

用 ThermalCal 软件辅助化工热力学教学^{*}

——压缩制冷循环计算

周少东^{1,2}, 吴磊^{1,2}, 钱超^{1,2}, 陈新志^{1,2}

(1. 浙江大学 化学工程与生物工程学院 浙江省化工高效制造技术重点实验室, 浙江 杭州 310027;

2. 浙江大学衢州研究院, 浙江 衢州 324000)

[摘要] 压缩制冷循环计算是化工热力学教学中的重要内容, 但因其计算过程复杂、计算量大, 成为教学中的一大难题。文章介绍了采用 ThermalCal 软件辅助计算以氟里昂 HCFC-22 为制冷剂的理想压缩制冷循环的过程。该示例有助于学生提高计算效率, 加深对压缩制冷循环计算内核的理解, 从而能够有效改善课堂教学效果。

[关键词] 化工热力学; 压缩制冷循环; 氟里昂; ThermalCal

Teaching of Chemical Engineering Thermodynamics Based on ThermalCal Software——Calculation of Compression Refrigeration Cycle

Zhou Shaodong^{1,2}, Wu Lei^{1,2}, Qian Chao^{1,2}, Chen Xinzhil^{1,2}

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Advanced Chemical Engineering Manufacture Technology, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027; 2. Institute of Zhejiang University-Quzhou, 78 Jinhua Boulevard North, Quzhou, Zhejiang 324000)

Abstract: The calculation of compression refrigeration cycle is an important part of teaching of chemical engineering thermodynamics, but its calculation process is complex and the calculated amount is large, which is a big problem in teaching. In this paper, Freon HCFC-22 is used as a refrigerant, and the calculation process of the ideal compression refrigeration cycle is demonstrated with the assistance of ThermalCal software. This example is beneficial for students to improve computational efficiency and deepen the understanding on the calculation of the compression refrigeration cycle, which can improve

[作者简介] 周少东(1986-),男,研究员,博士;吴磊(1994-),男,硕士生;钱超(1978-),男,教授;陈新志(1962-),男,教授,博士。

[通信作者] 陈新志, E-mail: xzchen@zju.edu.cn。

^{*} 基金项目: 2018 年浙江省高等教育“十三五”第一批教学改革研究项目“工科专业学位硕士产学研基地化培养模式探索与实践”(编号: jg20180022); 浙江大学工程师学院专业学位研究生实践教学品牌课程建设项目。

classroom teaching efficiency.

Key words: Chemical engineering thermodynamics; Compression refrigeration cycle; Freon; ThermalCal

化工热力学是化学工程重要的分支学科之一,旨在基于经典热力学原理,并结合反映系统特性的模型,解决化工过程中的实际问题。使物系的温度降到低于周围环境中物质温度的过程称为制冷过程,其在日常生活、工业技术领域起着越来越重要的作用^[1]。原理、模型、应用作为化工热力学内容的三要素,在推算物性方面体现了较高的效率和强大的功能,能够较准确地模拟计算压缩制冷循环过程,对优化制冷系统、提高制冷效率具有重要的意义。计算过程中需根据均相封闭体系热力学原理,引入反映系统特征的模型,推算一定工况条件下的制冷循环所及关键设备上状态点的物性数据及制冷循环效率 COP (Coefficient of Performance)。

压缩制冷循环过程的模拟计算过程中会涉及大量关于焓变、熵变等基础物性参数的计算,教师在教学中把过多的时间和精力用于讲解计算过程显然是不明智的。早在 20 世纪,就已经有学者利用计算机来辅助计算物质的热力学性质^[2-3],本课

