

文章编号:0253-4339(2013) 05-0023-05
doi:10. 3969/j. issn. 0253-4339. 2013. 05. 023

自然制冷剂 R290 与冷冻机油的相溶性研究

杨瑞杰¹ 杨忠学^{1,2} 孙 蓉^{1,2} 陈毓暑¹ 张 玲¹ 刘 强¹

(1 中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055;2 香港中文大学 香港)

摘 要 为了探讨制冷剂 R290 与冷冻机油的相溶性,建立了一套油与制冷剂相溶性测试实验台,考察了制冷剂 R290 与矿物油、POE 油、PAG 油、AB 油五种类型冷冻机油的相溶性。结果表明,制冷剂 R290 在五种冷冻机油中的溶解质量百分含量顺序为:AB 油>环烷基矿物油>烷基矿物油>POE 油>PAG 油;R290 在烷基矿物油、POE 油、PAG 油中的溶解质量百分含量均随温度的增大而降低,随压力的增大而升高;在环烷基矿物油、POE 油、PAG 油中的溶解质量百分含量均随运动粘度增大而降低;与运动粘度相比,温度和压力对 R290 在冷冻机油中的溶解质量百分含量影响较大。

关键词 制冷剂; R290; 冷冻机油; 相溶性

中图分类号:TB61⁺2

文献标识码:A

Investigation on the Miscibility of Lubricants with Natural Refrigerant R290

Yang Ruijie¹ Yang Zhongxue^{1, 2} Sun Rong^{1, 2} Chen Yushu¹ Zhang Ling¹ Liu Qiang¹

(1. Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen, 518055, China; 2. The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract In order to explore the miscibility of lubricants with the natural refrigerant R290, an experimental device was established. The miscibility of naphthenic oil, paraffinic oil, polyol ester, polyalkylene glycol and alkylbenzene with the natural refrigerant R290 was investigated. The results showed that the dissolution of the highest mass percentages of the refrigerant R290 was in the AB oil, followed by naphthenic oil and paraffinic oil, and finally polyol ester and polyalkylene glycol. The dissolution of the mass percentage of R290 in paraffinic oil, polyol ester and polyalkylene glycol decreased with increasing temperature, and increased with increasing pressure. Moreover, the dissolution of the mass percentage of R290 in a naphthenic oil, polyol ester and polyalkylene glycol decreased with increasing viscosity. Compared with viscosity, temperature and pressure presented greater influence on the dissolution percentage of R290 in lubricants.

Keywords refrigerant; R290; refrigerant oil; miscibility

臭氧层破坏和全球温暖化已成为日益严峻的全球环境问题,与此同时制冷行业面临着严峻挑战。由于不含卤原子的碳原子数 2~4 左右的低级烃或氨、二氧化碳等自然工质不会破坏臭氧层,且对地球的温室效应的影响与氯系或非氯系氟化烃相比也非常的低,所以最近被重新认识。R290(propane) 又称丙烷, ODP=0, GWP 很小,不改变自然界碳氢化合物的含量,对温室效应没有直接影响;另外 R290 具有优异的热力性能,不需要合成,价格低廉;丙烷的主要物理性质与 R22 制冷工质极其相近,在 R22 制冷系统中可直接替代 R22^[1-5],将大幅度降低制冷系统的替代成本。

冷冻机油是制冷系统中重要的功能流体,制冷剂循环过程不可避免的携带部分冷冻机油进入循环,两者之间的相溶性直接影响制冷系统的工作性能。若只能部分溶解,当温度降低时会发生制冷剂与油的分离,

密度小的油就会浮在制冷剂之上,造成底部制冷剂层的粘度过小,引起压缩机润滑不良;另外,还会造成蒸发器和冷凝器回油困难而影响传热效率。若制冷剂与冷冻机油互溶性过好,制冷剂会将冷冻机油稀释而导致粘度过小,也会引起压缩机润滑不良和降低制冷效率^[6-8]。因此,与制冷剂相溶性适度的冷冻机油的寻找具有重要意义。目前对 R290 的热力性能研究较多,而对 R290 和冷冻机油之间相溶性的报道却很少。

