

文章编号:0253-4339(XXXX)XX-0001-10
doi: 10.12465/issn.0253-4339.20260112001

储热型跨临界高温热泵系统的构建和性能研究

邓孟清 张健恺 陈健勇 陈颖 罗向龙 梁颖宗 何嘉诚 杨智

(广东工业大学材料与能源学院 广州 510006)

摘要 工业余热高效回收对实现工业“双碳”目标至关重要。本文针对中低温余热所面临的利用率低、大温升需求和时间不匹配等挑战,以回收空压站连续余热以满足工业间断高温热需求,开展了基于非共沸工质和梯级相变储热的跨临界高温热泵系统的设计与性能研究。首先,通过单目标优化,筛选出综合性能最优的非共沸工质 R290/cis-Butene(0.5/0.5),其 COP 为 3.31 且单位容积制热量(VHC)达到 5 975.63 kJ/m³。然后,获得了储热器的结构参数,确定梯级相变材料(PCM)的优化配置为高温石蜡与低温石蜡体积比 25:35。最后,研究了系统运行性能,结果表明:梯级 PCM 配置(Case1)降低了充放热过程中 PCM 温度不均匀性,并在放热过程中能维持更高的平均出口温度,其性能最优,平均 COP 达 2.88,且压缩机功耗最低。

关键词 跨临界;高温热泵;非共沸工质;梯级相变储热

中图分类号: TU833;TK02

文献标识码: A

Construction and Performance Study of a Transcritical High-Temperature Heat Pump System with Phase Change Thermal Storage

Deng Mengqing Zhang Jiankai Chen Jianyong Chen Ying Luo Xianglong Liang Yingzong
He Jiacheng Yang Zhi

(School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China)

Abstract Efficient recovery of industrial waste heat is crucial for achieving the industrial "dual-carbon" goals. In this study, we addressed the challenges associated to low- and medium-temperature waste heat, such as low utilization rates, demand for high-temperature lift, and temporal mismatch. We focused on recovering continuous waste heat from an air compressor station to meet intermittent high-temperature industrial heat demand. We also researched on the design and performance of a transcritical high-temperature heat pump system based on a zeotropic mixture and cascaded phase-change thermal storage. First, via single-objective optimization, the optimal zeotropic mixture R290/cis-Butene (0.5/0.5) was selected, achieving a coefficient of performance (COP) of 3.31 and a volumetric heating capacity (VHC) of 5 975.63 kJ/m³. Subsequently, the structural parameters of the thermal storage unit were obtained, and the optimized configuration of the cascaded phase-change materials (PCMs) was determined to be a volume ratio of 25:35 for high-temperature to low-temperature paraffin. Finally, the operational performance of the system was investigated. The results show that the cascaded PCM configuration (Case 1) reduces temperature non-uniformity within the PCM during both charging and discharging processes, maintains a higher average outlet temperature during discharge, and achieves optimal performance with an average COP of 2.88 and the lowest compressor power consumption.

Keywords transcritical; high-temperature heat pump; zeotropic mixture; cascade phase change thermal energy storage

工业是经济社会发展的关键支柱,在终端能耗和碳排放的占比高达 38% 和 25%,实现其清洁低碳化转型是实现碳中和的必经之路^[1]。我国工业能耗约 50% 以上以废气和废水的形式转化为余热,只有 30% 被重新利用,这是能源利用效率低下的原因之一^[2],因此,工业余热回收利用是工业节能减排的重要抓手。高温热泵(供热温度 ≥ 100 °C)通过输入少量

电能,将中低温工业余热(温度 ≥ 60 °C)提升至 100 °C 以上,实现热量的“量质齐升”,相比于天然气供热,其一次能源消耗和碳排放可分别减少 20%~80% 和 40%~90%^[3],且契合终端电气化的发展需求,是推动工业供热全面绿色转型的重要支撑技术。

热力循环是高温热泵的基础。亚临界热泵循环中冷凝器和蒸发器的等温过程与冷热源的温变不匹

基金项目:国家自然科学基金(52476003,52376003)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52476003 & No. 52376003).)

收稿日期:2026-01-12;修回日期:2026-01-27;录用日期:2026-02-03

配,导致换热过程不可逆损失大,影响系统热力性能;且高温对工质临界温度提出更高的要求,适用工质有限。在跨临界热泵循环中,气冷器中工质在超临界区,其放热过程具有显著温度滑移,可与高温升的冷源相匹配,大幅减少了换热不可逆损失。K. Besbes等^[4]开发了以R32为制冷剂的跨临界热泵干燥样机,将空气从60℃加热至120℃,COP(性能系数,coefficient of performance)达到3.69,焓效率为63%。E. Vieren等^[5]采用跨临界循环,采用100℃高压水为热源,将导热油从140℃加热至200℃,发现Cyclobutene和cis-2-butene是极具潜力的工质。Zhao An等^[6]提出一种新型高温跨临界热泵循环,利用88℃热源将空气从80℃加热至200℃,对比不同的工质发现,COP为3.6的R1233zd(E)最具应用前景。目前,跨临界高温热泵循环研究以纯工质为主,在冷源侧形成很好的换热匹配,但热源侧仍存在与等温蒸发过程换热不匹配的问题,特别是针对余热的深度回收,该问题更加突出。因此,学者们提出将非共沸工质应用于跨临界高温热泵。J. Gómez-Hernández等^[7]研究了CO₂与Acetone混合物在150~220℃温区的热泵性能,发现质量分数为5%CO₂/95%Acetone的热泵COP可达5.63。类似地,P. Ganesan等^[8]构建了采用CO₂/R600和CO₂/R601混合工质的两级复叠高温热泵系统,热源入口温度范围为10~50℃,冷源出口温度达到181.5℃时,系统最高COP为3.6。目前,采用非共沸工质的跨临界高温热泵研究均围绕CO₂开展,但由于在高温时CO₂的压力高,对压缩机提出了挑战,而且混合工质筛选研究十分有限。