题组之前也就 Aspen 软件辅助化工热力学教学进行了探索^[4-6]。ThermalCal 软件是一款计算热力学物性参数的软件,与 Aspen 软件相比具有占用内存小、运行更加流畅的特点。利用该软件可以进行均相性质计算、纯物质和混合物气液平衡计算,其中,均相性质计算和纯物质的气液平衡计算所用的模型是 PR 状态方程;混合物气液平衡计算可以选择使用 PR 状态方程或 Wilson 活度系数方程。因此,本文主要介绍利用 ThermalCal 软件辅助以 HCFC-22 为制冷剂的理想压缩制冷循环过程的模拟计算,以简化计算过程,提高课堂教学效率。

一、压缩制冷过程及物性计算原理

(一)理想压缩制冷循环

压缩制冷循环过程涉及压缩机、冷凝冷却器、节流膨胀阀、蒸发器和连接管道等设备 & 部件。为了便于分析和计算,我们对主要设备与过程进行了理想化处理(见表 1),使之简化为理想压缩制冷循环,其 T-S 图如图 1 所示。

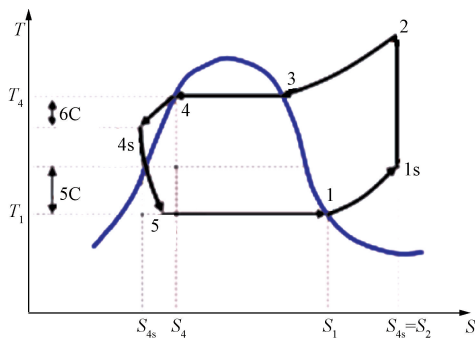
表 1 理想压缩制冷循环设备与过程分析表

过程	设备	理想化处理	T-S 图上
1→1s	管道	等压升温	斜线
1s→2	压缩机	绝热可逆压缩,等熵	垂线
2→3	冷却器	等压冷却至饱和蒸汽	斜线
3→4	冷凝器	等温等压冷凝至饱和液体	水平线
4→4s	管道	等压降温	斜线
4s→5	节流阀	绝热节流膨胀,等焓	斜线
5→1	汽化器	等温等压蒸发至饱和蒸汽	水平线

在循环系统中,制冷剂的饱和蒸汽 1 进一步吸收低温热(对提高制冷量有利)而升温到 1s,被压缩机吸入并压缩成高温高压气体 2,经冷却器冷却至饱和蒸汽 3,再冷凝成饱和液体 4。为了获得更高的制冷量,饱和液体 4 进一步向环境释放热量而降温到压缩液体 4s。该压缩液经节流阀

膨胀,成为蒸发温度下的湿蒸汽 5。最后,湿蒸汽 5 吸低温热汽化成初始点饱和蒸汽 1,从而完成制冷循环。

该制冷循环能带走蒸发温度(低温)下的热量 Q_0 ,即制冷量,并在冷凝温度(高温)下放出热,完成该循环需要消耗压缩机的机械功 W_s 。单位机

图1 理想压缩制冷循环的 T - S 图

械功所产生的制冷量 ($COP = Q_0 / W_s$) 称为制冷效率。对于给定的制冷循环, COP 取决于循环过程的工况条件和制冷剂的性质。

由上述分析知, 理想压缩制冷循环的效率可以用制冷剂在不同点的焓来表达:

$$COP = \frac{Q_0}{W_s} = \frac{H_{1s} - H_5}{H_2 - H_{1s}} = \frac{H_{1s} - H_{4s}}{H_2 - H_{1s}} \quad (1)$$

(二) 理想压缩制冷循环工况条件

本实例规定了如下的压缩制冷工况条件: 蒸发温度 $T_1 = T_5 = 11^\circ\text{C} = 284.15\text{K}$, 冷凝温度 $T_3 = T_4 = 39^\circ\text{C} = 312.15\text{K}$, 吸气温度 $T_{1s} = 16^\circ\text{C} = 289.15\text{K}$, 膨胀温度 $T_{4s} = 33^\circ\text{C} = 306.15\text{K}$ 。

(三) 制冷剂 HCFC-22 的模型与参数

本实例选择的模型有 PR 状态方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2)$$

和理想气体等压热容模型

$$\frac{C_p^{\text{ig}}}{R} = c_1 + c_2 \left(\frac{T}{T_c} \right) + c_3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 + c_4 \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \quad (3)$$

