

科技
综述

不饱和氟化烯烃及其混合制冷剂应用研究的最近进展与成果

中国建筑科学研究院 汪训昌[☆]

摘要 制冷剂的替代是当今国内外制冷空调界关注的热点问题。一年多来,国外在不饱和氟化烯烃(HFO)及其混合制冷剂的应用开发上获得了可喜成果。为使我国更多业内人士及时了解相关进展与成果,以笔记摘录的形式介绍了国外在 HFO 及其混合制冷剂的状态方程、特性参数、传输特性、系统性能等方面的研究成果以及一些产品研发成果。

关键词 不饱和氟化烯烃 热力学状态方程 传输特性参数 性能系数 容积制冷量 理论模拟 直接充注试验

Recent progress and achievement in applied research of HFO and its mixtures

By Wang Xunchang[★]

Abstract Substitution of the refrigerants is a major concern to the refrigeration and air conditioning industry at home and abroad today. Considerable achievements were obtained in applied development of the HFO and its mixtures abroad in the past year. Presents the research results of the HFO and its mixtures in aspects of the state equations, performance parameters, transport properties, system performance and product development in the form of note extracts, to help people of the industry better and timely understand the latest advancement.

Keywords unsaturated fluorinated olefin, thermodynamic state equation, transport property parameter, coefficient of performance, volumetric cooling capacity, theoretical simulation, drop-in test

★ China Academy of Building Research, Beijing, China

①

0 引言

不饱和烯烃的开发应用研究包括了两个不同而又相互衔接、相互依存和互为促进的阶段,前一阶段为氟化工产品的研发与生产,后一阶段为此类氟化工产品在不同领域与不同行业的应用性开发。作为制冷空调行业,我们关心的当然是不饱和烯烃在本行业中的应用前景与应用开发进展。笔者曾在 2010 年先后撰写了两篇文章:《低 GWP 不饱和氟化烯烃替代 HFC 的前景预测》^[1] 和《HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E)热物性参数测试结果综述》^[2],概括总结了 2007—2009 年国际氟化学、热物理研究单位、大学、生产单位的研究成果与进展。自国际上确认 HFO-1234yf 作为汽车空调行业中替代 R134a 的有效制冷剂以来,无论是氟化工行业还是制冷空调行业,都把开发带有双键碳原子的不饱和氟化烯烃,把筛选大气寿命短、ODP=0、

GWP 值极小、有良好热物性和能安全使用的制冷剂作为共同的研发目标。应用对象不再仅局限于汽车空调产品,已扩大到固定的制冷、空调与热泵领域。从 2011 年 8 月下旬在捷克共和国布拉格举行的第 23 届 IIR 国际制冷大会上所发表的有关不饱和氟化烯烃(HFO)及其混合制冷剂的论文可看出,自笔者发表了文献[1-2]之后,经短短一年多时间,在不饱和氟化烯烃及其混合制冷剂的应用开发上又获得了可喜成果,使 HFO 及其混合制冷剂替代高 GWP 值的 HFC 制冷剂的实际应用前进了一大步。故笔者觉得有必要向国内同行介绍国外的研究成果与技术进步,让国内同行及时、全面了

①☆ 汪训昌,男,1936 年 3 月生,研究生,研究员
100013 北京市北三环东路 30 号
(010) 64518055
E-mail: xunchangwang@263.net.cn
收稿日期:2012-02-01

解国外的技术发展动向与路线。

1 进展概况

虽然目前就不饱和氟化烯烃的产品研发、生产与筛选来讲,人们已不再仅局限于带有双键碳原子的不饱和氟化烯烃的同分异构体,已把思路扩大到考虑带有三键碳原子的不饱和氟化烯烃,有的制造厂商甚至扩大到从不饱和氢氯氟烯烃(hydrochlorofluoro-alkenes,即 hydrochlorofluoro-olefins——HCFO)中探索适用的制冷剂^[3]。但是本文的主题还只是从制冷空调行业的角度,对已经研发、生产并被公认的 HFO-1234yf 和 HFO-1234ze(E)及其混合制冷剂的应用研究作详细介绍。

为了将 HFO-1234yf 和 HFO-1234ze(E)制冷剂应用于固定的制冷、空调与热泵系统,首先必须确定与建立纯 HFO-1234yf 和 HFO-1234ze(E)制冷剂的热力学状态方程与传输特性参数关系。一年多来,各研究单位通过试验测定,累积了相当数量的、可靠的与可比较的数据,给确定与建立准确、可靠、适用的热力学状态方程和传输特性参数关系奠定了基础,从而为后续相应的、不同的固定制冷、空调与热泵产品的开发准备了必要的基础数据。

对纯 HFO-1234yf 和 HFO-1234ze(E)制冷剂的试验测定证明,虽然它们具有极短的大气寿命, $ODP=0$, GWP 值极小,但却有轻微的可燃性,汽化潜热低,蒸发压力也稍低,若直接应用于固定的制冷、空调与热泵系统,其系统性能系数 COP 与容积制冷能力 VCC 均会低于目前在用的 R22, R134a, R410A 及 R404A 制冷剂。回顾历史,在上世纪 90 年代中期,发达国家在寻找 R22 的替代制冷剂时首先瞄准了 R32,先后提出了许多以 R32 为主的众多的 HFC 混合制冷剂的替代方案。因为 R32 有很高的汽化潜热与良好的传输特性,故拥有较高的理论 COP 和 VCC 值(当时未考虑它的 GWP 值),但又由于 R32 运行压力高、排气温度高并有轻微可燃性,因此这些 HFC 混合制冷剂替代方案不得不采取了折中的 HFC 的二元、三元混合工质的技术路线。最后,为了能实现对 R22 的直接充注(drop-in)替代,在 1997 年前后,首先锁定、选择了采用 R407C 替代 R22。虽然 R410A 的 ASHRAE 认定略早于 R407C,但由于 R410A 排气压力高,必须重新设计原有系统而被压制下来。

但经过后来的 5~6 年产品与系统的实践,大量数据证明在原来按 R22 设计的空调制冷系统中采用 R407C 置换后,不但出现 6~7℃ 的滑移温度,而且在制冷能力和制冷效率上都有 5%~8% 的降低。因此,在 21 世纪初,美国、日本和欧洲的各大空调制造商又不得不针对 R410A 的热力学特性与传输特性重新优化设计各自的空调产品。这里需要注意与思考的问题是,当时发达国家的几家空调垄断企业,虽都已十分了解 R32 的优势与缺陷,并申报了不少专利,但为什么始终没有推出单纯使用 R32 工质的空调与制冷产品呢?

当今业内都已认识到不但要保护臭氧层,而且更需要减缓全球气候变暖,并且在过去的 20 年中采用高 GWP 值的 HFC 替代 CFC 和 HCFC 是一种政策上的失误,犯了技术路线的错误,从而准备从国际立法上修正《蒙特利尔议定书》。在技术上,目前一些氟化工产品制造商已从饱和氟化烯烃中寻找与筛选出了适合于作制冷剂的低 GWP 值的 HFO 产品,其中 HFO-1234yf 和 HFO-1234ze(E)虽已被公认为可应用于固定的制冷、空调与热泵系统,但其单一成分制冷剂的热力学特性与传输特性并不理想。因此仍沿用了过去的折中路线,试图在 GWP 值极低的 HFO 与热力学特性良好的 HFC 之间取长补短,配制热力学特性与传输特性均较好的混合工质,即在某种 HFO 工质中加入少量热力学特性与传输特性优良而 GWP 值不太高的 R32。

一年多来,国外对于 HFO 及其混合制冷剂的应用研究,概括地说取得了以下几方面进展:

1) 在大量热物性测试基础上,总结归纳了准确、可靠的纯 HFO-1234yf 与纯 HFO-1234ze(E)制冷剂的热力学特性参数和状态方程,为进一步研究其混合工质的状态方程与系统循环性能奠定了理论基础。

2) 采用试验测试方法研究了 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E)和 R32 的各种质量分数比组成的混合制冷剂的热力学特性参数(温度 T , 密度 ρ , 压力 p , 组分 x)关系,并总结归纳出其混合物的热力学参数与组分的关系,为进一步研究混合工质的系统循环性能提供了可靠依据。

3) 分别针对 R410A, R404A 或 R134a 的原有应用,对特定质量分数比的 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E)和 R32 混合工质在铜制板式换热器或

微通道换热器中的传输特性进行对比测试, 获得了 HFO 混合工质某些可靠的传输特性数据, 为今后设计特定 HFO 混合工质的产品与系统提供了可靠的数据。

4) 针对某些特定的质量分数比, 对 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E) 和 R32 混合工质在某种应用工况下进行了系统循环性能的试验测试, 并与采用相应程序的模拟计算结果作了对比, 获得了良好的一致性, 为进一步的产品开发与系统设计提供了可靠的对比依据。