此外,热泵和相变储热的集成系统也是重要的发展方向之一,能够提升热泵的运行效率和经济性,同时赋予系统灵活的能源管理和调度能力。目前,这种集成系统的研究主要面向建筑采暖和热水的应用场景,围绕集成方式、运行控制、评价方法等方面已开展深入的研究^[9-11]。集成高温热泵和相变储热的研究主要基于“卡诺电池”的“电-热-电”储能系统^[12],而针对工业余热回收和高温热需求场景的研究相对匮乏。肖振坤等^[13]考虑换热流体(HTF,heat transfer fluid)和相变材料(PCM,phase change material)之间温度的动态演变,建立高温热泵壳管式储热器的二维瞬态模型,研究了储热/释热的热力性能,但未对高温热泵运行开展分析。C. Zauner等^[14]将高温热泵与PCM储热结合,将60℃废热提升至约150℃,并实现废热源与热汇之间的解耦,且投资回收期小于3年,但未分析储热器的运行特性。Y. S. Kumar

Reddy等^[15]将PCM储热集成于两级R718高温热泵的蒸发器和中间级换热器,通过实时电价对系统进行控制,揭示了系统削峰填谷的能力。这些高温热泵和相变储热集成系统的研究侧重于系统控制及其整体性能评价,对于PCM储热器如何与热泵系统耦合,特别是梯级PCM的配置策略如何与供需场景和热泵动态循环特性的协同设计,亟需进一步研究。

本文以工业余热高效回收利用与供需匹配为目标,集成PCM储热和非共沸工质跨临界高温热泵,并应用于连续余热回收和间歇高温供热。首先,对跨临界高温热泵的非共沸工质进行了筛选;然后,研究了梯级相变储热与跨临界高温热泵的集成设计;最后,对集成系统的运行特性进行了分析。本研究的创新性体现在:1)提出梯级PCM储热和非共沸工质跨临界高温热泵循环的集成系统,改善全换热过程的换热匹配,实现余热回收利用的时序调控与品位提升。2)以供需匹配为目标,对集成系统的配置开展了优化设计。该研究结果可为储热型高温热泵的集成和设计提供指导。

1 系统介绍及数学模型

1.1 储热型跨临界高温热泵系统

在制药、纺织、化工等工业领域中,许多关键工艺(如化学反应釜加热、原料药与中间体生产等)需要大量150℃以上的高温热量,该部分热量通常由锅炉通过消耗化石燃料来提供^[16];此外,由于工作班制,供热需求一般为间歇性。与此同时,工业园区空压站约20%~50%的电能转换成热能,且为满足园区不同工序需求,空压站都是24h连续运行,有大量低品位余热(约80~120℃)^[17],成为节能减排的关键。因此,如何高效回收并利用这类持续输出的低温余热,以满足和匹配工业过程中间歇性、高温工艺用热需求,值得深入探讨。

对此,本文提出一种集成PCM储热和跨临界循环高温热泵系统,如图1所示。在下班时(非用热时段),系统通过PCM储热器回收空压站的余热;在上班时(高温用热时段),跨临界高温热泵启动,此时空压站的废热作为冷源,经气冷器加热,以满足工艺高温用热需求,同时PCM储热器将热量释放给HTF,并作为高温热泵的热源。集成系统通过“全时回收-分时提质”的运行策略,实现了对低品位废热的时序调控与品位提升。而且,热泵采用非共沸工质跨临界热泵循环,相比于亚临界循环,跨临界热泵循环压比更小、排气温度更低、COP更高;且能同时实现与大温变冷源和小温变热源的换热匹配,可显著减少换热

过程的不可逆损失^[5],还极大拓宽了工质选择范围。此外,储热器采用梯级PCM设计,与单级储热相比,降低储热器的充热时出口温度,从而进一步提升废

热回收率;在放热时,也可与HTF实现更好的温度匹配,改善了全换热过程的换热匹配。

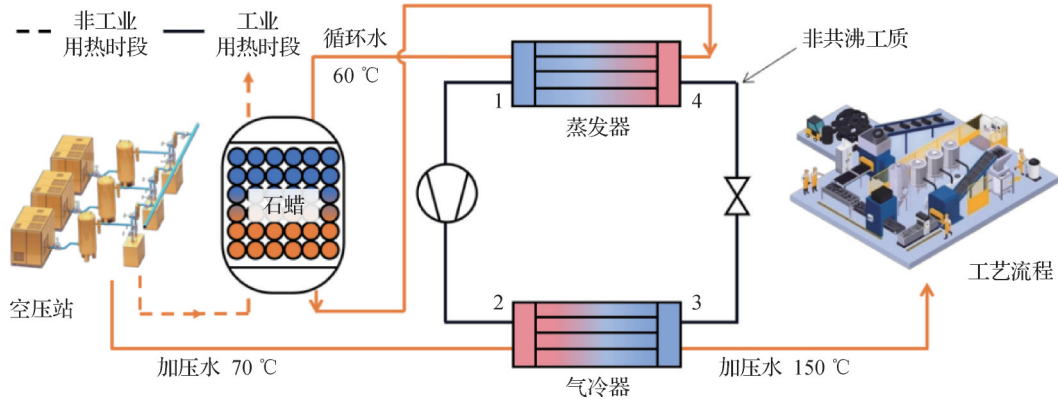


图1 储热热泵系统

Fig.1 Thermal-storage heat pump system

本文设定的应用场景如下:空压机余热置换出的热水温度为70 °C,流量为30 L/min^[18],24 h不间断运行。工艺流程的高温热需求温度为150 °C,每天用热时长为8 h。因此,集成系统在无热需求的16 h内对相变储热单元进行充热;在工业用热时,启动高温热泵,同时PCM储热器同步放热,即放热时长亦为8 h。要实现以上场景的“全时回收-分时提质”的运行,需要对非共沸工质进行筛选和梯级PCM储热器进行优化配置。

1.2 系统热力学模型与设计参数

为了简化系统的数学建模,进行如下假设:

1)忽略压降与热损失,蒸发器出口工质为饱和状态,压缩过程损失表示为等熵效率。

2)来自空压站的废热作为冷源时由加压水输送,忽略输送过程中的泵功。

3)PCM在液/固相的热物性均不随温度变化,且为各向同性。

4)封装PCM的球形单元在储热器内均匀布置。HTF温度与流速沿流动方向均匀分布。

基于上述假设,依据能量守恒定律建立了跨临界高温热泵的热力学模型。工质的热物性参数通过REFPROP 10.0调取^[19]。热泵压缩机、气冷器、膨胀阀、蒸发器模型及COP、VHC(单位容积制热量, volumetric heating capacity)计算式为:

$$W_{\text{com}} = \dot{m}_r (h_2 - h_1) \quad (1)$$

$$q_{\text{gc}} = \dot{m}_r (h_2 - h_3) = cp_{\text{HTF,gc}} \dot{m}_{\text{HTF,gc}} (T_{\text{HTF,gc,out}} - T_{\text{HTF,gc,in}}) \quad (2)$$

$$h_4 = h_3 \quad (3)$$

$$q_{\text{eva}} = \dot{m}_r (h_1 - h_4) = cp_{\text{HTF,eva}} \dot{m}_{\text{HTF,eva}} (T_{\text{HTF,eva,in}} - T_{\text{HTF,eva,out}}) \quad (4)$$

$$\text{COP} = q_{\text{gc}} / W_{\text{com}} \quad (5)$$

$$q_v = \rho (h_2 - h_3) \quad (6)$$

式中: W_{com} 为压缩机功耗,kW; \dot{m} 为质量流量,kg/s; h 为工质比焓,J/kg; q_{gc} 为气冷器放热量,kW; q_{eva} 为蒸发器吸热量,kW; cp 为比定压热容,J/(kg·°C); T 为温度,°C; ρ 为工质密度,kg/m³; q_v 为单位容积制热量,J/m³;下标r为工质;1~4分别对应循环中各状态点;HTF,gc为冷源;HTF,eva为热源;in为入口;out为出口。

根据PCM与HTF的能量守恒关系,建立了基于PCM储热器模型。HTF的能量方程表示为等式(7),PCM能量方程表示为等式(8),详细模型可参考^[10]

$$\varepsilon \rho_{\text{HTF}} cp_{\text{HTF}} \frac{\partial T_{\text{HTF}}}{\partial t} + \varepsilon u_{\text{HTF}} \rho_{\text{HTF}} cp_{\text{HTF}} \frac{\partial T_{\text{HTF}}}{\partial x} = \varepsilon k_{\text{HTF}} \frac{\partial^2 T_{\text{HTF}}}{\partial x^2} + U_{\text{HTF-PCM}} (T_{\text{PCM}} - T_{\text{HTF}}) + U_e (T_e - T_{\text{HTF}}) \quad (7)$$

$$\varepsilon \rho_{\text{PCM}} cp_{\text{PCM}} \frac{\partial T_{\text{PCM}}}{\partial t} = (1 - \varepsilon) k_{\text{PCM}} \frac{\partial^2 T_{\text{PCM}}}{\partial x^2} + U_{\text{HTF-PCM}} (T_{\text{HTF}} - T_{\text{PCM}}) \quad (8)$$

式中: ε 为空隙率; t 为时间,s; u 为流速,m/s; x 为储热器内沿轴向坐标,m; k 为导热系数,W/(m·°C); $U_{\text{HTF-PCM}}$ 为单一封装PCM球的体积传热系数,W/(m·K); U_e 为从蓄热装置到环境的体积热损失系数,W/(m·K);下标e代表环境。

为评估储热器中PCM的温度均匀性,引入瞬态温度均匀性指数(TUI, thermal uniformity index)。为分析瞬态过程工质与HTF之的温度匹配性,定义了瞬时温度匹配度(TMD, temperature matching degree),

为总焓损(I)与夹点处的热力学焓损失(I_{pinch})之比^[10]。

$$\eta_u = \sqrt{\frac{1}{j} \sum_{k=1}^j (T_{PCM, t, k} - T_{PCM, ave})^2} \quad (9)$$

$$I_m = \frac{I}{I_{pinch}} \quad (10)$$

式中: η_u 为温度均匀性指数, °C; t 为时间, s; k 为储热罐 PCM 第 k 层; j 为储热罐 PCM 总层数; I_m 为温度匹配度。

1.3 模型验证

目前尚缺乏对 PCM 储热和跨临界高温热泵集成系统的实验研究, 本文分别对 PCM 储热器模型和跨临界热泵模型进行验证。将高温热泵模型的计算结果与 H. Abedini 等^[20]的数值模拟结果进行对比, 结果如表 1 所示, 最大偏差为 -0.97%, 表明模型可靠性高。PCM 储热器模型来自课题组前期研究, 且已经实验验证^[10], 为了确保模型在本文的具体条件下仍然适用, 本文进一步将储热器模型的计算结果与 N. Nallusamy 等^[21]的实验结果进行了对比, 结果如图 2 所示, 图中 x/L 为放热时储热器沿轴向位置, HTF 入口温度为 70 °C, 质量流量为 2 L/min。结果表明, 储热器模型计算结果与实验结果较为吻合, 最大偏差小于 6.81%, 平均偏差不超过 3.02%。

表 1 热泵模型计算结果与文献结果的对比

Tab.1 Comparison between the calculated results of the heat pump model and the published results

工质	COP		
	文献 ^[20]	计算	误差/%
R1234ze(Z)	3.88	3.85	0.77
Cyclobutene	4.11	4.12	-0.24
Cyclobutene/R1234ze(Z)	4.12	4.16	-0.97
R1234ze(Z)/benzene	3.19	3.21	-0.62

2 非共沸工质筛选

2.1 筛选原则

选择合适的工质对于热泵系统性能、经济性以及环境效益等方面都有着显著的影响。本文制定了以下筛选原则:

1) 环保性: 工质的 ODP(臭氧损耗潜值, ozone depletion potential)需接近 0, 且 GWP(全球变暖潜值, Global Warming Potential) 低于 150, 以符合环保要求^[22]。

2) 安全性与热稳定性: 依据 NFPA 704 标准^[23], 要求工质的热不稳定性等级小于 1, 以确保其在高温

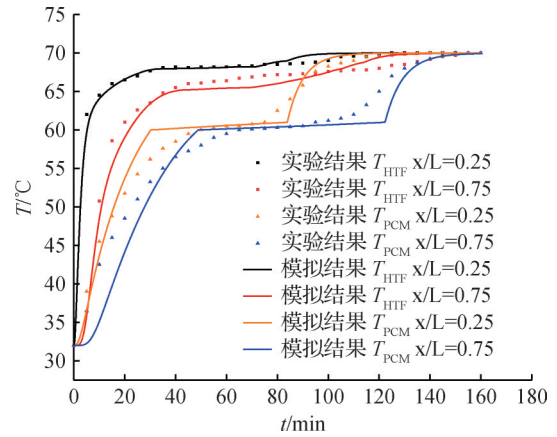


图 2 储热器模型计算结果与实验结果对比

Fig.2 Comparison between calculated results of thermal energy storage unit model and experimental results