为了确定 PR 方程常数, 需要给定 HCFC-22 的临界参数和偏心因子^[1]: $T_c = 369.20\text{K}$, $p_c = 4.975\text{MPa}$, $\omega = 0.215$ 。另外, C_p^{ig} 的模型参数为^[1]: $c_1 = 2.077\ 219$, $c_2 = 7.176\ 175$, $c_3 = -1.914\ 945$, $c_4 = 0.184\ 800$ 。

(四) 理想压缩制冷循环效率及状态参数的计算

在纯制冷剂的循环中, 1、1s、2、3、4、4s 和 5 点的变化过程属于均相封闭系统的变化过程。其中, 制冷剂在 1s、2、4s 点处于单相状态, 确定两个强度

性质为独立变量后, 其余强度性质可作为从属变量被求出; 而制冷剂在 1、3、4 点则处于气液平衡状态, 只需确定一个强度性质为独立变量, 其余强度性质就可作为从属变量被求出。求得关键点上制冷剂的焓值后, 就可以计算出制冷效率 COP 。

(五) 物性推算公式

经典热力学原理与 PR 模型结合, 得到了标准偏离焓式

$$\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{2^{1.5} bRT} \left(a + mT \left(\frac{aa_c}{TT_c} \right)^{0.5} \right) \ln \frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b} \quad (4)$$

和标准偏离熵式

$$\frac{S - S^{\text{ig}}_{p_0=p}}{R} = \ln \frac{p(V-b)}{RT} - \frac{m}{2^{1.5} bR} \left(\frac{aa_c}{TT_c} \right)^{0.5} \ln \frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b} \quad (5)$$

逸度系数式为

$$\ln \varphi = Z - 1 - \ln \frac{p(V-b)}{RT} - \frac{a}{2^{1.5} bRT} \ln \frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b} \quad (6)$$

气液平衡准则为

$$\varphi^{\text{sv}} = \varphi^{\text{sl}} \quad (7)$$

二、理想压缩制冷循环的模拟计算过程

(一) 状态点 1、3、4 的状态参数计算

状态点 1、3、4 的状态参数计算属于纯物质的气液平衡计算, 确定独立变量 T 后, 可以通过 ThermalCal 软件直接计算得到标准偏离焓 $\left[\frac{H(T_n, p_n) - H^{\text{ig}}(T_n)}{RT_n} \right]$ 、标准偏离熵 $\left[\frac{S(T_n, p_n) - S^{\text{ig}}(T_n, p_n)}{R} \right]$ 、压强 p 及摩尔体积 V_n 。以状态点 1 的计算为例, ThermalCal 软件的计算过程如下: 1. 打开 ThermalCal 软件, 选择气液平衡计算中的纯物质计算; 2. 选择独立变量 T 并输入 $T = 284.15\text{K}$, 再输入临界参数及偏心因子 (见图 2); 3. 点击“计算”, 在“两相性质与方程常数”及“偏离函数”选项卡下读取计算结果 (见图 3)。完整的计算结果如表 2 所示。