因此这里建立了油与制冷剂相溶性测试实验台,并在此基础上进行了制冷剂 R290 与环烷基矿物油、烷基矿物油、POE 油、PAG 油、AB 油五种类型冷冻机油的相溶性实验,考察了油粘度、温度、压力对其相溶性的影响,以期 R290 制冷机的应用推广提供理论依据。

1 实验方法与装置

制冷剂与冷冻机油相溶性测试装置包括平衡釜装置、恒温装置、分压器、流量采集装置和制冷剂气瓶。如图1所示,平衡釜装置包括平衡釜1、搅拌器2、真空泵6以及用于连接各个部件的不锈钢管道。搅拌器2和真空泵6分别与平衡釜1连接。恒温装置包括恒温槽3,平衡釜1设置在恒温槽3中。流量采集装置由流量计10和流量采集系统11组成,流量计10分别与平衡釜1、流量采集系统11和制冷剂气瓶9相连接。分压器8设置在所述流量计10和制冷剂气瓶9之间。分压器8和制冷剂气瓶9之间还可以设置一气瓶阀12。平衡釜装置还包括压力计7,压力计7设置在平衡釜1上。

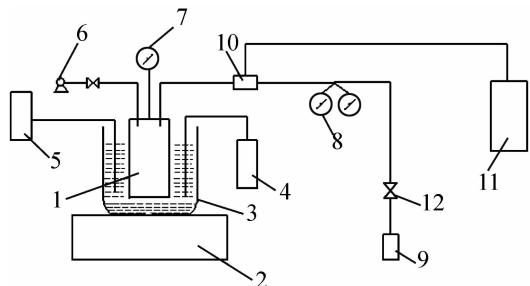


图1 制冷剂与冷冻机油相溶性测试实验台简图

Fig. 1 Test platform diagram of the miscibility of lubricants with refrigerants

2 实验过程

2.1 冷冻机油的选取

冷冻机油主要分为三大类,即矿物油、酯类油(POE)、和聚醚类油(PAG)等^[9]。另外,烷基苯油也是较常用的冷冻机油。实验选取烷基矿物油、环烷基矿物油、POE油、PAG油、AB油五种冷冻机油作为考察对象,研究R290和冷冻机油的相溶性。

2.2 实验步骤

1)向干净的平衡釜1内通入一定量气体,记录平衡釜压力7和实验温度,通过流量采集系统11和平衡釜1的尺寸,对测量冷冻机油中制冷剂溶解度的装置的气密性进行校准;

2)把已加入已知质量冷冻机油的平衡釜1放入恒温槽3内,打开搅拌器2,通过控温装置4调节温度至目标值,抽真空去除油品中空气和杂质,并记录液面刻度,在已知平衡釜1尺寸的情况下,计算出平衡釜1内液面上方的容积;

3)打开气瓶阀12、分压器8、流量计10、流量采集系统11,向平衡釜1内通入待测的制冷剂气体;

4)经过一段时间后,平衡釜1内的气液相间达到平衡,液面上方的气相压力由渐渐升高到变为稳定,记录此时平衡釜1内压力以及液面刻度;

5)通过气体状态方程可推算出溶解气体的质量,结合冷冻机油的质量可得该压力及温度下该制冷剂气体在实验冷冻机油中的溶解度。

冷冻机油中溶解制冷剂的摩尔数计算公式如下:

$$n = \frac{p_{\text{平衡}}(V_{\text{气}} - \frac{h_2 V_{\text{冷冻机油}}}{h_1})}{RT_{\text{平衡}}} \quad (1)$$

式中: n 为冷冻机油中溶解制冷剂的摩尔数; $p_{\text{平衡}}$ 和 $T_{\text{平衡}}$ 分别为气液相平衡时的压力和温度; $V_{\text{气}}$ 和 $V_{\text{冷冻机油}}$ 分别为相平衡时充入平衡釜内总制冷剂气体的体积以及冷冻机油的体积; h_1 和 h_2 分别为未充制冷剂和达到气液相平衡时液面的高度。