工况下具有良好的热稳定性。

3) 热力学匹配性: 为优化系统在冷源侧的温度匹配, 要求工质临界温度(T_c)处于目标冷源出口温度(150 °C)上下 100 °C 范围内^[24]。

基于上述原则, 本研究从 REFPROP 数据库中初步筛选出 15 种纯工质, 并根据其饱和蒸汽曲线形状(干工质、湿工质、等熵工质)进行了分类^[25], 如表 2 所示。需特别说明的是, 虽然当前有许多采用含 CO₂ 非共沸工质的高温热泵研究, 但由于 CO₂ 本身的临界压力(p_c)较高, 在 150 °C 高温工况下, 压缩机排气压力较高, 故本研究未将其纳入筛选范围^[9]。

表 2 工质筛选结果及物性

Tab.2 Refrigerant screening results and their thermophysical properties

工质名称	T_f /°C	P_f /bar	工质类型
R1234ze(Z)	150.1	35.3	干工质
R1224yd(Z)	155.5	33.4	干工质
R600a	134.7	36.3	干工质
R600	152.0	38.0	干工质
R717	132.4	113.6	湿工质
R1234ze(E)	109.4	36.3	湿工质
R290	96.7	42.5	湿工质
cis-Butene	162.6	42.3	等熵工质
R1233zd(E)	166.5	36.2	干工质
Isohexane	224.6	30.4	干工质
R601	196.6	33.7	干工质
R601a	171.4	29.0	干工质
R1336mzz(Z)	171.4	29.0	干工质
Acetone	235.0	46.9	湿工质
Cyclobutene	174.9	51.5	湿工质

2.2 性能计算

为充分利用非共沸混合工质在换热过程中温度滑移特性所带来的良好温度匹配性,本研究采用高临界温度与低临界温度工质以及不同干湿特性的工质进行两两组合的策略。最终,共生成30组工质组合,系统计算了每对组合在0.1/0.9、0.3/0.7、0.5/0.5、0.7/0.3和0.9/0.1这5种质量配比下的热力学性能,共计算了150种非共沸工质,以全面评估其应用潜力。性能计算所采用的高温热泵额定运行工况如表3所示。

本研究采用遗传算法进行单目标优化,优化目标为对COP与VHC赋予相同权重的适应度函数,以平衡系统能效与紧凑性需求^[26];优化变量设定为工质质量流量(\dot{m}_r)和循环水流量($\dot{m}_{HTF,eva}$)。遗传算法的参数设置如下:种群规模为25,最大迭代代数为100,交叉概率为0.85,变异概率为0.15,个体选择采用轮盘赌选择策略。计算流程如图3所示,首先,随机生成初始种群,并调用热泵模型计算每个个体的适应度;随后,先通过选择操作从当前种群中筛选出父代个体,再进行交叉和变异生成子代种群,同时,

表3 工质筛选高温热泵工况

Tab.3 Operating conditions for refrigerant screening in high-temperature heat pump systems

主要参数	符号	数值
气冷器夹点/°C	$\Delta T_{glide,gc}$	5
蒸发器夹点/°C	$\Delta T_{glide,eva}$	5
冷源进口温度/°C	$T_{HTF,gc,in}$	70
冷源出口温度/°C	$T_{HTF,gc,out}$	150
热源进口温度/°C	$T_{HTF,eva,in}$	60
热源出口温度/°C	$T_{HTF,eva,out}$	40
环境温度/°C	T_0	25
压缩机等熵效率	η	0.75
工质质量流量/(kg/s)	\dot{m}_r	0.3~1.0
循环水流量/(L/min)	$\dot{m}_{HTF,eva}$	50~70
余热流量/(L/min)	$\dot{m}_{HTF,gc}$	30

采用精英保留策略,将当代最优的2个个体直接保留到子代中。迭代重复进行,直至达到最大迭代代数,最终输出优化结果。

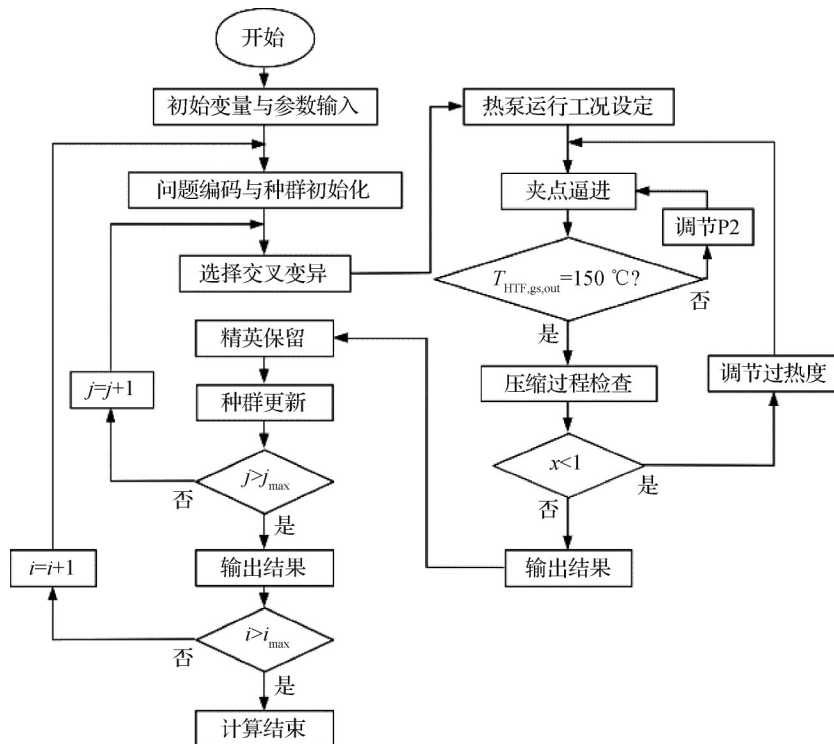


图3 工质筛选计算框图

Fig.3 Computational framework for refrigerant screening

2.3 结果与分析

图4展示了29组非共沸工质对COP与VHC的最优结果。由图4可知,大多数的工质对的COP小于3.2且VHC小于4000 kJ/m³。其中,R1234ze(Z)/cis-