图 2 状态点 1 的参数输入

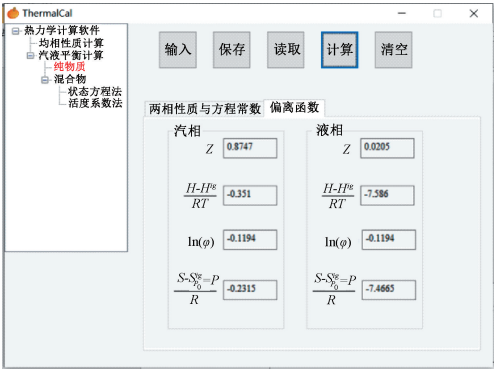


图 3 状态点 1 的计算输出

表 2 状态点 1 的计算结果

独立变量	计算结果
$T_1=284.15\text{K}$	饱和气相： $p_1^s=0.702\text{ 7MPa}; V_1^{\text{sv}}=2\text{ 940.684 2cm}^3\cdot\text{mol}^{-1};$ $\left[\frac{H-H^{\text{ig}}}{RT}\right]_1^{\text{sv}}=-0.351; \left[\frac{S-S^{\text{ig}}_{p_0=p}}{R}\right]_1^{\text{sv}}=-0.231\text{ 5}$
	饱和液相： $p_1^s=0.702\text{ 7MPa}; V_1^{\text{sl}}=68.723\text{ 3cm}^3\cdot\text{mol}^{-1};$ $\left[\frac{H-H^{\text{ig}}}{RT}\right]_1^{\text{sl}}=-7.586; \left[\frac{S-S^{\text{ig}}_{p_0=p}}{R}\right]_1^{\text{sl}}=-7.466\text{ 5}$

(二)状态点 1s 和 4s 的状态参数计算

状态点 1s 和 4s 的状态参数计算属于纯物质的均相性质计算。确定独立变量 T 和 p 后,可以通过 ThermalCal 软件直接计算得到标准偏离焓 $\left[\frac{H(T_n,p_n)-H^{\text{ig}}(T_n)}{RT_n}\right]$ 、标准偏离熵 $\left[\frac{S(T_n,p_n)-S^{\text{ig}}(T_n,p_n)}{R}\right]$ 及摩尔体积 V_n 。以

状态点 1s 的计算为例,ThermalCal 软件的计算过程如下:1. 打开 ThermalCal 软件,选择均相性质计算;2. 在“独立性质”选项卡下输入独立变量 T 、 p 和并选择相态;3. 在“临界参数”选项卡下输入物质的临界参数和偏心因子;4. 点击“计算”,在“总体性质”选项卡下读取计算结果。计算结果如表 3 所示。

表 3 状态点 1s 的计算结果

独立变量	计算结果
$T_{1s}=289.15\text{K}$ $p_{1s}=p_1^s=0.7072\text{MPa}$	气相： $V_{1s}^v=2\text{ 993.199 6 cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ $\left[\frac{H-H^{\text{ig}}}{RT}\right]_{1s}^v=-0.336\text{ 4}; \left[\frac{S-S^{\text{ig}}_{p_0=p}}{R}\right]_{1s}^v=-0.222\text{ 2}$

(三)状态点 2 的状态参数计算

制冷剂在点 2 的物性计算属于均相性质计算。已知 $p_2=p_3^s=1.499\text{ 3MPa}$,但温度未知。

本例已规定压缩为绝热可逆过程,故制冷剂在 2 点与在 1s 点等熵。已知 p_2 和 $S_2(=S_{1s})$ 两个强度性质,可计算出制冷剂在 2 点的其他强度性质。

为方便计算,先求解 T_2 。

$$\begin{aligned}
 & S(T_2, p_2) - S(T_{1s}, p_{1s}) \\
 &= [S(T_2, p_2) - S^{\text{ig}}(T_2, p_2)] - \\
 & [S(T_{1s}, p_{1s}) - S^{\text{ig}}(T_{1s}, p_{1s})] + \\
 & [S^{\text{ig}}(T_2, p_2) - S^{\text{ig}}(T_{1s}, p_{1s})] \\
 &= \left[\frac{S(T_2, p_2) - S^{\text{ig}}(T_2, p_2)}{R} \right] R - \\
 & \left[\frac{S(T_{1s}, p_{1s}) - S^{\text{ig}}(T_{1s}, p_{1s})}{R} \right] R + \\
 & R \int_{T_{1s}}^{T_2} \frac{C_p^{\text{ig}}}{RT} dT - R \ln \frac{p_2}{p_{1s}} \quad (8)
 \end{aligned}$$