5) DuPont 公司针对几种典型的住宅与商用空调、热泵和冷水机组产品, 分别开发了临时代号为 DR-11, DR-4, DR-5, DR-2 与 XP10 的替代制冷剂(目前尚未公布其组分与质量分数比)。用 DR-11, DR-4, DR-5 和 R410A 作了性能对比测试、循环性能的模拟计算和全年性能系数 APF 与寿命周期气候性能 $LCCP$ 的对比分析; 用 XP10, HFO-1234yf 和 DR-2 分别与 R134a, R123 作了理论性能系数 COP 与理论容积制冷能力 VCC 的对比计算和总的等效变暖影响 ($TEWI$) 分析。

6) Honeywell 公司针对几种典型的商业超市制冷产品, 开发了适度降低 GWP 值的 N 系列替代制冷剂和 GWP 值很低的 L 系列替代制冷剂。前者安全分级为 A1 级, 目前有 3 种临时代号: N-40, N-20 与 N-13, 分别可用来替代现有的 R404A, R22 与 R134a 制冷剂。后者安全分级为 A2L 级, 目前有 5 种临时代号: L-40, L-20, L-YF 和 L-ZE 与 L-41, 可以分别替代对应 R404A, R22, R134a 与 R410A 制冷剂。此外, Honeywell 公司还针对一些如小型售货机这样的制冷设备, 研究了采用 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E) 替代 R134a 的可行性。

2 具体成果

为了让业内人士能够花最少时间, 对 HFO 及其混合制冷剂应用研究的最新进展与成果有一全面、客观与综合性的了解, 笔者选择以笔记摘录的形式, 在本章分 8 个小节作详细介绍, 对有参考价值的研究成果尽量提供完整的数据与正确的资料来源。

2.1 纯 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E) 制冷剂的状态方程

笔者在文献[1]中介绍了自上世纪末以来, 在

制冷领域对于纯工质的热力学特性参数描述广泛采用的三种模型: 直接用亥姆霍兹(Helmholtz)能量表示的状态方程、修改了的 Benedict-Webb-Rubin(简称 mBWR) 状态方程和扩大的对应态(ECS)模型。虽然 Brown^[4], Leck^[5], Grebenkov 等人^[6], Akasaka 等人^①曾对这两种 HFO 制冷剂提出过简单的状态方程式和关系式, 但是人们强烈希望有更准确与更适用的状态方程式来充分评估使用这些制冷剂的制冷循环。为此, Akasaka 对 HFO-1234yf 采用了约 380 组 p - ρ - T 数据(这些数据分布在 240~400 K 温度范围内, 最高压力至 40 MPa, 覆盖了液态与气态区域), 对 HFO-1234ze(E) 选择了大约 370 组 p - ρ - T 数据(温度 240~420 K, 最高压力至 15 MPa), 按照用亥姆霍兹能量表示的状态方程的形式进行了数据拟合^[7]。

新的 HFO-1234yf 和 HFO-1234ze(E) 状态方程中, 无量纲亥姆霍兹能量 α 是作为独立变量的无量纲温度与无量纲密度的函数。该方程式的形式为

$$\frac{\alpha(T, \rho)}{RT} = \alpha(\tau, \delta) = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta) \quad (1)$$

式中 α 是亥姆霍兹能量; R 为摩尔气体常量, $R = 8.314472 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ^[8]; τ 为无量纲温度的倒数, $\tau = T_c/T$, 其中 T_c 为临界温度; δ 为无量纲密度, $\delta = \rho/\rho_c$, 其中 ρ_c 为临界密度。对于 HFO-1234yf 来说, 所采用的 T_c 与 ρ_c 分别为 367.85 K 和 478 kg/m³^[9]。无量纲亥姆霍兹能量分为描述理想气体特性的理想气体部分的 α^0 和考虑到真实气体特性的残留部分(residual part)的 α^r 。理想气体部分的 α^0 可以从理想气体的比定压热容 c_p^0 的方程分析推导得出。根据 Kano 等人所提出的试验理想气体热容量^[10-11], Akasaka^[7] 给出了下面的 c_p^0 方程:

$$\frac{c_p^0}{R} = d_1 + \sum_{i=2}^n d_i \frac{\left(\frac{u_i}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{u_i}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{u_i}{T}\right) - 1\right]^2} \quad (2)$$

式中 d_i 和 u_i 为系数, 见表 1。

由式(2)推导出的理想气体亥姆霍兹能量为

① Akasaka R, Kayukawa Y, Tanaka K, et al. A review of study on thermo-dynamic properties of hydrofluoroolefin refrigerants R-1234yf and R-1234ze(E), 2011

$$\alpha^0(\tau, \delta) = \ln \delta + \alpha_1^0 + \alpha_2^0 \tau + \alpha_3^0 \ln \tau + \sum_{i=4}^n \alpha_i^0 \ln[\exp(n_i^0 \tau) - 1] \quad (3)$$

式中 α_i^0 为系数, n_i^0 为指数, 见表 2。

表 1 式(2)中的系数 d_i 和 u_i

i	HFO-1234yf		HFO-1234ze(E)	
	d_i	u_i	d_i	u_i
1	4.000 00		4.000 00	
2	5.282 90	354.0	6.075 36	289.0
3	6.960 22	965.0	9.957 95	1 303.0
4	7.042 66	1 981.0		

表 2 式(3)中的系数 α_i^0 与指数 n_i^0

i	HFO-1234yf		HFO-1234ze(E)	
	α_i^0	n_i^0	α_i^0	n_i^0
1	-11.412 00		-10.872 50	
2	-52.918 00		-30.132 70	
3	3.000 00		3.000 00	
4	5.282 90	0.962 35	6.075 36	0.755 54
5	6.960 22	2.623 35	9.957 95	3.406 45
6	7.042 66	5.385 35		

可通过设定饱和液体在 273.15 K 下的比焓与比熵分别为 200 kJ/kg 和 1 kJ/(kg · K) 来确定系数 α_1^0 和 α_2^0 , 在确定残留部分 α^r 后进行计算。

残留部分 α^r 的形式一般完全是根据试验得到的。它要通过所选择的相关试验数据的优化来确定。Akasaka 采用以下函数形式作为优化的出发点^[7]:

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^5 \alpha_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=6}^{17} \alpha_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{e_i}) \quad (4)$$

这种形式最初是由 Lemmon 和 Jacobsen^[12] 针对 R134a 给出的。对于 HFO-1234yf 来说, 就要采用非线性最小二乘法的拟合方法调整系数 α_i 和指数 t_i 。用非线性拟合得到的最小化目标函数 S 为

$$S = \sum W_{p_s} X_{p_s} + \sum W_{p_\rho} X_{p_\rho} + \sum W_{c_p} X_{c_p} + \dots \quad (5)$$

式中 W 为加权系数; X 为试验特性参数相对于计算值的偏差。例如:

$$X_{p_s} = \frac{p_{s, \exp} - p_{s, \text{cal}}}{p_{s, \text{cal}}} \quad (6)$$

式中 p_s 为饱和压力; 下标 exp, cal 分别表示试验值和计算值。

加权系数按照数据类型、区域和不确定性来确定。对于饱和压力来说, W 的典型值是 1~5, 液态密度对应的 W 典型值是 10, 比定压热容对应的 W

典型值是 0.01, 气态声速对应的 W 典型值是 10~100。对于 HFO-1234ze(E) 来说, 只需重新调整系数 α_i , 其指数 t_i 与针对 HFO-1234yf 所确定的数值相同。表 3 给出了这些系数与指数值。

表 3 式(4)中系数 α_i 和指数 t_i, d_i, e_i

i	α_i		t_i	d_i	e_i
	HFO-1234yf	HFO-1234ze(E)			
1	8.326 675 7	8.557 976 5	0.668 86	1	
2	-9.258 800 1	-9.470 133 2	0.833 92	1	
3	-0.249 060 43	-0.250 136 23	1.698 2	1	
4	0.144 222 08	0.137 898 70	1.803 0	2	
5	0.011 679 917	0.012 177 113	0.366 57	5	
6	-0.164 651 03	-0.142 279 96	3.866 6	1	1
7	0.105 807 95	0.100 966 48	1.019 4	3	1
8	0.017 135 586	0.017 504 319	0.000 0	5	1
9	-0.016 764 798	-0.017 627 303	1.165 5	7	1
10	-0.012 781 115	-0.014 705 120	8.310 1	1	2
11	0.364 408 02	0.372 022 69	6.145 9	2	2
12	-0.285 353 70	-0.301 382 66	8.349 5	2	2
13	-0.096 835 199	-0.092 927 274	6.042 2	3	2
14	0.088 063 705	0.087 051 177	7.444 0	4	2
15	0.018 736 343	0.018 113 770	15.433	2	3
16	-0.016 872 191	-0.016 018 424	21.543	3	3
17	-0.007 003 227 4	0.005 380 986 0	15.499	5	3