Butene(0.7/0.3)(序号为15)的COP性能表现最好,达到3.35,但VHC仅为3606.60 kJ/m³。而R290/R1336mzz(Z)(0.5/0.5)(图中序号为4)的VHC为6416.83 kJ/m³,是VHC最高的工质对,但COP仅为

3.01。综合考虑COP与VHC,性能最优的前3种工质如表4所示。R290/cis-Butene(0.5/0.5)的COP为3.31,VHC为5975.63 kJ/m³,表现最优。相比之下,R290/R1336mzz(Z)(0.5/0.5)与R290/R601(0.7/0.3)的VHC更高,分别为6416.83kJ/m³与6272.45 kJ/m³,但二者COP均相对较低,因此综合排名位列第

二、第三。此外,从温度匹配角度看,3组工质在蒸发器侧的温度匹配(TMD_{eva})均优于气冷器侧(TMD_{gc}),这是由于冷源温变较大,而且在超临界区工质的非线性更加显著。3组工质均属于湿工质类型,避免了压缩机液击风险^[25]。

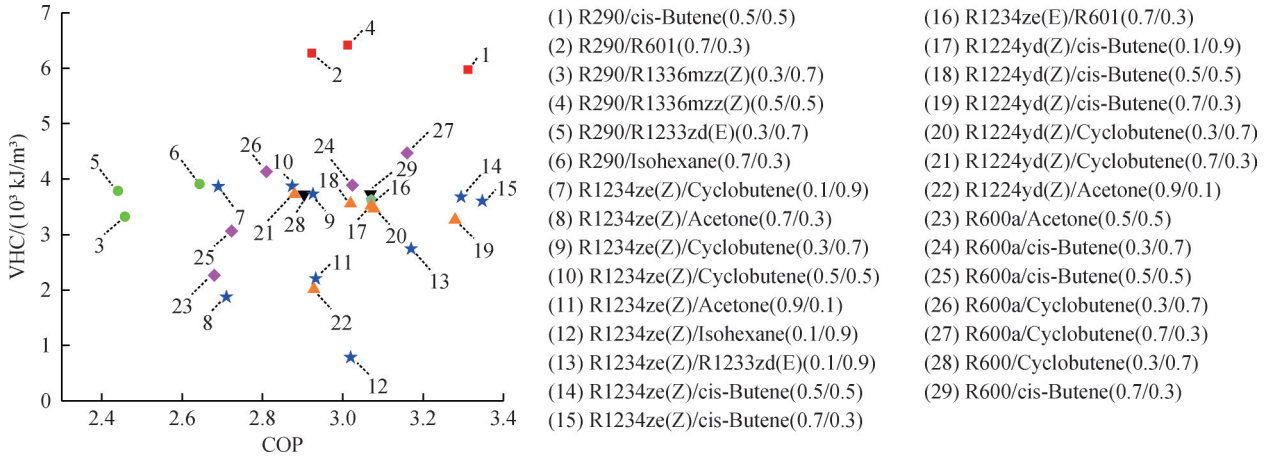


图4 工质筛选结果

Fig.4 Results of refrigerant screening

表4 工质筛选最优3对工质对

Tab.4 Top 3 optimal refrigerant pairs

工质(质量分数)	COP	VHC/(kJ/m ³)	TMD _{gc}	TMD _{eva}	工质类型	工质流量/(kg/s)	循环水流量/(L/min)	综合评价指数
R290/cis-Butene(0.5/0.5)	3.31	5975.63	3.51	0.89	湿工质	0.46	60	2.65
R290/R1336mzz(Z)(0.5/0.5)	3.01	6416.83	3.41	0.75	湿工质	0.79	69	2.58
R290/R601(0.7/0.3)	2.92	6272.45	5.01	1.47	湿工质	0.44	68	2.51

3 梯级相变储热器设计

3.1 PCM选择

石蜡因其相变温度范围宽、相变潜热高、热循环稳定性好、无毒无腐蚀等优点,是目前应用较成熟的有机PCM之一^[27],因此,本文以石蜡作为PCM,基于

从余热置换出来的70℃热水温度,高温储热器选用相变温度为61.5℃的石蜡,低温储热器选用相变温度为50.6℃的石蜡,所选石蜡的热物性参数如表5所示^[28]。这种梯级PCM设计旨在最大化余热回收效率,并与热泵循环的温度滑移特性形成更好匹配。

表5 石蜡的热物性参数

Tab.5 Thermophysical properties of paraffin

分子式	相变温度/℃	相变潜热/(J/g)	热导率/[W/(m·K)]	比热容/[J/(kg·K)]	密度/(kg/m ³)
C ₂₄ H ₅₀	50.6	253.2	0.151	2.120	794
C ₂₈ H ₅₈	61.5	253.0	0.151	2.120	778

3.2 PCM储热器优化设计

储热器是实现余热回收利用时序调控与供需匹配的核心部件。圆柱形填充床式储热器因其具有换热流体流动分布均匀、储热密度高、热损失小等优点而被广泛研究^[29],因此,选为本文的储热器类型。根据设定的场景,PCM储热器放热时间为8h,充热时间

为16h。在此基础上,以最大化储热器平均放热功率为优化目标,同样采用遗传算法对填充床的结构参数(高度、直径和高低温PCM层数之比)进行优化。优化计算中,设定储热器初始温度为25℃,并通过多次充放热循环使系统达到稳定周期状态;填充床总体积设定为13.5m³。相关入口工况及结构参数的取

值范围如表6所示。

表6 入口工况及结构参数范围

Tab.6 Inlet operating conditions and structural parameter ranges

参数	数值
相变小球直径/m	0.1
进口水温/°C	70
高度/m	2~10
直径/m	1~5
高温PCM(61.5°C石蜡)比例	0~1

储热器的优化设计参数如表7所示,当储热器高度为6.2 m、直径为1.8 m,高低温PCM的层数比为25:35时,此时,孔隙率为0.446,获得最高的储热器平均放热功率116.11 kW。

表7 PCM储热器的主要几何参数

Tab.7 Key geometric parameters of the PCM thermal storage unit

参数	数值
高度/m	6.2
直径/m	1.8
孔隙率	0.446
球形PCM封装层数	60
高温PCM(61.5°C石蜡)层数	25
低温PCM(50.6°C石蜡)层数	35