冷冻机油中溶解制冷剂的质量百分数计算公式如下:

$$W = \frac{n \cdot \bar{M}}{m_{\text{油}} + n \cdot \bar{M}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W 为冷冻机油中溶解制冷剂的质量百分数; $\bar{M}$ 为制冷剂的相对分子质量; $m_{\text{油}}$ 为冷冻机油的质量。

装置可用于多种气体尤其是制冷剂气体在冷冻机油中的溶解度测量,可测量压力在0~2MPa范围,温度在-20℃~70℃范围内制冷剂在冷冻机油中的溶解度。

实验中所选取的制冷剂为丙烷(R290),冷冻机油质量为90g,冷冻机油40℃运动粘度为56~100mm²/s,压力范围为0.3~0.6MPa,温度范围为16~46℃。

3 结果与分析

3.1 冷冻机油类型对相溶性的影响

图2示出了40℃运动粘度为100mm²/s、压力为0.5MPa、温度为26℃的实验条件下制冷剂R290在AB油、环烷基矿物油、烷基矿物油、POE油、PAG油五种冷冻机油中的溶解质量百分含量。从图中可以看出,PAG油中R290制冷剂的溶解质量百分含量最低,其次是POE油,最后是烷基矿物油、环烷基矿物油和AB油。根据基团贡献法^[10],R290和油混合物可以看作由不同独立的官能团(-CH₃, -CH₂, -CH, -COO, 等)所组成的溶液,冷冻机油的官能团与R290的分子结构越接近,二者的热力学性质越相似,相溶性越好。而制冷剂R290在AB油和环烷基矿物油中溶解质量百分含量较大的原因可能是AB油、环烷基矿物油分子结构具有环状基团,油分子间

的空间较大,这便于制冷剂 R290 分子的进入,增加了制冷剂在油中的溶解度。

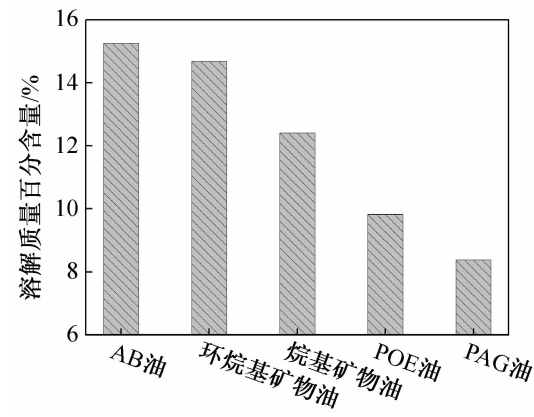


图 2 制冷剂 R290 在五中冷冻机油中的溶解质量百分含量(100mm²/s、26℃、0.5MPa)

Fig. 2 Miscibility of refrigerant R290 in refrigerant oils in mass percentage (100mm²/s、26℃、0.5MPa)

3.2 压力对相溶性的影响

图 3 示出了温度为 26℃ 的实验条件下制冷剂 R290 在烷基矿物油、POE 油、PAG 油三种类型冷冻机油中的溶解质量百分含量随压力的变化曲线。从图中可以看出,制冷剂在三种油中的溶解百分含量均随压力的增大而增高。根据拉乌尔定律可知,溶液的平衡蒸汽压为:

$$p_{\text{平衡}} = p_A^* X_A + p_B^* X_B \tag{3}$$

式中 p_A^* 、 p_B^* 分别为在该温度是纯制冷剂、纯冷冻机油的蒸汽压, X_A 、 X_B 分别为该温度下液相中纯制冷剂、纯冷冻机油的摩尔分数。由于体系中油量一定,且该温度下 p_A^* 、 p_B^* 均为定值,又因冷冻机油可看作非挥发工质^[11], p_B^* 、 X_B 变化非常小,根据拉乌尔定律,所以随着平衡蒸汽压 $p_{\text{平衡}}$ 的增大,纯制冷剂的摩尔分数 X_A 随之增大,即 R290 在油中的溶解质量百分含量随着压力增大而升高。