由此可见, 上述的纯 HFO-1234yf 和纯 HFO-1234ze(E) 的状态方程都采用了同样的无量纲亥姆霍兹能量方程形式, 利用各自的、充分数量的、可靠的 p - ρ - T 数据, 采用非线性拟合方法, 获得了各自状态方程中的系数与指数值。其状态方程的理论计算结果和试验测试数据相比较, 可得出以下结论:

1) 对于 HFO-1234yf 来说, 其蒸气压力、液态密度、液态声速、气态声速的相对偏差分别在 $\pm 0.5\%$, $\pm 0.5\%$, $\pm 1.0\%$, $\pm 0.1\%$ 范围之内。

2) 对于 HFO-1234ze(E) 来说, 其蒸气压力、液态密度、气态声速的相对偏差分别在 $\pm 0.5\%$, $\pm 1.0\%$, $\pm 0.05\%$ 范围之内。

因此可以认为这些方程具有高度准确性, 可以在大多数技术应用场合为这两种制冷剂的热力学性能参数计算和系统模拟提供可靠的依据。此外, 由于这两个状态方程采用了相同的无量纲亥姆霍兹能量方程形式, 只是方程中的系数与指数不同, 给编制与应用计算程序进行模拟计算分析带来了极大方便。

2.2 HFO-1234yf 混合物的 p - ρ - T - x 特性数据和饱和密度与临界参数

虽然 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E) 的大气寿命都极短, $ODP=0$, GWP 分别只有 4 与 6, 但若

将它们应用于固定的制冷、空调与热泵系统,又因其汽化潜热较低、容积制冷量较低、蒸气压力低、有轻微可燃性等缺陷,并且为了使这类 HFO 新工质的循环性能系数接近或超过目前常用的 R410A, R404A, R134a 制冷剂在现有固定的制冷、空调与热泵系统中的循环性能系数,因此在 HFO-1234yf 与 HFO-1234ze(E) 中添加了 R32 或 R134a。其中, R32 虽然属于氢氟烃类物质,但其 GWP 值不太高(只有 674),为中等级别的变暖影响物质,而且具有良好的热物性与传输特性,其缺点是工作压力高、排气温度高、具有轻微的可燃性,故常被选择作为改善 HFO 工质热力学特性与传输特性的掺混物。因此,准确确定 HFO-1234yf 与 R32 的混合物和 HFO-1234ze(E) 与 R32 的混合物的状态方程成为了这几年学术界与产业界对 HFO 应用研究的热点问题。

Kobayashi 等人对 HFO-1234yf 与 R32 的混合制冷剂,沿着 5 条等容线在 310~395 K 的温度范围和最高压力至 7 MPa 的条件下,进行了 p - ρ - T - x 特性关系的测量^[13]。对 HFO-1234yf 与 R32 的质量分数比为 50% : 50% 的混合物,在温度为 310~380 K、密度为 264~665 kg/m³、压力为 1 965~7 290 kPa 的范围内,获得了密度分别为 264, 364, 464, 566, 663 kg/m³ 时的 144 组 p - ρ - T - x 特性数据;而对 HFO-1234yf 与 R32 的质量分数比为 80% : 20% 的混合物,在温度为 310~395 K、密度为 280~683 kg/m³、压力为 1 499~7 318 kPa 的范围内,获得了密度分别为 281, 375, 480, 580, 680 kg/m³ 时的 137 组 p - ρ - T - x 特性数据。图 1 与图 2 给出了他们研究工作中所获得的一些试验结果。

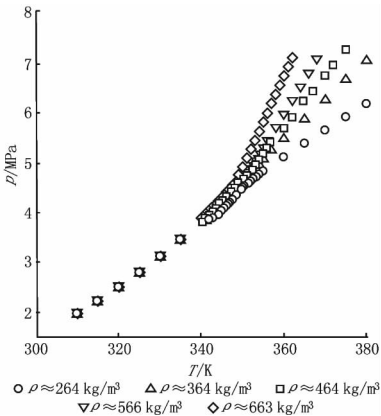


图 1 HFO-1234yf 与 R32 的质量分数比为 50% : 50% 的混合物的 p - ρ - T - x 特性数据

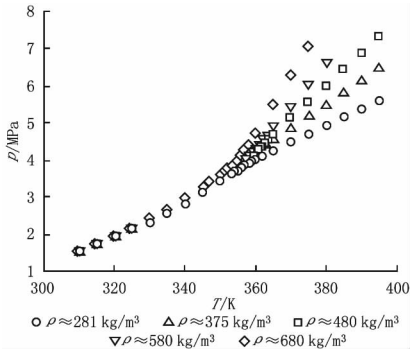


图 2 HFO-1234yf 与 R32 的质量分数比为 80% : 20% 的混合物的 p - ρ - T - x 特性数据

该研究小组利用现有的其他设备,通过观测这两种混合制冷剂的界面消失 (meniscus disappearance) 时间确定了其临界温度与临界密度。表 4 总结归纳了 HFO-1234yf 与 R32 的质量分数比分别为 50% : 50% 和 80% : 20% 的两种混合物的临界温度与临界密度。

表 4 HFO-1234yf 与 R32 两种组分混合物的临界温度 T_c 与临界密度 ρ_c

质量分数比	T_c /K	ρ_c /(kg/m ³)
50% : 50%	352.40±0.02	464±5
80% : 20%	358.99±0.03	487±5

图 3 与图 4 给出了这两种混合物在临界密度附近所测得的临界等容线。因为临界压力是针对每种组分在临界温度附近测得的,所以在图 3 与图 4 中根据两种混合物的临界温度分别确定其临界压力为 (4.93±0.01) MPa 与 (4.20±0.01) MPa。根据临界压力估计出的临界部位见图 5。

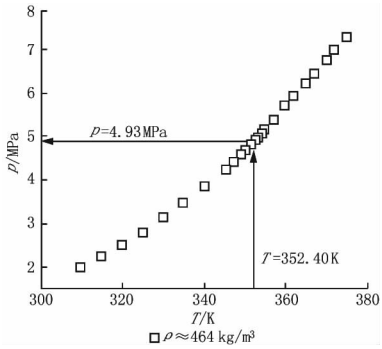


图 3 HFO-1234yf 与 R32 的质量分数比为 50% : 50% 的混合物的临界点附近的等容线

他们研究得出的具体结论是:

采用等容积方法构建了测量混合制冷剂的 p - ρ - T - x 特性的测试设备;通过测量纯 R134a 的蒸气压力证实了这种试验的可再现性;对于质量分数比为 50% : 50% 的 HFO-1234yf 与 R32 的混合物获

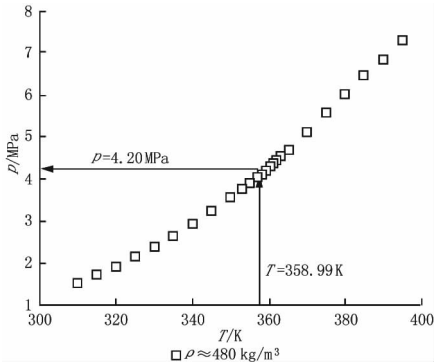


图4 HFO-1234yf与R32的质量分数比为80%：20%的混合物的临界点附近的等容线

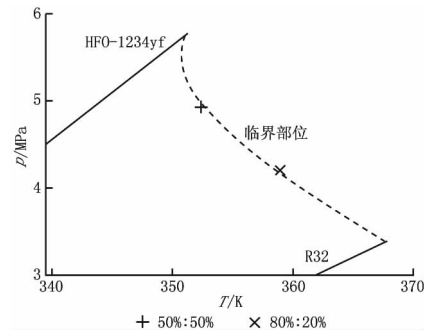


图5 在p-T图上HFO-1234yf与R32混合物的临界部位

表5 HFO-1234yf与R32的混合物的气-液相的平衡数据

HFO-1234yf的质量分数/%							
90		80		50			
T/K	$\rho/(\text{kg/m}^3)$	T/K	$\rho/(\text{kg/m}^3)$	T/K	$\rho/(\text{kg/m}^3)$	T/K	$\rho/(\text{kg/m}^3)$
340.335	860.0	340.254	826.0	359.407	426.0	332.756	817.6
352.102	762.3	348.490	754.5	359.536	368.5	340.626	752.4
358.354	679.2	353.121	694.1	359.362	350.0	348.432	645.8
361.141	602.3	355.446	652.5	357.235	291.3	350.615	594.4
363.049	485.0	356.934	619.6	355.414	263.4	352.383	478.7
363.236	476.0	357.590	596.1	352.766	240.7	352.395	461.5
363.415	430.4	358.637	548.5	348.299	208.3	352.448	424.8
363.573	383.6	358.970	489.8			352.543	364.8
363.468	340.2	359.081	471.2			352.279	335.8
361.003	274.2	359.156	466.2			348.390	260.7
359.735	243.2	359.298	433.5			346.626	240.1

