

文章编号: 0253-4339(2011)06-0035-05

DOI编码: 10.3969/j.issn.0253-4339.2011.06.035

# R744/R600及R744/R600a混合工质热泵循环性能研究

范晓伟<sup>1</sup> 张仙平<sup>2,3</sup> 王凤坤<sup>1</sup> 沈恒根<sup>2</sup> 陈圣光<sup>1</sup>

(1 中原工学院能源与环境学院 郑州 450007; 2 东华大学环境科学与工程学院 上海 201620;

3 河南工程学院土木工程系 郑州 450007)

**摘要** 基于换热器中的传热窄点温差的限制,对R744/R600及R744/R600a在所研究的工况范围内分别替代传统制冷剂R22的亚临界热泵循环特性分别进行了计算分析。结果表明:R744/R600和R744/R600a具有不同的最优配比,可以使得制热性能系数(COP<sub>h</sub>)最大;R744/R600及R744/R600a在最优配比下的COP<sub>h</sub>分别比R22系统增大11.98%和8.24%,分别比纯质R600和R600a大36.43%和36.24%,比跨临界循环R744系统增加7.07%和4.71%。在最优配比下,R744/R600和R744/R600a的冷凝压力低于R22,分别为0.84MPa和1.18MPa;压缩机排气温度也低于R22,在90℃以下。

**关键词** 热工学;非共沸混合工质;热泵;R744/R600;R744/R600a;传热窄点

**中图分类号** TU833<sup>+</sup>.1;TQ050.1;TQ051.5

**文献标识码**: A

## Research on Performance of Heat Pump Systems Using R744/R600 and R744/R600a Mixtures as Refrigerants

Fan Xiaowei<sup>1</sup> Zhang Xianping<sup>2,3</sup> Wang Fengkun<sup>1</sup> Shen Henggen<sup>2</sup> Chen Shengguang<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Environmental Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, 450007, China; 2. School of Environmental Science & Engineering, Donghua University, Shanghai, 201620, China; 3. Department of Civil Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou, 450007, China)

**Abstract** Under the given conditions, the system performances of R744/R600 and R744/R600a to substitute for conventional refrigerant R22 in a subcritical heating cycle were theoretically analyzed respectively with consideration of heat transfer pinch point in heat exchangers. Results show that R744/R600 and R744/R600a have different optimum mass fraction of which the system works with the maximum heating coefficient of performance (COP<sub>h</sub>). Compared to R22 system, the optimum COP<sub>h</sub> of R744/R600 and R744/R600a are increased by 11.98% and 8.24%; and increased by 36.43%, 36.24% compared to pure R600 and R600a; increased by 7.07%, 4.71% compared to pure R744 system in a transcritical cycle respectively. With the optimum mass fraction, condensation pressures of R744/R600 and R744/R600 are 0.84MPa and 1.18MPa lower than that of R22. Discharge temperatures are below 90℃ which are also lower than that of R22.

**Keywords** Pyrology; Zeotropic mixture; Heat pump; R744/R600; R744/R600a; Heat transfer pinch point

随着国际上对合成工质替代进程的不断加快,以及发展节能减排新技术的迫切需要,天然混合工质在热泵中的研究和应用备受关注。通过对纯工质有目的的混合,可以得到热力学性质优良的混合工质。优秀的混合工质一般比纯工质组分能耗小、压比低、排气温度低、标准蒸发温度低。非共沸混合工质还可实现非等温换热,减少温差传热引起的不可逆损失,表现出独特的节能特点。热泵作为一种高效节能技术,在能源与环境保护方面具有独特的优势。我国的热泵研究开始于上世纪八十年代,近些年,在有关政策引导及支持

下,热泵在建筑供热空调和工业用热领域应用日趋增多。然而,目前热泵中采用的工质主要是R22、R134a、R410A和R407C,这些合成工质虽然对大气臭氧层几乎没有破坏作用,但其温室效应指数均很高。按照《京都议定书》对全球消减温室气体排放制定的严格目标,这些工质只能是过渡选择,不可能被长期使用。在这种情况下,自然工质包括R744、R290、R600、R600a、NH<sub>3</sub>、空气、水等又重新受到重视<sup>[1]</sup>。自然工质R744环保(ODP=0, GWP=1)、易获取、安全、无毒、不可燃、具有优良的热物理性质,跨临界循环变温放热可以与变温

基金项目:国家自然科学基金(50676059、51776207)资助项目。(The project was supported by National Natural Science Foundation of China (No. 50676059 & No.51776207).)

收稿日期:2010年12月30日

热源较好配合, 实现常规热泵难以达到的高温供热。但与传统的氟利昂类工质相比, R744跨临界循环系统的压力较高, 高压侧压力将达到10MPa以上; 且R744系统的能效比仍相对较低。自然工质中另一种很有潜力的替代工质是碳氢类工质HCs, 如丙烷R290、丁烷R600和异丁烷R600a等。此类工质能量效率高、与原制冷系统兼容性好, 但突出的缺点是易燃、易爆带来的安全性问题。目前, 它们多用于家用冰箱、汽车空调、冷柜等小型制冷器<sup>[2]</sup>。基于R744与HCs各自特点, 一些学者尝试将R744与HCs相混合组成非共沸混合工质, 取长补短。一方面与纯R744工质热泵系统相比, 混合工质不仅在冷凝器中, 而且在蒸发器中也可以实现与载热流体间温度滑移的良好匹配, 有效提高系统效率; 而且高压侧压力将随着HCs浓度的增加而降低, 可使系统运行更为安全, 另一方面与纯质HCs相比, 混合工质中的R744可以有效抑制HCs的可燃爆性, 从而增强系统运行的安全性。