3.3 温度对相溶性的影响

图 4 示出了压力为 0.5MPa 的实验条件下制冷剂 R290 在烷基矿物油、POE 油、PAG 油三种类型冷冻机油中的溶解质量百分含量随温度的变化曲线。从图中可以看出,制冷剂在三种油中的溶解质量百分含量均随温度的增大而降低。因为温度越高,气体分子运动越剧烈,在运动过程中就更容易逸出溶液表面,R290 的饱和蒸气压越大,平衡蒸汽压 $p_{\text{平衡}}$ 不变情况下, p_A^* 增大将导致 X_A 的降低,故制冷剂在油中的溶解度随温度的增高逐渐降低。

3.4 冷冻机油粘度对相溶性的影响

图 5 示出了压力为 0.5MPa、温度为 26℃ 的实验

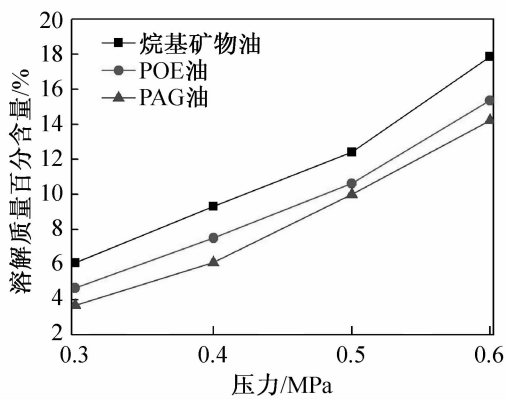


图 3 制冷剂 R290 在烷基矿物油、POE、PAG 三种类型冷冻机油中的溶解质量百分含量随压力的变化曲线(26℃)

Fig. 3 Curve of the miscibility of refrigerant R290 in paraffinic oil, POE oil and PAG oil with pressure in mass percentage (26℃)

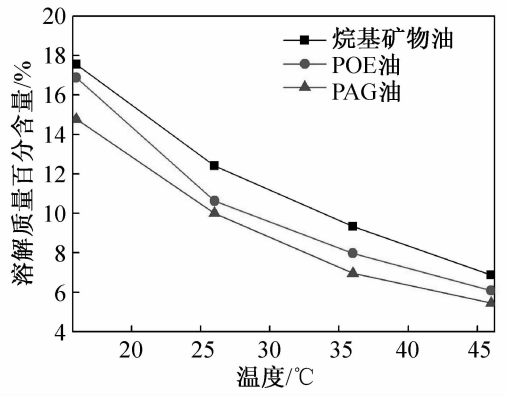


图 4 制冷剂 R290 在烷基矿物油、POE、PAG 三种类型冷冻机油中的溶解质量百分含量随温度的变化曲线(0.5 MPa)

Fig. 4 Curve of the miscibility of refrigerant R290 in paraffinic oil, POE oil and PAG oil with temperature in mass percentage(0.5 MPa)

条件下制冷剂 R290 在环烷基矿物油、POE 油、PAG 油三种类型冷冻机油中的溶解质量百分含量随 40℃ 运动粘度的变化曲线。由图可知,制冷剂 R290 在三种油中的溶解百分含量均随运动粘度的增大而有所降低;与温度、压力相比,运动粘度对制冷剂在油中的溶解质量百分含量的影响较小。R290 在三种油中的溶解质量百分含量随运动粘度增大而降低的原因可能是,运动粘度增大的主要因素是油分子量的增大,油分子量的增大必然带来油饱和蒸汽压的降低,根据拉乌尔定律, $p_{\text{平衡}}$ 、 p_A^* 、 p_B^* 均不变的情况下, X_B 的增大引起 X_A 的降低;另外,冷冻机油的饱和蒸气压非常小^[11],不同运动粘度所引起的饱和蒸汽压的变