Akatsu等人用另外的试验方法,确定了与R32混合时,HFO-1234yf的质量分数分别为90%,80%,50%的混合制冷剂的临界参数:临界温度 T_c ,临界密度 ρ_c 和临界摩尔体积 V_c ,如表6所示。

表6 与R32混合时,HFO-1234yf的质量分数分别为90%,80%,50%的混合制冷剂的临界参数

	HFO-1234yf的质量分数/%		
	90	80	50
临界温度 T_c/K	363.05±0.01	358.99±0.03	352.40±0.02
临界密度 $\rho_c/(\text{kg/m}^3)$	485±5	487±5	464±5
临界摩尔体积 $V_c/(\text{cm}^3/\text{mol})$	210.1±2.2	189.1±2.0	154.0±1.7

得了144组 p - ρ - T - x 特性数据,对于质量分数比为80%：20%的HFO-1234yf与R32的混合物获得了137组 p - ρ - T - x 特性数据;采用观测混合制冷剂界面消失确定了这两种混合制冷剂的临界温度与临界密度;并根据由临界密度与临界温度所得出的等容线确定了临界压力,质量分数比为50%：50%和80%：20%的HFO-1234yf与R32的混合物的临界压力分别为(4.93±0.01)MPa和(4.20±0.01)MPa;证实了组分和临界部位的依赖关系。

与此同时,Akatsu等人测试了HFO-1234yf与R32的混合物的饱和密度与一些临界参数^[14]。他们首先通过目视观测,在温度为332.7~363.6K和密度为208~860kg/m³的范围内分别测得了HFO-1234yf的质量分数为90%,80%与50%的混合物的11组、18组和11组饱和密度与温度依赖关系的数据,如表5和图6所示。

从图6可以看出,HFO-1234yf质量分数为50%的混合物的共存曲线的位置紧靠纯R32的曲线,这是因为R32的强烈极性影响了这种行为。

Kobayashi等人构建了测量二元混合工质的 p - ρ - T - x 关系的新设备^[13]。在给定的组分和给定的密度条件下,利用这种设备,采用等容积方法,对HFO-1234yf与R32的质量分数比分别为90%：10%,80%：20%,50%：50%的混合物,在接近临界温度与临界密度处测量了其临界压力,见表7。

表7 HFO-1234yf与R32混合工质3种组分的临界压力

HFO-1234yf与R32的质量分数比	临界压力 p_c/MPa
90%：10%	3.85±0.01
80%：20%	4.20±0.01
50%：50%	4.93±0.01

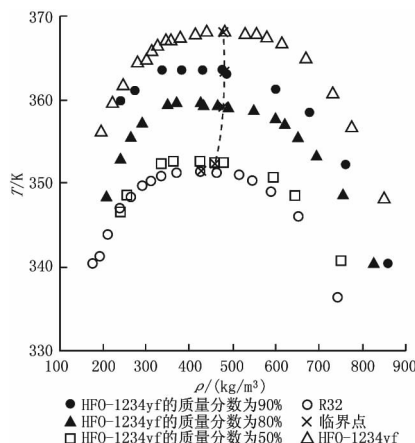


图6 HFO-1234yf 与 R32 的混合物的气-液共相共存曲线

在试验测试基础上,他们还推荐了这种混合制冷剂的临界温度、临界压力、临界摩尔体积与临界密度的计算公式。经过与实测结果比较,他们认为临界温度与临界压力最好用表面分数(surface fraction)来计算(即采用文献[14]中的式(10)与(11)),临界摩尔体积与临界密度最好用摩尔分数(mole fraction)来计算(即采用文献[14]中的式(17)与(13))。

2.3 HFO-1234ze(E)混合物的热力学特性状态方程与制冷循环性能系数

虽然纯 HFO-1234ze(E)具有极低的 GWP 值,人们曾考虑把它作为现有高 GWP 值制冷剂的一种替代制冷剂,但最近的研究表明,采用纯 HFO-1234ze(E)的制冷循环的性能系数低于常规制冷循环,其主要原因是 HFO-1234ze(E)的潜热小于 HFC 的潜热。因为 R32 具有相对较低的 GWP 值和较大的潜热,所以 R32 与 HFO-1234ze(E)的混合物有可

能会克服纯 HFO-1234ze(E)的弱点。

为了评价 HFO-1234ze(E)与 R32 的混合物的制冷循环,首先要确定这种混合制冷剂的状态方程。为此,Tanaka 等人开展了对 HFO-1234ze(E)与 R32 的混合物的热力学特性和制冷循环性能系数与其组分关系的研究^[15]。他们的研究工作首先是要研发一种能够以合理的准确度计算这种混合制冷剂所有热力学特性参数的模型。他们利用混合物的亥姆霍兹能量的多工质方法构建该模型的基础,再根据试验数据确定模型的一些可调整的参数,在理想制冷循环情况下评价了 HFO-1234ze(E)与 R32 的混合物随组分变化的制冷循环性能,并与 R134a 和 R410A 制冷剂作了比较。

在他们的研究中,采用了以下简单的亥姆霍兹能量项来表示这些混合物的状态方程:

$$\alpha(\tau, \delta, x) = \alpha^0(T, \rho, x) + \alpha^r(\tau, \delta, x) \quad (7)$$

其中理想部分的 α^0 按下式计算:

$$\alpha^0(T, \rho, x) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{0i}^r(T, \rho) + \ln x_i] \quad (8)$$

残留部分的 α^r 由下式给出:

$$\alpha^r(\tau, \delta, x) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{0i}^r(\tau, \delta) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\tau, \delta) \quad (9)$$

其中 τ 与 δ 定义为

$$\tau = \frac{T_{\text{red}}(x)}{T} \quad (10)$$

$$\delta = \frac{v_{\text{red}}(x)}{v} \quad (11)$$

对于二元混合物来说,把 $N=2$, $x_1=x$ 和 $x_2=1-x$ 代入式(8)与(9)得:

$$\alpha^0(T, \rho, x) = x \alpha_1^0(T, \rho) + (1-x) \alpha_2^0(T, \rho) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \quad (12)$$

$$\alpha^r(\tau, \delta, x) = x \alpha_1^r(\tau, \delta) + (1-x) \alpha_2^r(\tau, \delta) + x(1-x) F_{12} \alpha_{12}^r(\tau, \delta) \quad (13)$$

他们在研究中采用了 KW (Kunz and Wagner)模型,这种模型把 $T_{\text{red}}, v_{\text{red}}$ 与 α_{ij}^r 表示为

$$T_{\text{red}}(x) = \sum_{i=1}^N x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} T_{c,ij} \quad (14)$$

$$T_{c,ij} = \sqrt{T_{c,i} T_{c,j}} \quad (15)$$

$$v_{\text{red}}(x) = \sum_{i=1}^N x_i^2 v_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} v_{c,ij} \quad (16)$$

$$v_{c,ij} = \frac{(v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3})^3}{8} \quad (17)$$

$$\alpha_{ij}^r(\tau, \delta) = \sum_{k=1}^{K_1} \alpha_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} + \sum_{k=K_1+1}^{K_2} \alpha_k \tau^{t_k} \delta^{d_k} \exp[-\eta_k (\delta - \epsilon_k)^2 - \beta_k (\delta - \gamma_k)] \quad (18)$$

对于二元混合物来说,式(14)与(16)改写为

$$T_{red}(x) = x^2 T_{c,1} + (1-x)^2 T_{c,2} + 2\beta_{T,12} \gamma_{T,12} \left[\frac{x(1-x)}{(\beta_{T,12}^2 - 1)x + 1} \right] T_{c,12} \tag{19}$$

$$v_{red}(x) = x^2 v_{c,1} + (1-x)^2 v_{c,2} + 2\beta_{v,12} \gamma_{v,12} \left[\frac{x(1-x)}{(\beta_{v,12}^2 - 1)x + 1} \right] v_{c,12} \tag{20}$$