上述方程中的 p_2 已知,因此该方程仅为关于 T_2 的一元方程,可通过人工迭代进行求解,当满足 $|S(T_2, p_2) - S(T_{1s}, p_{1s})| < 0.001$ 时,认为迭代收敛。给定 T_2 初始值 330.15K,经多次迭代解得 $T_2 = 330.01\text{K}$ 。已知 T_2 和 p_2 ,可由 ThermalCal 软件计算出制冷剂在 2 点的标准偏离焓、标准偏离熵及摩尔体积,计算过程与 1s 点类似。

(四)状态点 5 的状态参数计算

制冷剂在 5 点是湿蒸汽,在计算其在 5 点的性质之前,先求出其在各状态点相对于状态点 1 的焓、熵值。即令 $H(T_1, p_1) = H_1^{\text{sv}}(T_1 = 284.15\text{K}, p_1 = 0.7027\text{MPa}) = 0, S(T_1, p_1) = S_1^{\text{sv}}(T_1 = 284.15\text{K}, p_1 = 0.7027\text{MPa}) = 0$,由热力学原理得到制冷剂在任一状态点(n)相对于状态点 1 的焓值计算式

$$\begin{aligned}
 & H(T_n, p_n) = H(T_n, p_n) - H(T_1, p_1) \\
 &= [H(T_n, p_n) - H^{\text{ig}}(T_n)] - [H(T_1, p_1) - \\
 & H^{\text{ig}}(T_1)] + [H^{\text{ig}}(T_n) - H^{\text{ig}}(T_1)] \\
 &= RT_n \left[\frac{H(T_n, p_n) - H^{\text{ig}}(T_n)}{RT_n} \right] - \\
 & RT_1 \left[\frac{H(T_1, p_1) - H^{\text{ig}}(T_1)}{RT_1} \right] + R \int_{T_1}^{T_n} \frac{C_p^{\text{ig}}}{R} dT \quad (9)
 \end{aligned}$$

和熵值计算式

$$\begin{aligned}
 & S(T_n, p_n) = S(T_n, p_n) - S(T_1, p_1) \\
 &= [S(T_n, p_n) - S^{\text{ig}}(T_n, p_n)] - [S(T_1, p_1) - \\
 & S^{\text{ig}}(T_1, p_1)] + [S^{\text{ig}}(T_n, p_n) - S^{\text{ig}}(T_1, p_1)]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left[\frac{S(T_n, p_n) - S^{\text{ig}}(T_n, p_n)}{R} \right] R - \\
 & \left[\frac{S(T_1, p_1) - S^{\text{ig}}(T_1, p_1)}{R} \right] R + \\
 & R \int_{T_1}^{T_n} \frac{C_p^{\text{ig}}}{RT} dT - R \ln \frac{p_n}{p_1} \quad (10)
 \end{aligned}$$

对于任意状态点(n),其 T_n, p_n, V_n 、标准偏离焓 $\left[\frac{H(T_n, p_n) - H^{\text{ig}}(T_n)}{RT_n} \right]$ 和标准偏离熵

$\left[\frac{S(T_n, p_n) - S^{\text{ig}}(T_n, p_n)}{R} \right]$ 均已求出。结合 C_p^{ig} 模型和参数,可通过式(9)和(10)手动求出制冷剂在各点焓和熵 $H(T_n, p_n)$ 和 $S(T_n, p_n)$ 。

由式(9)和(10)也可计算出与状态点 1 同温度、压强下的饱和液相的焓 $H_1^{\text{sl}}(T_n, p_n)$ 和熵 $S_1^{\text{sl}}(T_n, p_n)$,解得

$$H_1^{\text{sl}} = -17092.13\text{J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S_1^{\text{sl}} = -60.152\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据湿蒸汽的焓与饱和气、液相焓的关系式

$$H_1^{\text{sl}}(1-x) + H_1^{\text{sv}}x = H_5 = H_{4s} \quad (11)$$

求出干度

$$x = 0.141278$$

求得湿气的熵

$$S_5 = S_1^{\text{sl}}(1-x) + S_1^{\text{sv}}x = -51.654\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (12)$$