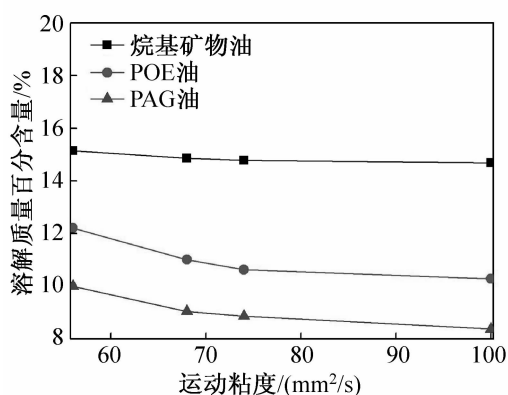


图5 制冷剂 R290 在环烷基矿物油、POE、PAG 三种类型冷冻机油中的溶解质量百分含量随 40℃运动粘度的变化曲线(26℃、0.5 MPa)

Fig.5 Curve of the miscibility of refrigerant R290 in naphthenic oil, POE oil and PAG oil with viscosity in mass percentage(26℃、0.5 MPa)

化对体系中制冷剂溶解质量百分含量的影响较小。制冷剂在油中的溶解质量百分含量在低粘度范围内随运动粘度的增大而降低的趋势较高粘度范围内显著,可能冷冻机油的饱和蒸气压在低粘度的变化较高粘度明显的缘故。

4 结论

同种条件下,制冷剂 R290 在五中冷冻机油中的溶解质量百分含量顺序为:AB 油 > 环烷基矿物油 > 烷基矿物油 > POE 油 > PAG 油;R290 在烷基矿物油、POE 油、PAG 油中的溶解质量百分含量均随温度的增大而降低,而随压力的增大而升高;R290 在环烷基矿物油、POE 油、PAG 油中的溶解质量百分含量均随运动粘度增大而降低;与运动粘度相比,温度和压力对 R290 在冷冻机油中的溶解质量百分含量的影响较大。

参考文献

[1] 阎琳. 丙烷 R290 在家用空调器中替代 R22 的研究[J]. 南京理工大学学报:自然科学版,1999(4):170-173. (Yan Lin. A study on substituting propane R290 for R22 in household air conditioner [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 1999(4): 170-173.)

[2] Jian Bo Chen, He Li, Ling Xi. Performance of Air Cooled Heat Pump Air Conditioner with Natural Refrigerant R1270 and R290 to Replace R22 [J]. Advanced Materials Research, 2011(374/375/376/377): 484-487.

[3] 李廷勋,杨九铭,曾昭顺,等. R290 灌注式替代 R22 空调整机性能研究[J]. 制冷学报,2010,31(4):31-34. (Li

Tingxun, Yang Jiuming, Zeng Zhaoshun, et al. Experiment on R290 substituting for R22 in a room air-conditioner [J]. Journal of Refrigeration, 2010,31(4):31-34.

[4] 肖洪海,张桃,胡艳. R290 小型家用空调器的性能匹配研究[J]. 制冷学报,2006,27(4):26-30. (Xiao Hong-hai, Zhang Tao, Hu Yan. Experimental research on performance of small room air conditioner with R290 [J]. Journal of Refrigeration, 2006,27(4):26-30.)

[5] Lampugnani G, Zgliczynski M. R290 as a Substitute of R502 and R22 in Commercial Refrigeration and Air Conditioning [C]// International Compressor Engineering Conference, 1996: 83-88.

[6] 李涛,李强,阚杰,等. 润滑油对制冷系统的影响[J]. 制冷与空调,2005(4):75-78. (Li Tao, Li Qiang, Kan Jie, et al. Impact of lubricating oil on refrigeration system [J]. Refrigeration and Air-Conditioning, 2005(4): 75-78.)

[7] 钱伟,王维,钱文波,等. 替代制冷剂 R134a/R290 与润滑油的互溶性实验研究[J]. 制冷与空调,2008(3):31-35. (Qian Wei, Wang Wei, Qian Wenbo, et al. Experimental investigation on the mutual solubility of R134a/R290 with lubricant [J]. Refrigeration and Air-Conditioning, 2008(3): 31-35.)