为了优化 KW 模型的一些参数,配置了以下

目标函数:

$$S = \frac{1}{n_{bub}} \sum_{i=1}^{n_{bub}} \left(\frac{p_{bub}^{exp} - p_{bub}^{cal}}{p_{bub}^{cal}} \right)_i^2 + \frac{1}{n_{PVT}} \sum_{i=1}^{n_{PVT}} \left(\frac{\rho_L^{exp} - \rho_L^{cal}}{\rho_L^{cal}} \right)_i^2 + \frac{1}{n_{c_p}} \sum_{i=1}^{n_{c_p}} \left(\frac{c_p^{exp} - c_p^{cal}}{c_p^{cal}} \right)_i^2 \tag{21}$$

为了优化 KW 模型的一些参数,文献[15]中采用了以前一些研究中获得的试验数据^{①②}。这些数据包括 40 个密度、38 个比定压热容、10 个泡点压力、10 个饱和液体密度、10 个饱和液体比热容,涵盖了温度 310~350 K、压力最高至 5 MPa、HFO-1234ze(E)的质量分数 51.8%~74.3%的范围。这些试验数据的不确定度分别为:密度0.2%,比热容 5%,压力 2 kPa,温度 0.01 K,质量分数 0.001。表 8 列出了 HFO-1234ze(E)与 R32 的混合物的 KW 模型的优化参数。

表 8 HFO-1234ze(E)与 R32 的混合物的状态方程的一些参数

$\beta_{T,12}$	$\gamma_{T,12}$	$\beta_{v,12}$	$\gamma_{v,12}$	F_{12}
0.997 25	0.960 64	1.000 0	1.022 9	-0.999 50

所获得的 HFO-1234ze(E)与 R32 的混合物的热力学状态方程的计算值与试验数据的比较结果如下:密度的偏差虽然随温度与压力的升高而增

大,但其平均偏差在 0.2%以内;比定压热容 c_p 的平均偏差为 2.6%,在试验的不确定度范围之内;泡点压力的偏差在试验数据的 1%之内,平均偏差为 0.7%;饱和液体的密度与比热容的平均偏差分别为 0.2%和 3.7%。

Tanaka 等人分别采用所获得的 HFO-1234ze(E)与 R32 的混合制冷剂模型和 REFPROP 9.0 程序中的 Lemmon 与 Jacobsen 模型^[16],对 R134a、R410A 及 5 种不同组分的 HFO-1234ze(E)与 R32 混合制冷剂的理论制冷性能系数和容积制冷量作了对比计算。表 9 给出了理想制冷循环性能系数的计算工况;表 10 给出了制冷循环性能系数的计算结果;图 7 给出了各种质量分数 HFO-1234ze(E)的 COP 与容积制冷量 VCC 的两种理论计算曲线。

表 9 理想制冷循环性能系数的计算工况

冷凝温度/℃	蒸发温度/℃	压缩机进口温度/℃	过冷度/K
35	-15	5	0

表 10 制冷循环性能系数的计算结果

	R134a	R410A	HFO-1234ze(E)的质量分数/%				
			0	25	50	75	100
蒸发压力/MPa	0.164	0.482	0.488	0.483	0.384	0.296	0.120
冷凝压力/MPa	0.887	2.145	2.190	1.990	1.728	1.353	0.668
压缩功/(kJ/kg)	38.67	47.09	69.92	58.95	48.52	39.05	35.02
制冷效果/(kJ/kg)	157.32	177.88	266.93	233.03	200.25	169.64	143.12
容积制冷量/(kJ/m ³)	1 303.7	3 219.3	3 562.4	2 965.3	2 363.6	1 735.8	958.7
COP	4.068	3.777	3.818	3.953	4.127	4.344	4.087

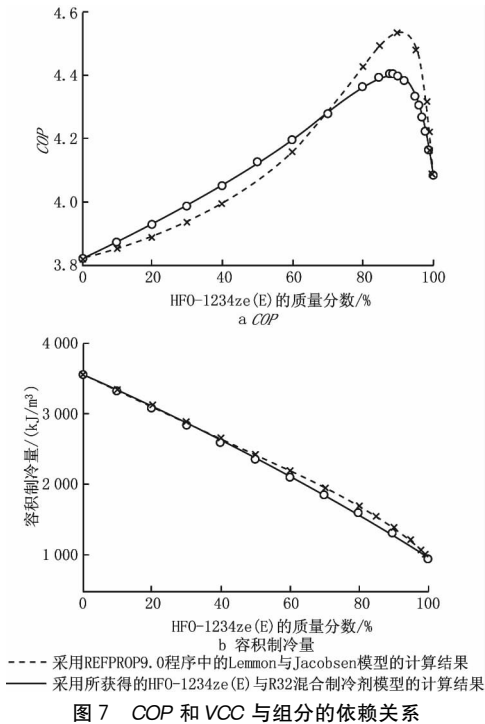
从上述比较可以得出以下三点结论:

- 1) 采用 Tanaka 等人获得的 HFO-1234ze(E)与 R32 混合制冷剂的热力学状态方程所计算出的理论制冷性能系数和容积制冷量与采用 REFPROP 9.0 程序中的 Lemmon 和 Jacobsen 模型的计算结果相比较,最大偏差分别为 3%与 5%。
- 2) 从表 10 与图 7 可以看出,在 HFO-1234ze(E)中添加少量 R32 就可使这种混合制冷剂的 COP 提高,当 HFO-1234ze(E)的质量分数增加到 89%时,HFO-1234ze(E)与 R32 混合制冷剂的 COP 达

到最大值,为 4.4。

- 3) 所获得的 COP 和容积制冷量 VCC 与 HFO-1234ze(E)的质量分数的依赖关系,对于指导正确配置 HFO-1234ze(E)与 R32 混合制冷剂有参考价值。

① Tanaka K, Higashi Y, Akasaka R. Measurements of the isobaric specific heat capacity for HFO-1234ze(E) + HFC-32 mixture, 2011
② Tanaka K, Higashi Y, Akasaka R. Measurements of the density for HFO-1234ze(E) + HFC-32 mixture, 2011



与此同时,Onaka 等人也研究了 HFO-1234ze(E) 与 R32 混合物的制冷循环性能系数与容积制冷量 $VCC^{[17]}$;Koyama 等人对 HFO-1234ze(E) 与 R32 的质量分数比为 50% : 50% 的混合制冷剂进行了直接充注试验,采用了专为 R410A 系统设计的蒸汽压缩式热泵系统^[18]。他们证明了 HFO-1234ze(E) 与 R32 混合制冷剂的 COP 只比 R410A 低了大约 7.5%。因为 HFO-1234ze(E) 是一种低压制冷剂并且难以用在房间空调器和柜式空调机中,而 R32 的运行压力与 GWP 值虽然稍高,但导热性好、潜热大,所以他们认为:HFO-1234ze(E) 与 R32 的混合将形成合适的制冷剂。

他们采用 REFPROP 9.0 程序计算了 HFO-1234ze(E) 与 R32 混合制冷剂的热物性(该程序采用了亥姆霍兹模型,Koyama 等人^[18]对这种混合制冷剂的参数作过调整),针对空调供热、低温热泵热水器和高温热泵热水器的三种加热运行工况进行了模拟计算,得出的结论是:1) 混入 R32 可以改善 HFO-1234ze(E) 的低容积制冷效果。HFO-1234ze(E) 与 R32 的质量分数比为 65% : 35% 的混合物的容积制冷效果几乎与 R22 相同,而质量分数比为 10% : 90% 的混合物几乎与 R410A 的容积制冷效果相同。2) 在一些有希望的候选制冷剂与常用制冷剂中间,HFO-1234ze(E) 与 R32 混合制冷剂的

COP_h 是最高的,并且特别有希望作为用于房间空气加热的一种候选制冷剂。

2.4 有关 HFO-1234yf 的传输特性的试验研究

在汽车空调行业中,一些研究已经得出 HFO-1234yf 是替代 R134a 的有希望的候选物的结论,并且推测只要针对 HFO-1234yf 的传输特性进行其他部件的优化设计,就有可能使应用 HFO-1234yf 的汽车空调系统的性能达到甚至超过原来的 R134a 系统的水平。

2.4.1 Zilio 等人的研究

Zilio 等人用计算与试验两种方法在存在循环油的情况下对比研究了使用 R134a 或 HFO-1234yf 时欧洲汽车空调系统的微通道冷凝器的传热系数^[19],其多端口(multiport)铝制微通道管肋片换热器的主要几何特性参数如表 11 所示。试验装置示意图见图 8。

表 11 微通道冷凝器的几何特性参数	
迎风面积/ m^2	0.185
微通道细管断面尺寸/mm	16×1
每根细管的微通道数	21
肋片间距(肋顶处)/mm	3.2
肋片高度/mm	8
制冷剂侧的通道数	2
每个通道的细管数	27~6
细管总数	33
细管长度/mm	650
每根细管的单元数(elements)	20