4 集成系统的性能分析

为评估集成系统的运行性能,本节针对系统稳定运行后一个完整的充放热循环展开分析。为进行对比研究,设置了3种不同的PCM配置方案:Case1(梯级储热)为采用表7的高温(61.5°C)与低温(50.6°C)石蜡的梯级组合;Case2为PCM储热器完全填充50.6°C的低温石蜡;Case3为PCM储热器完全填充61.5°C的高温石蜡。通过对比不同PCM储热器与跨临界高温热泵的关键参数演变规律及其相互作用,揭示集成系统的动态运行特性。

4.1 PCM储热器性能

图5所示为储热器出口温度及功率随时间的变化。充热初期,由于储热器初始温度较低,出口温度迅速上升,此时主要为PCM的固态显热储热阶段;因HTF与PCM间温差较大,系统表现出较高的充热功率,其中Case3最高,达到119.1 kW。随后,出口温度变化趋于平缓,系统进入相变潜热储存阶段,Case1

与Case2温度基本稳定在约51.5°C,Case1的平台时间更长,而Case3的温度则约为61.5°C。在充热后半段,出口温度再次明显上升,表明PCM开始进入液态显热储存阶段,充热接近完成。此时因HTF与PCM间温差减小,充热功率大幅下降,其中Case2最低约为0.49 kW。在放热过程中,储热器出口温度呈现与充热相反的变化趋势,随时间变化呈现4个典型阶段:恒定期、快速下降期、相对稳定期和二次衰减期。在初始放热开始时出现的短暂温度恒定期,对应于储热器内初始储存的高温水的置换过程。随后的3个阶段分别对应于PCM液态显热放热、潜热放热以及固态显热放热过程。与充热过程相比,放热功率的变化幅度显著平缓,即使是变化最大的Case3,其放热功率从初始的122.1 kW降至结束时的107.2 kW,降幅仅为14.2%,主要得益于蒸发器进出口温差在整个放热过程中的变化幅度较小。综合上述分析表明,梯级PCM配置(Case1)能够在整个动态放热过程中维持更高的平均出口温度,同时将温度波动控制在最小范围,而且功率曲线最为平稳,验证了梯级储热在提升系统运行稳定性和热输出品质方面优势。

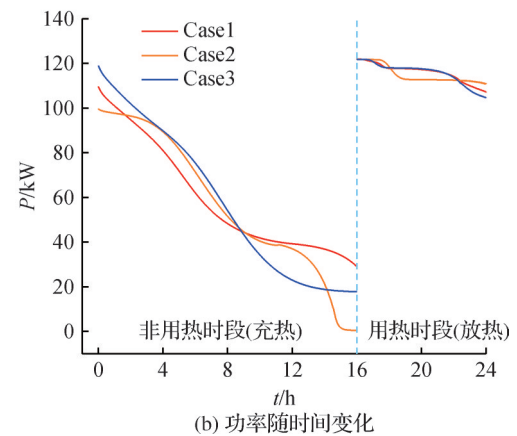
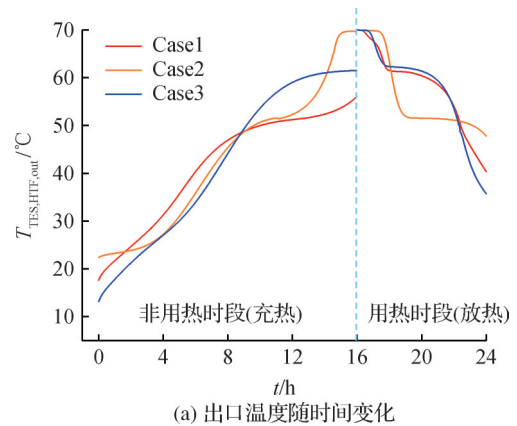


图5 不同PCM储热器充放热性能
Fig.5 Charging and discharging performance of different PCM thermal storage units

图6所示为不同储热器充放热过程PCM温度均匀性,Case2与Case3的TUI最大值分别达到15.43和13.65,Case1的TUI最大值仅为7.87,降低了49%,可见梯级储热设置有效的降低了充放热过程中的PCM温度不均匀性。3个案例中的TUI峰值均出现在充/放热初始阶段HTF最先流经的区域。这是因为,在充热初期,HTF从高温罐入口流入,靠近入口的PCM被迅速加热,而出口处的PCM仍处于初始低温状态,这种轴向温度梯度导致TUI急剧升高。随着低温水完全排出,出口处PCM温度逐渐升高,罐内温差减小,TUI随之下降。进入相变阶段后,PCM发生相变,温度趋于均匀,TUI继续降低。对于Case1,高温 TUI_h 与低温 TUI_l 再次上升,随着液态PCM比例不断增加,两者又下降,结束时, TUI_h 降至1.23,表明此时大部分高温PCM已完成相变, TUI_l 仍为6.04,说明仍有部分低温PCM未完成相变。Case2的TUI降至0,表明此时全部PCM已完成相变且温度接近70℃。放热过程中TUI的变化趋势与充热相似,同样经历“上升-下降-再上升-再下降”4个阶段。值得注意的是,在上升后的首次下降,TUI最低达到0.16并出现一个短暂的缓慢上升平台,这对应PCM同时处于固液共存状态的状态。放热末期,由于HTF进口水温下降加快,固态PCM区域的温差增大,TUI不再下降,甚至开始重新上升,这与图5中储热器出口温度快速下降一致。