根据表 2 中制冷剂在 1 点的饱和气、液相摩尔体积 $V_1^{\text{sv}} = 2490.6842\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $V_1^{\text{sl}} = 68.7233\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,计算湿蒸汽的摩尔体积

$$V_5 = V_1^{\text{sl}}(1-x) + V_1^{\text{sv}}x = 410.8931\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (13)$$

三、计算结果

理想压缩制冷循环相关状态点的相态及其状态参数值如表 4 所示。

根据 COP 的定义和表 4 相关点的焓值,得到理想压缩制冷循环效率为

$$\begin{aligned}
 \text{COP} &= \frac{Q_0}{W_s} = \frac{H_{1s} - H_{4s}}{H_2 - H_{1s}} = \\
 & \frac{294.08 - (-14677.38)}{1953.94 - 294.08} = 9.02 \quad (14)
 \end{aligned}$$

表 4 理想压缩制冷循环相关状态点的相态及其 T, p, V, H, S 值

状态点(n)	相态	T (K)	p (MPa)	V (cm ³ /mol)	H (J·mol ⁻¹)	S (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
1	饱和气体	284.15	0.702 7	2 940.68	0	0
1s	过热气体	289.15	0.702 7	2 993.20	294.08	1.032
2	过热气体	330.01	1.499 3	1 501.01	1 953.94	1.032
3	饱和气体	312.15	1.499 3	1 349.05	710.36	-2.842
4	饱和液体	312.15	1.499 3	77.21	-13 953.90	-49.821
4s	压缩液体	306.15	1.499 3	74.82	-14 677.38	-52.162
5	气液共存	284.15	0.702 7	410.89	-14 677.38	-51.654

四、结论

利用 ThermalCal 软件辅助进行压缩制冷循环的模拟计算,能够有效减轻计算压力,且计算结果精确,操作步骤简单易行,有利于教师将更多的时间和精力放在压缩制冷循环原理的教学中,从而提高学生对知识的应用能力。

本应用实例表明,根据热力学“三要素”,从一个状态方程和低压等压热容模型出发,结合物性计算软件 ThermalCal,可以实现多种有用的热力学数据的推算。热力学“三要素”体现出强大的物性推算功能,不仅有助于节约实验材料与成本,提高工作效率,而且能够得到实验不能直接测量的物性数据,对工业过程的设计、操作与优化具有重要的意义。对学生而言,本应用实例将化工过程的基础计算、流程模拟统一起来,有助于增强他们应用热力学知识解决实际问题的能力。

(文字编辑:李丽妍)

参考文献:

[1] 陈新志,蔡振云,钱超.化工热力学[M].4版.北京:化

学工业出版社,2015:3,160,213,215.

[2] Kartsounes G T, Erth R A. Computer calculations of the thermodynamic properties of refrigerants 12,22 and 502[J]. ASHRAE Transactions, 1971, 77:88.

[3] Chan C Y, Haselden G G. Computer-based refrigerant thermodynamic properties. Part 1: basic equations propriétés thermodynamiques des frigorigènes calculées par ordinateur. 1e partie. Equations fondamentales[J]. International Journal of Refrigeration, 1981,4(1):7-12.

[4] 陈新志,张哲明,钱超.用 Aspen 软件辅助化工热力学教学(一)状态方程计算流体的 p-V-T 性质[J].教育教学论坛,2016(21):214-216.

[5] 陈新志,张哲明,钱超.用 Aspen 软件辅助化工热力学教学(二)均相热力学性质推算[J].教育教学论坛,2016(24):179-181.

[6] 陈新志,张哲明,钱超.用 Aspen 软件辅助化工热力学教学——(三)纯物质的饱和热力学性质计算[J].教育教学论坛,2016(26):177-179.