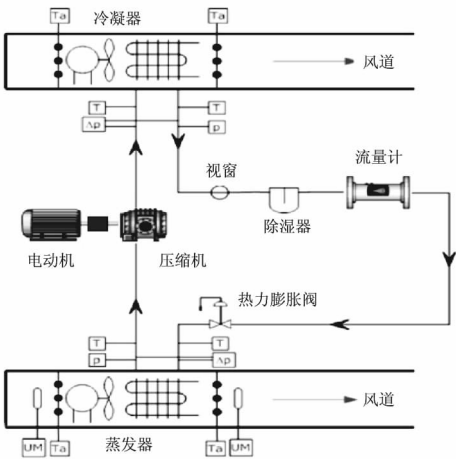


图 8 试验装置示意图

试验装置由四个基本系统组成:1) 蒸发器的密闭空气环路,包括离心风机、电阻加热器、加湿设备与辅助控制器;2) 冷凝器的密闭空气环路,包括离心风机、冷水机组、电阻加热器与辅助控制器;3)

制冷剂环路,包括微通道蒸发器、微通道冷凝器、可变容量旋转斜盘式压缩机和热力膨胀阀(TXV),所有部件均来自于一辆典型欧洲紧凑汽车的空调系统;4) 仪器仪表系统。

蒸发器与冷凝器的进口空气温度都采用两个密闭的空气环路来控制,它们的风管配置保证了在换热器的迎风面处有均匀的温度与风速分布。按照 ISO 5167-4:2003 的规定,采用 ISA 1932 喷嘴测量体积风量,准确度为测量值的±0.8%。冷水机组为叉流换热器提供温度合适的水,以保证冷凝器入口风温接近所要求的数值。用位于冷凝器上游、由 PID 控制的电阻加热器控制进口风温为所要求的数值。由另一个类似的系统控制蒸发器进口干球温度在所要求的数值。对冷凝器采用 9 个均匀布置的 T 型热电偶测量各自换热器的平均进口风温。测量每个换热器下游空气的温度前保证其很好地混合。对于两个空气环路和制冷剂系统,采用准确度为±0.02℃的 Pt100 铂电阻温度计标定了温度测量系统(由热电偶、电冰点与电位计组成,准确度为±0.05℃)。

表 12 运行参数

蒸发器进风参数	35℃,40%	25℃,80%	15℃,80%
蒸发器体积风量/(m³/h)	400×(1±3%)	400×(1±3%)	400×(1±3%)
冷凝器进风温度/℃	35	25	15
冷凝器体积风量/(m³/h)	1 580×(1±3%),2 600×(1±2%)	1 580×(1±3%),2 600×(1±2%)	1 580×(1±3%),2 600×(1±2%)
压缩机转速/(r/min)	900, 2 500, 4 000	900, 2 500, 4 000	900, 2 500, 4 000

注:冷凝器体积风量 2 600 m³/h 只在以 R134a 为制冷剂时采用。

衡,对于所有测试来说,最大偏差为 4%。

按照 ASHRAE 41.4-1986 (R2006)标准测量了 R134a/PAG 润滑油的油循环比(OCR)。因为这种试验要消耗相当多的制冷剂,所以未对 HFO-1234yf 进行类似测量(这种制冷剂在测试时是买不到的),而是假设 HFO-1234yf 的 OCR 值与同一台压缩机相同排气量下 R134a 的 OCR 值相等,表 13 给出了这些数值。测试结果见图 9 和图 10。

表 13 油循环比(OCR)

压缩机转速/(r/min)	OCR/%
900	3.0
2 500	4.2
4 000	4.5

Zilio 等人得出的结论是:

通过比较 R134a/PAG 润滑油混合物的模拟与试验结果,证明了他们所提出的模型能准确获得冷凝器的实际传热性能。而 HFO-1234yf/PAG 润滑油混合物与 R134a/PAG 润滑油混合物的比较表明,有必要对冷凝器设计进行优化,包括选择更

由标定后的 T 型热电偶测量每个主要部件前后制冷剂的温度,用压力传感器测量蒸发器内的绝对压力(准确度为±0.8 kPa)和冷凝器内的绝对压力(准确度为±1.6 kPa)。由所测得的温度与压力,采用 REFPROP 程序计算制冷剂的比焓。由装在液态管线上的流量计测量制冷剂的质量流量,准确度为所测值的±0.1%。采用异步电动机驱动压缩机。空气侧传热量测量的总不确定性为±1%。制冷剂侧传热量测量的总不确定性,对蒸发器来说为±4%,对冷凝器来说为±3%。

所测试的系统是一个在欧洲紧凑式汽车中所使用的典型 R134a/PAG 润滑油系统,该系统在 7.8 m³/h 的压缩机容积流量下的名义制冷量为 5.8 kW。为了覆盖典型的欧洲气候条件,选择的运行工况包括三种压缩机速度、三种大气温度(蒸发器与冷凝器的进口空气温度)和两种蒸发器进风相对湿度。在整个测试期间蒸发器风扇速度恒定,而对冷凝器考虑了两种不同数值。表 12 给出了运行参数。

蒸发器与冷凝器的风侧与制冷剂侧的能量平

合适的润滑油。

2.4.2 Longo 的研究

Longo 测试了 HFO-1234yf 在小型黄铜板式换热器(BPHE)内汽化时的传热系数和压降,研究了热流量、制冷剂质量流量、饱和温度(压力)及出口条件的影响^[20]。

他在三种不同饱和温度(10,15,20℃)和四种不同蒸出口条件(0.8 与 1.0 的蒸汽干度和 5℃与 10℃左右的蒸汽过热度)下进行了试验测定。测试结果表明:传热系数对饱和温度(压力)有微弱的敏感度,而对热流量与出口参数却有极强的敏感度。饱和沸腾传热系数比在 10℃出口蒸汽过热度时的传热系数高了 15%~40%。采用 Cooper^[21]与 Gorenflo^[22]的关系式能够以合理的一致性重现饱和沸腾传热系数。HFO-1234yf 在同样运行条件下在同一铜制板式换热器内汽化时所测得的传热系数和 R134a 类似,稍低一些。

2.4.3 Bobbo 等人的研究

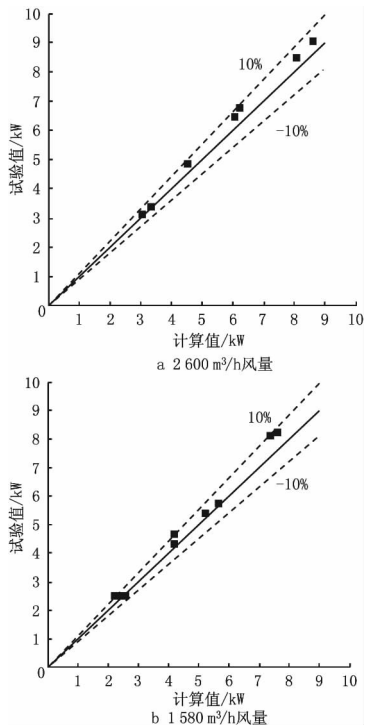


图9 R134a/PAG 润滑油混合物的模拟计算与试验测定传热系数的比较

Bobbo 等人为了评价 HFO-1234yf 在商用 PAG (聚乙烯乙二醇) 中的溶解性, 在 258~338 K

表 14 HFO-1234yf 在商用 PAG 润滑油中质量分数的试验溶解性数据

T=258.15 K		T=268.15 K		T=278.15 K		T=293.15 K	
ω	p/MPa	ω	p/MPa	ω	p/MPa	ω	p/MPa
0.071 7	0.076 1	0.068 5	0.088 8	0.020 1	0.037 4	0.016 8	0.049 0
0.107 9	0.087 1	0.102 0	0.109 6	0.071 5	0.121 2	0.060 7	0.162 2
0.161 8	0.105 6	0.153 0	0.142 0	0.116 7	0.182 4	0.100 3	0.247 4
0.231 8	0.127 4	0.220 2	0.181 8	0.505 6	0.361 4	0.486 2	0.574 3
0.358 4	0.154 5	0.346 9	0.229 7	0.197 3	0.252 9	0.171 4	0.367 0
0.566 3	0.170 9	0.418 2	0.245 3	0.264 7	0.296 9	0.235 0	0.444 5
0.597 0	0.173 0	0.560 6	0.257 3	0.337 2	0.328 1	0.307 3	0.506 5
0.658 8	0.174 5	0.592 3	0.260 1	0.418 9	0.348 3	0.392 9	0.549 2
0.743 6	0.175 8	0.655 5	0.262 7	0.628 1	0.365 5	0.618 1	0.583 0
		0.742 0	0.264 4	0.767 1	0.366 5	0.764 3 ¹⁾	0.584 1
				0.833 2	0.367 5	0.832 3 ¹⁾	0.584 9
T=308.15 K		T=323.15 K		T=338.15 K			
ω	p/MPa	ω	p/MPa	ω	p/MPa		
0.014 3	0.059 5	0.011 8	0.070 8	0.009 7	0.081 2		
0.051 0	0.202 5	0.042 3	0.242 3	0.035 8	0.276 8		
0.083 6	0.317 2	0.069 7	0.381 7	0.058 8	0.439 5		
0.455 0	0.867 3	0.405 9	1.234 3	0.339 1	1.631 3		
0.144 2	0.487 7	0.120 2	0.601 1	0.100 9	0.702 6		
0.200 4	0.611 0	0.166 9	0.773 0	0.139 7	0.917 6		
0.267 6	0.722 0	0.226 4	0.935 6	0.186 9	1.134 1		
0.354 1	0.810 1	0.304 1	1.100 2	0.253 5	1.379 0		
0.601 8 ¹⁾	0.887 2	0.575 1 ¹⁾	1.291 5	0.525 0 ¹⁾	1.814 9		
0.759 9 ¹⁾	0.888 6	0.753 6 ¹⁾	1.290 6	0.743 5 ¹⁾	1.815 5		
0.830 9 ¹⁾	0.889 0	0.829 4 ¹⁾	1.292 7	0.827 6 ¹⁾	1.816 3		

