 mixture, such as specific volume of saturated gas, density of saturated liquid, specific enthalpy and specific entropy are calculated. The precision of all data is analyzed. The results of this research can lay a foundation for the application of R290/R744 mixture.

**Key words:** R290/R744 mixture;  $pT$  equation of state; properties; auto-cascade