[8] 葛芊,阴建民,何茂刚,等. 替代工质 R152a 与 R22/R152a 的溶油性研究[J]. 西安交通大学学报,1996,30(5):13-16. (Ge Qian, Yin Jianmin, He Maogang, et al. Study on the miscibility of lubricants with the alternative refrigerant R152a and R22/R152a [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 1996, 30(5):13-16.)

[9] 董芝霞,刘龙虎,黄廷纪,等. 用于 HFC-134a 的新型冷冻机油[J]. 火炸药,1995(4):41-43, 33. (Dong Zhixia, Liu Longhu, Huang Tingji, et al. New refrigeration oil with HFC-134a [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1995(4):41-43, 33.)

[10] Mohammed Youbi-Idrissi, Jocelyn Bonjour. The effect of oil in refrigeration: Current research issues and critical review of thermodynamic aspects [J]. International Journal of Refrigeration, 2008,31(2):165-179.

[11] 李新中,王瑞祥,宗玉博. 含有冷冻机油制冷剂的饱和蒸气压实验研究[J]. 北京建筑工程学院学报,2009,25(2):4-8. (Li Xinzong, Wang Ruixiang, Zong Yubo. Saturated vapor pressure of refrigerant mixed with refrigeration oil [J]. Journal of Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2009, 25(2):4-8.)

通信作者简介

孙蓉,女(1968-),研究员,博导,集成所副所长,0755-86392158,E-mail:rong.sun@siat.ac.cn。研究方向:工业润滑材料、有机-无机复合功能性材料、储能材料等的开发与应用。现在进行的研究项目有:广东省中科院合作项目

(Y0E4031001)-面向绿色制冷压缩机系统成套润滑技术的开发与产业化,广东省引进创新科研团队计划资助项目(2011D052)-先进电子封装材料等。

About the corresponding author

Sun Rong (1968 –), female, Ph. D./lecturer, Shenzhen Institute of Advanced Integration Technology, (0755) 86392158, E-mail:rong.sun@siat.ac.cn. Research fields: Industrial lubrica-

ting materials, organic-inorganic functional composites and power-storage materials. The author takes on project supported by Project for cooperation of Guangdong Province and Chinese Academy of Sciences; the development and industrialization of complete lubrication technology for green refrigeration compressor system, and Program for Innovation Team of Guangdong province; the Advanced Electronic Packaging Materials.

(上接第 16 页)

Industry and Engineering (China), 2008,59 (S2):1-8.)

[10] 马伟斌,梅建滨,李戡洪,等. 太阳能空调系统性能分析[J]. 制冷学报,2000,21(4):13-17. (Ma Weibin, Mei Jianbin, Li Jianhong,et al. The performance analysis of solar air-conditioning system [J]. Journal of Refrigeration, 2000,21(4):13-17.)

[11] Savick D L, Vielmo H A, Krenzinger A. Three-dimensional analysis and investigation of the thermal and hydrodynamic behaviors of cylindrical storage tanks [J]. Renewable Energy, 2011,36(5): 1364-1373.

[12] Brown N M, Lai F C. Enhanced thermal stratification in a liquid storage tank with a porous manifold[J]. Solar Energy, 2011,85(7):1409-1417.

通信作者简介

李舒宏,男(1973 –),研究员,博士生导师,南京东南大学能源与环境学院,13705168965, E-mail:equart@163.com。研究方向:地源热泵、制冷、建筑节能及可再生能源利用等方面研究等。现进行的项目:“十二五”国家科技支撑计划课题(2011BAJ03B05);江苏省自然科学基金(BK2010199)。

About the corresponding author

Li Shuhong (1973 –), male, Ph. D., School of energy and environment, Southeast University, 13705168965, E-mail: equart@163.com. Research fields: research of ground source heat pump, refrigeration technology, building energy efficiency and the use of renewable energy and so on. The author takes on project supported by the 12th Five Year Key Technologies R&D Program of China (No. 2011BAJ03B05); Jiangsu Province Science Foundation of China (No. BK2010199).