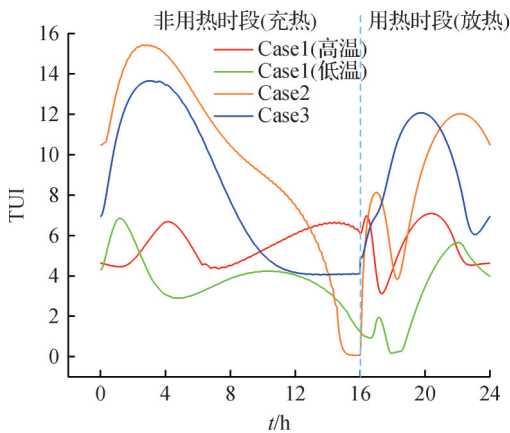


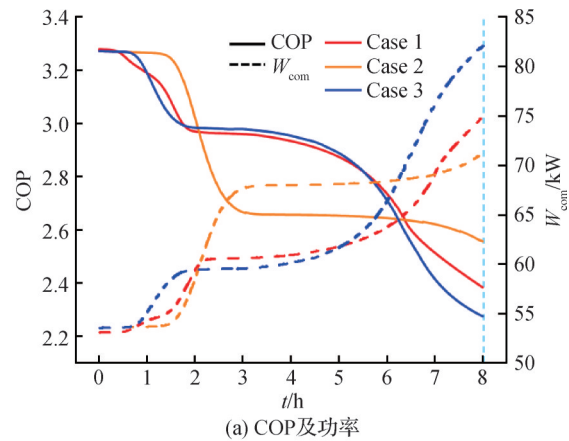
图6 不同PCM储热器TUI随时间的变化

Fig.6 Variation of TUI with time for different PCM thermal storage units

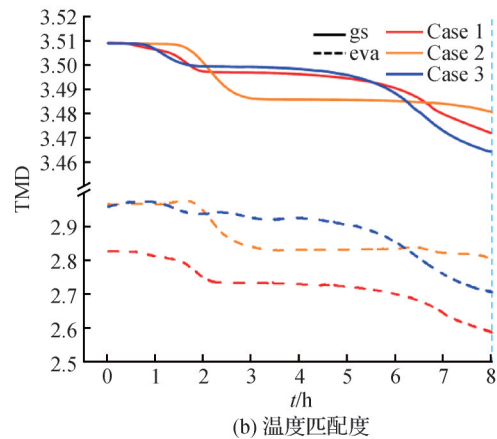
4.2 热泵性能

图7(a)所示为高温热泵运行过程中COP和功率随时间的变化。系统COP和压缩机功率(W_{com})随时间的变化与储热器出口水温的变化趋势高度一致,同样分为4个阶段。在储热器放热初期的高温水置

换阶段,蒸发器HTF入口温度保持稳定(约70℃),COP与 W_{com} 维持在较高水平且基本不变,COP均为最高值3.3;在储热器液态显热释放阶段,储热器出口温度(蒸发器HTF入口温度)快速下降,导致COP迅速衰减,为维持气冷器侧热量输出, W_{com} 同步上升。在储热器相变潜热释放阶段,稳定的储热器出口HTF温度使得蒸发温度平缓,导致COP进入平台期, W_{com} 增幅也随之减小。在储热器固态显热释放末期,蒸发温度进一步降低,COP再次下降。在整个放热过程中,Case1展现出最优的综合性能,其平均COP达到2.88,这得益于其最低的平均 W_{com} ,仅为61.64kW。相比之下,Case3的平均COP略低为2.86,但其平均耗功较Case1高出2.66%。而Case2的平均耗功与平均COP均表现最差,整体性能显著低于另外2种配置。



(a) COP及功率



(b) 温度匹配度

图7 高温热泵性能随时间的变化

Fig.7 Performance variation of the high-temperature heat pump over time

图7(b)所示为气冷器和蒸发器中工质与HTF的温度匹配性。蒸发器温度匹配度(TMD_{eva})明显小于气冷器温度匹配度(TMD_{gs}),说明蒸发器的温度匹配优于气冷器。两者的匹配均随放热过程逐步改善,其中气冷器的温度匹配度变化范围较小(Case3最大为3.51~3.46),而蒸发器的匹配改善则更为显著,

Case1的 TMD_{eva} 最小,且下降幅度最大,从2.83降至2.59,其不可逆损失逐步减小,有利于提升系统整体能效。

5 结论

本文针对工业余热高效回收利用与供需匹配,提出集成梯级相变储热与非共沸工质跨临界高温热泵系统,围绕非共沸工质筛选、梯级储热器设计和集成系统运行性能开展了研究,在设定条件下,得出以下结论:

1)通过单目标遗传算法,考虑COP与VHC,筛选出综合性能最优的工质为R290/cis-Butene(质量比0.5/0.5),系统COP达到3.31,VHC为5975.63 kJ/m³;获得了梯级PCM的优化配置为高温与低温石蜡体积比25:35。

2)Case1能够在整个动态放热过程中维持更高的平均出口温度,相比于Case2与Case3,有效的降低了充放热过程中的PCM温度不均匀性(TUI),更好地控制温度波动,而且功率曲线最为平稳。验证了梯级储热在提升系统运行稳定性和热输出品质方面优势。

3)热泵性能的动态演变与储热器放热过程紧密耦合,Case1因其优化的梯级PCM配置,在放热过程中性能最优,其平均COP达到2.88,且压缩机功耗最低。蒸发器的温度匹配(TMD)优于气冷器,且两者的匹配均随放热过程逐步改善。

本文受广东省基础与应用基础研究基金项目(2025A1515011466)和东莞市重大科技项目(20241200300072)资助。(The project was supported by Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (No. 2025A1515011466) and the Dongguan Major Science and Technology Project (No. 20241200300072).)