1) 通过试验所观测到两种共存液相时 HFO-1234yf 的质量分数。

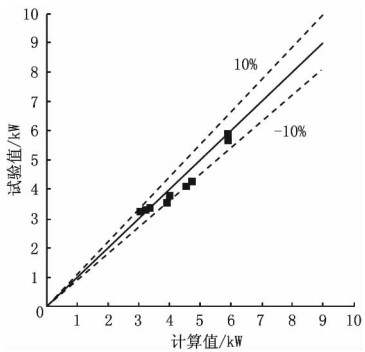


图 10 体积流量为 1 580 m³/h 时 HFO-1234yf/PAG 润滑油混合物的模拟计算与试验测定传热系数的比较

的温度范围内, 在等温条件下, 采用静态综合法 (static synthetic method) 测量了用压力作为 HFO-1234yf 在聚乙烯乙二醇商用润滑油中质量分数(ω)的函数的溶解性数据, 在 7 种温度下获得了 74 组数据^[23]。试验表明: 在温度高于 293 K 时, 系统出现了混溶隙 (miscibility gap), 即平衡时在 HFO-1234yf 中形成另一种更富余的液相; 在 308 K 时, R134a/PAG 润滑油系统中观测不到这种现象; 如果这种情况下选用了 PAG 润滑油, 在使用 HFO-1234yf 时, 这种现象可能会成为一个突出的问题。如表 14, 15 与图 11 所示。

表 15 R134a 在商用 PAG 润滑油中质量分数的试验溶解性数据

T=308.15 K	
ω	p/MPa
0.030 3	0.095 0
0.073 5	0.203 7
0.121 0	0.322 1
0.198 2	0.483 3
0.276 1	0.617 3
0.352 6	0.716 4
0.507 0	0.812 2
0.626 0	0.863 6
0.709 4	0.872 5
0.793 0	0.875 7
0.850 2	0.878 2

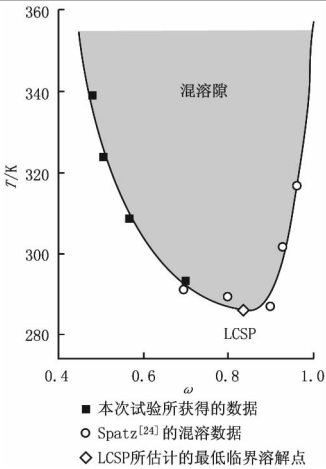


图 11 HFO-1234yf 呈现在 $T-\omega$ 图上的近似混溶隙(灰色区域)

从上面的测试数据可看出,当采用商用 PAG 作为 HFO-1234yf 空调系统的润滑油时,在温度高于 293.15 K 时,高 HFO-1234yf 质量分数区会出现液相分离,即出现部分不可混溶性(immiscibility)。通过与 Spatz^[24] 的混溶性数据比较,该混溶隙的最低临界溶解点温度为 288 K(见图 11)。当采用 HFO-1234yf 与 PAG 作空调系统的工质时,这种特性可能会使系统出现问题。事实上,R134a 是汽车空调中最常用的制冷剂,在 308.15 K 时使用 PAG 却没有显示出这种相同的溶解性特性。

2.4.4 Del Col 等人的研究

Del Col 等人测试了在 0.96 mm 直径圆形微通道中 HFO-1234yf 汽化期间的局部传热系数,并与 R134a 的流动沸腾传热特点进行了比较^[25]。在流动沸腾试验期间,利用热水作为二次工质把热提供给沸腾流体,所以不需确定加热流量,而是确定两种流体的进口温度和两侧的热阻,如同在汽车空

调应用中实际换热器内所发生的情况。在 200~600 kg/(m²·s) 的质量流量范围和 31℃ 左右饱和温度下进行了流动沸腾试验。

他们通过试验测定得出了质量流量与热流量对 HFO-1234yf 流动沸腾传热的影响。图 12 给出了在恒定热流量($q=50\text{ kW/m}^2$)和不同质量流量条件下传热系数的试验变化趋势。对于所有的质量流速,传热系数都是随蒸汽干度增大而降低。图 13 给出了在蒸汽干度近似恒定(0.28~0.31)条件下传热系数与热流量的关系。可以看出传热系数与热流量有强烈的依赖关系,而质量流量对传热系数没有影响。

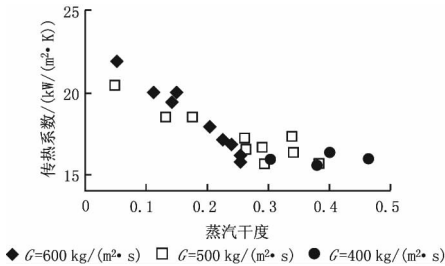


图 12 在恒定热流量($q=50\text{ kW/m}^2$)条件下,局部传热系数与蒸汽干度的关系

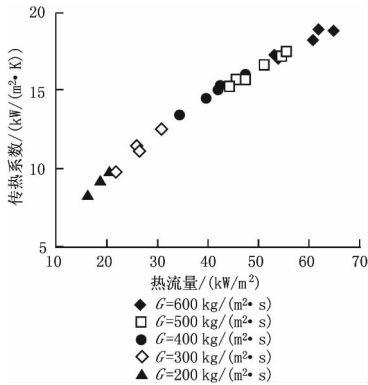


图 13 在恒定蒸汽干度(0.28~0.31)条件下,局部传热系数与热流量的关系

他们通过试验还对比了 HFO-1234yf 与 R134a 在汽化期间的传热系数。图 14 比较了在 31℃ 饱和温度和 $G=300\text{ kg/(m}^2\cdot\text{s)}$ 条件下 HFO-1234yf 沸腾时的局部传热系数和在相同运行条件下 R134a 的局部传热系数。在相同热流量与蒸汽干度下比较 HFO-1234yf 与 R134a 的传热系数,可以看出这两种工质的传热系数近似相同。从图 14 可看出,与 R134a 相比,HFO-1234yf 的传热系数未表现出显著的增加或降低。

2.4.5 李敏霞等人的研究

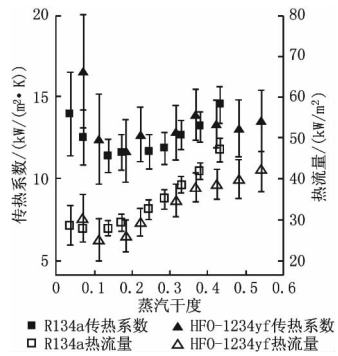


图 14 在 $G=300\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 条件下, HFO-1234yf 和 R134a 在汽化期间的传热系数比较

李敏霞等人用试验方法研究了纯 HFO-1234yf 和 HFO-1234yf/R32(质量分数比为80% : 20%)混合制冷剂在内径分别为 4 mm 和 2 mm 水平管中的流动沸腾传热的特性参数^[26]。试验在 $6\sim24\text{ kW}/\text{m}^2$ 的热流量和 $100\sim400\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 的质量流量范围内进行。他们在自己搭建的试验台上,按表 16 的试验工况进行了测试。

表 16 试验工况

制冷剂	HFO-1234yf+R32
质量分数比	80% : 20%
细管直径/mm	2,4
蒸汽干度	0.2~1.0
热流量/ (kW/m^2)	6,12,24
质量流量/ $(\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}))$	100,200,300,400