参考文献

- [1] Gailani A, Cooper S, Allen S, et al. Assessing the potential of decarbonization options for industrial sectors [J]. *Joule*, 2024, 8(3): 576-603.
- [2] 胡斌,姜佳彤,吴迪,等.工业高温热泵发展现状与展望[J].*制冷学报*, 2023, 44(6): 1-12. (Hu Bin, Jiang Jiatong, Wu Di, et al. Development status and prospects of industrial high-temperature heat pumps [J]. *Journal of Refrigeration*, 2023, 44(6): 1-12.)
- [3] Adamson K M, Walmsley T G, Carson J K, et al. High-temperature and transcritical heat pump cycles and advancements: a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 167: 112798.
- [4] Besbes K, Zoughaib A, Carlan F, et al. A R-32 transcritical heat pump for high temperature industrial applications [C]//24th IIR International Congress of Refrigeration, 2015.
- [5] Vieren E, Demeester T, Beyne W, et al. The thermodynamic potential of high-temperature transcritical heat pump cycles for industrial processes with large temperature glides [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 234: 121197.
- [6] Zhao An, Pecnik R, Peeters J W R. Thermodynamic analysis and heat exchanger calculations of transcritical high-temperature heat pumps [J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 303: 118172.
- [7] Gómez-Hernández J, Grimes R, Briongos J V, et al. Carbon dioxide and acetone mixtures as refrigerants for industry heat pumps to supply temperature in the range 150 - 220 °C [J]. *Energy*, 2023, 269: 126821.
- [8] Ganesan P, Eikevik T M. New zeotropic CO₂-based refrigerant mixtures for cascade high-temperature heat pump to reach heat sink temperature up to 180 °C [J]. *Energy Conversion and Management: X*, 2023, 20: 100407.
- [9] Suresh C, Awasthi A, Kumar B, et al. Comprehensive review on heat pump systems integrated with phase change material-based thermal energy storage for sustainable building heating [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2026, 226: 116197.
- [10] Huang Yanjie, Chen Jianyong, Chen Ying, et al. Benefits of zeotropic mixture for heat pump water heater with phase change material thermal energy storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2025, 258: 124652.
- [11] 杨耿,肖鑫,王云峰.压缩式热泵耦合相变储热的研究进展[J].*制冷学报*, 2025, 46(1): 32-45. (Yang Geng, Xiao Xin, Wang Yunfeng. Research progress of compression heat pump coupled with heat storage of phase change materials [J]. *Journal of Refrigeration*, 2025, 46(1): 32-45.)
- [12] 邢刚,杨涵,乔永辉,等.卡诺电池分类与关键要素研究进展[J/OL].*材料导报*, 1-28. (2025-10-20) [2026-01-04]. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20251019.1651.006>. (Xing Gang, Yang Han, Qiao Yonghui, et al. Research progress on the classification and key factors of carnot batteries [J/OL]. *Materials Reports*, 1-28 (2025-10-20) [2026-01-04]. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20251019.1651.006>.)
- [13] 肖振坤,陈珍,杨壮,等.基于相变储热的先进高温热泵储能单元的热力学分析[J].*储能科学与技术*, 2024, 13(12): 4330-4338. (Xiao Zhenkun, Chen Zhen, Yang

- Zhuang, et al. Thermodynamic analysis of an advanced high-temperature heat pump energy storage unit based on phase-change heat storage[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(12): 4330–4338.)
- [14] Zauner C, Windholz B, Lauermann M, et al. Development of an energy efficient extrusion factory employing a latent heat storage and a high temperature heat pump[J]. *Applied Energy*, 2020, 259: 114114.
- [15] Kumar Reddy Y S, Dharmasena P, Nassif N. A novel R718 two-stage wet-compression industrial heat pump integrated with thermal energy storage for enhancing grid flexibility[J]. *Energy Conversion and Management*, 2026, 350: 120951.
- [16] Arpagaus C, Bless F, Uhlmann M, et al. High temperature heat pumps: market overview, state of the art, research status, refrigerants, and application potentials [J]. *Energy*, 2018, 152: 985–1010.
- [17] 周亮, 贾冠伟, 郭泽宇, 等. 空压机余热回收利用技术 [J]. *液压与气动*, 2023, 47(1): 22–31. (Zhou Liang, Jia Guanwei, Guo Zeyu, et al. Air compressor waste heat recovery and utilization technology[J]. *Chinese Hydraulics & Pneumatics*, 2023, 47(1): 22–31.)
- [18] 贺金, 匡胜严, 谢焱, 等. 离心式空压机余热制冷/热系统分析[J]. *暖通空调*, 2024, 54(8): 61–66. (He Jin, Kuang Shengyan, Xie Yao, et al. Analysis of centrifugal air compressor waste heat for cooling and heating systems [J]. *Heating Ventilating & Air Conditioning*, 2024, 54(8): 61–66.)
- [19] Lemmon E W, Bell I H, Huber M L, et al. NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology [J]. *Standard Reference Data Program*, Gaithersburg, 2018: 45–46.
- [20] Abedini H, Vieren E, Demeester T, et al. A comprehensive analysis of binary mixtures as working fluid in high temperature heat pumps [J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 277: 116652.
- [21] Nallusamy N, Sampath S, Velraj R. Experimental investigation on a combined sensible and latent heat storage system integrated with constant/varying (solar) heat sources[J]. *Renewable Energy*, 2007, 32(7): 1206–1227.
- [22] Schulz M, Kourkoulas D. Regulation (EU) No 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006 [J]. *Official Journal of the European Union*, 2014, 2014(517): L150.
- [23] NFPA 704–2022 Standard system for the identification of the hazards of materials for emergency response[S].
- [24] 王占博. 超临界有机朗肯循环非共沸混合工质筛选准则与混合工质有机朗肯循环实验研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2021. (Wang Zhanbo. Screening criteria of zeotropic mixtures for the trans-critical organic Rankine cycle and experimental investigation on the organic Rankine cycle with mixture working fluid [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2021.)
- [25] 刘佳昕, 陈健勇, 陈颖, 等. 采用干工质的补气增焓高温热泵循环热力学分析[J]. *制冷学报*, 2024, 45(6): 41–49. (Liu Jiaxin, Chen Jianyong, Chen Ying, et al. Thermodynamic analysis of vapor injection heat pump cycle with dry working fluid [J]. *Journal of Refrigeration*, 2024, 45(6): 41–49.)
- [26] Xu Chang, Ma Hongting, Yu Xiaohui. Comprehensive performance evaluation method of working fluids for high temperature heat pump based on multi-objective optimization [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 247: 123102.
- [27] 折晓会, 王星宇, 郭晓龙, 等. 超低温–高温跨温区相变材料制备及物性调控综述[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(12): 3818–3835. (She Xiaohui, Wang Xingyu, Guo Xiaolong, et al. A review on the preparation of ultra-low-temperature, high-temperature, and cross-temperature zone phase change materials and the regulation of physical properties [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(12): 3818–3835.)
- [28] 李俊杰. 基于主动配液的非共沸工质蓄热热泵系统研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2025. (Li Junjie. Study on thermal energy storage heat pump system with zeotropic mixtures based on vapor-liquid adjustment [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2025.)
- [29] He Xibo, Qiu Jun, Wang Wei, et al. A review on numerical simulation, optimization design and applications of packed-bed latent thermal energy storage system with spherical capsules [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104555.

通信作者简介

陈健勇, 男, 教授, 广东工业大学材料与能源学院, 13544552233, E-mail: jianyong@gdut.edu.cn。研究方向: 空调热泵系统优化, 强化传热技术的研究。

About the corresponding author

Chen Jianyong, male, professor, School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, 86–13544552233, E-mail: jianyong@gdut.edu.cn. Research fields: optimization of air conditioning heat pump system and enhancement of heat transfer technology.

(责任编辑: 田甜)