由于在 REFPROP 8.0 程序中 HFO-1234yf/R32 混合物的热物性还没有被充分证实,所以他们根据 Kamiaka 等人^[27]的 Peng-Robinson 状态方程来获得混合物的特性参数,而纯 HFO-1234yf 的热物性参数采用 REFPROP 8.0 程序计算。

表 17 微肋管的技术规格参数

外径 d_o/mm	最大内径 d_r/mm	平均内径 d_i/mm	凹槽深度 h/mm	螺旋角/ $(^\circ)$	凹槽数 N	传热面积放大比
6.5	5.37	5.21	0.256	18.8	58	2.55

表 18 试验工况

制冷剂	HFO-1234ze(E)
微肋管进口压力/MPa	0.8
质量流量/ $(\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s}))$	200,300,400
入口蒸汽干度	0.1~1.0

图 15,16 分别给出了在进口压力 $p=0.8\text{ MPa}$ 条件下,三种质量流量时,冷凝放热系数和摩擦压降与制冷剂润湿度的试验测定关系。

通过试验,他们得出了以下几点结论:

1) 没有明显地观测到质量流量对传热系数的影响。这意味着质量流量的差异不会强烈地影响肋片之间的液体流动,因为在 0.8° 旋转角下肋片高度很低。

他们得出了以下四点结论:

1) 当质量流量从 $100\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 变化到 $300\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 时,在 4 mm 管中,环形流动(annular flow)是占支配地位的流动方式。

2) 在不同质量流量与热流量下,这种混合制冷剂的传热系数比纯 HFO-1234yf 低 30%~50%。当质量流量不变时,这种混合制冷剂与纯 HFO-1234yf 的传热系数之差随热流量的增加而变大。

3) 当热流量足够大时,4 mm 管内的传热系数比 2 mm 管更大一些。热流量对大直径管内的传热系数有显著影响。

4) 对于 90%的这种混合制冷剂数据来说,他们所提出的关系式有 $\pm 20\%$ 的偏差。该关系式不能很好预测所有 HFO-1234yf 的结果,还需要改进。

2.5 HFO-1234ze(E) 及其与 R32 的混合制冷剂的传输特性研究

2.5.1 Shigeru 等人的研究

Shigeru 等人对纯 HFO-1234ze(E) 在水平微肋管(horizontal micro-fin tube)(我国称内螺纹管)中的冷凝传热与压降特性进行了试验研究^[28]。因为微肋管对提高以往采用 R410A 与 R134a 制冷剂的空调与制冷系统的性能起到了很重要的作用,故新型制冷剂 HFO-1234ze(E)的引入,很自然地引起人们对它在水平微肋管内的传热性能与压降的关注。表 17 列出了这种微肋管的技术规格参数,表 18 给出了试验工况。

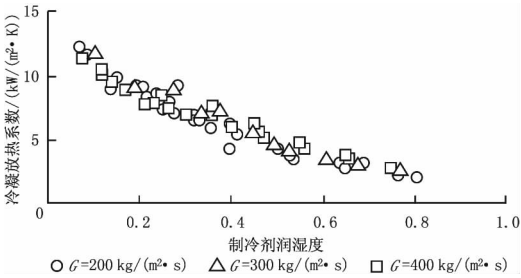


图 15 冷凝放热系数与制冷剂润湿度之间的关系

2) 摩擦压降随蒸汽干度降低而减小,随质量流量增加而增大。

3) 所测得的传热系数与摩擦压降的结果表明,

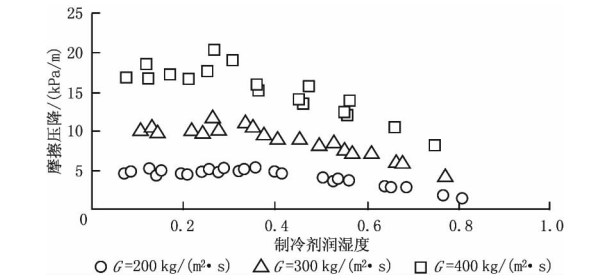


图 16 摩擦压降与制冷剂质量流量之间的关系

目前所测试的微肋管的几何尺寸不适合于 HFO-1234ze(E)。也就是说,应该通过减少肋片数量、降低肋片高度或减小螺旋角来改善微肋管的传热性能。

4) 所测得的试验摩擦压降和传热系数与 Koyama 和 Yonemoto 的关系式^[29]有很好的 consistency。

2.5.2 Miyara 等人的研究

Miyara 等人用瞬时热线法测量了 HFO-1234ze(E), R32 及其混合物的饱和液体的导热系数^[30]。他们采用 15 μm 直径的长铂丝和短铂丝来消除连接处的末端效应。尽管受到临界温度的限制,但还是在 10~80 ℃ 的温度条件下进行了测量。

他们的试验测定得出以下三点结论:

1) 在 10~70 ℃ 条件下,所测得的 R32 的导热系数与相关文献中的数值有较好的一致性,误差在 ±2% 之内。

2) HFO-1234ze(E) 的导热系数大约比 R32 低 40%;当温度从 10 ℃ 升高到 80 ℃ 时,HFO-1234ze(E)

的导热系数从 79 mW/(m·K) 变化到 57 mW/(m·K)。

3) HFO-1234ze(E) 与 R32 的混合物的导热系数在纯 HFO-1234ze(E) 与纯 R32 的导热系数之间,其变化曲线如图 17 所示。

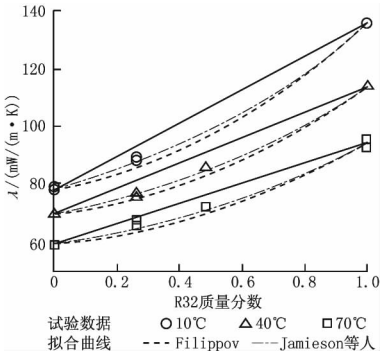


图 17 HFO-1234ze(E), R32 及其混合物的导热系数的变化

2.5.3 Yamaya 等人的研究

Yamaya 等人在温度 274~464 K 和最高压力至 30 MPa 的范围内,采用双室型绝热热量计(twin-cell type adiabatic calorimeter) 测量了 R32 与 HFO-1234ze(E) 的质量分数比为 51% : 49% 的混合物在液相时的比定容热容(c_v)^[31]。以 5 K 温度间隔测得了 47 组液态比定容热容数据,见表 19。 c_v 的延伸不确定度($k=2$) 在液相时估计为 2.02%~2.8%。但还需要用不同混合比的试验数据来阐明 R32 与 HFO-1234ze(E) 混合物的比定容热容 c_v 与组分的具体依赖关系。

表 19 在温度间隔为 5 K 时,R32 与 HFO-1234ze(E) 的质量分数比为 51% : 49% 的混合物的液态

比定容热容 c_v 试验测量结果							
T/K	p/MPa	$\rho/(g/cm^3)$	$c_v/(J/(g \cdot K))$	T/K	p/MPa	$\rho/(g/cm^3)$	$c_v/(J/(g \cdot K))$
280.15	10.04	1.148	0.957	365.15	14.07	0.868	1.053
285.15	14.37	1.147	0.960	370.15	15.91	0.868	1.051
290.15	18.69	1.147	0.960	375.15	17.76	0.867	1.062
295.15	22.98	1.146	0.963	380.15	19.61	0.867	1.064
300.15	27.26	1.145	0.966	385.15	21.45	0.866	1.053
290.15	4.700	1.097	0.974	390.15	23.30	0.866	1.091
295.15	8.390	1.096	0.979	395.15	25.14	0.866	1.114
300.15	12.08	1.095	0.979	400.15	26.98	0.865	1.075
305.15	15.77	1.094	0.976	405.15	28.83	0.865	1.103
310.15	19.43	1.093	0.968	395.15	11.97	0.654	1.445
315.15	23.08	1.093	0.985	400.15	12.93	0.653	1.371
320.15	26.72	1.092	0.983	405.15	13.90	0.653	1.339
315.15	5.880	1.009	0.986	410.15	14.87	0.653	1.291
320.15	8.700	1.009	0.994	415.15	15.85	0.653	1.193
325.15	11.52	1.008	0.988	420.15	16.82	0.652	1.181
330.15	14.33	1.007	0.993	425.15	17.80	0.652	1.138
335.15	17.15	1.007	1.001	430.15	18.78	0.652	1.147
340.15	19.95	1.006	1.012	435.15	19.76	0.652	1.120
345.15	22.76	1.006	1.021	440.15	20.73	0.651	1.119
350.15	25.56	1.005	1.028	445.15	21.71	0.651	1.027
355.15	28.35	1.005	1.016	450.15	22.69	0.651	1.060
350.15	8.580	0.870	1.039	455.15	23.68	0.651	1.071
355.15	10.40	0.869	1.049	460.15	24.65	0.651	1.037
360.15	12.23	0.869	1.043				

(待续)