Kim和Kim<sup>[3]</sup>提出将R744/R290混合工质用于自复叠制冷系统的工质。Cho, Kim和Kim<sup>[4]</sup>实验研究了R744/R290在不同质量配比下水平和垂直流经光管和微肋管内沸腾换热和阻力特性。Sarkar等人<sup>[5]</sup>理论研究了R744/R600和R744/R600a应用于放热侧出水温度分别为73℃和100℃的中高温热泵的系统性能变化规律。牛宝联、张于峰<sup>[6]</sup>将R744/R290按71/29摩尔成分配比以代替冰柜系统所用的工质R13。颜俊等<sup>[7]</sup>对R600a/R744和R290/R744 (R744质量配比: 0.2~0.5) 自复叠制冷系统进行了模拟研究。沈永年等<sup>[8]</sup>研究了自复叠制冷系统中应用于230K温区的碳氢类工质 (R290、R600a、R170) 和CO<sub>2</sub>相混合的种类、配比及变环境工况技术措施。彭勃和徐士鸣<sup>[9]</sup>采用数值模拟方法计算了R744/R290和R744/R600a (R744摩尔分数: 0.1~0.8) 两种混合自然工质自复叠制冷系统的循环性能和影响因素。张仙平等<sup>[10-11]</sup>基于多年来对R744热泵系统研究的扩展, 依据热泵方面的国家标准, 设定工况条件, 探讨R744/R600及R744/R600a热泵系统中不同配比的循环性能状况, 为R744天然混合工质热泵系统的设计与应用提供理论指导。

## 1 热力学分析模型

### 1.1 模型建立

图1表示了用R744/R600和R744/R600a做制冷剂的热泵系统流程图, 相应的温熵图如图2所示。热泵循环由1-2压缩过程、2-3-4等压冷凝过程、4-5

等焓节流过程、5-6-1等压蒸发过程等组成, 其中6-1为过热过程, 7点为蒸发压力下的泡点温度, 蒸发过程5-6-1和冷凝过程2-3-4均为变温过程。上部虚线a-b为热汇变化曲线, 下部虚线g-h为热源变化曲线。

在热力循环计算过程中, 考虑蒸发器和冷凝器中的换热过程中传热窄点温差的作用。以冷凝器为例, 已知热汇进口温度, 则工质出口温度等于热汇进口温度与最小换热温差之和, 经过循环计算和迭代计算, 最终确定工质进口温度。冷凝器中每一处热汇和工质的温差均满足下式:

$$PP_c = \min \left[ (t_2 - t_b), \left( t_3 - \left( t_a + \frac{h_3 - h_4}{h_2 - h_4} (t_b - t_a) \right) \right), (t_4 - t_a) \right] \quad (1)$$

式中  $\left( t_a + \frac{h_3 - h_4}{h_2 - h_4} (t_b - t_a) \right)$  项是对应冷凝压力下露点温度3点处的热汇温度, 用能量平衡方程估算。

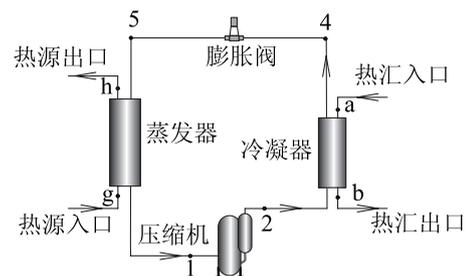


图1 亚临界非共沸混合制冷剂热泵系统图  
Fig.1 Schematic diagram of a subcritical heating system using zeotropic mixture as a refrigerant

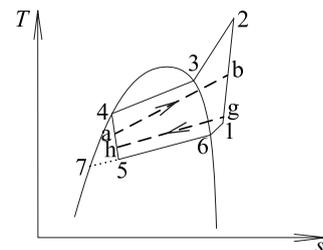


图2 亚临界非共沸混合制冷剂热泵系统T-s图  
Fig.2 T-s diagram of a subcritical heating system using zeotropic mixture as a refrigerant

混合工质亚临界循环的各性能指标计算公式如下:

单位质量制热量

$$q_h = h_2 - h_4 \quad (2)$$

单位容积制热量

$$q_{hv} = (h_2 - h_4) / v_1 \quad (3)$$

单位功耗

$$w = h_2 - h_1 = (h_{2s} - h_1) / \eta \quad (4)$$

制热系数

$$COP_h = q_h / w = (h_2 - h_4) / (h_2 - h_1) \quad (5)$$

## 1.2 模型计算假设

为简化热力计算，作出以下假设：

- 1) 假设冷凝器出口工质为饱和液体状态；
- 2) 忽略制冷剂在各换热设备、连接管路中的压降；
- 3) 忽略系统和周围环境间的散热损失；
- 4) 压缩过程绝热但不等熵，等熵效率取0.7；
- 5) 各组分工质为纯工质，忽略润滑油对工质或混合工质热物性的影响；
- 6) 蒸发器和冷凝器中的最小传热温差取7℃；
- 7) 压缩机的吸气过热度取10℃。

基于以上假设和分析，利用EES开发程序<sup>[12]</sup>，其中混合工质的热力参数利用接口程序调用美国NIST开发的工质及混合物物性软件(NIST REFPROP VERSION 8.0)得到<sup>[13-14]</sup>。

## 1.3 计算工况选择

根据国家标准《家用和类似用途热泵热水器》的要求<sup>[15]</sup>，设定热汇进口和出口温度分别为17℃和65℃，热源进口温度为20℃，出口温度为4℃。

当混合制冷剂中R744的质量配比大于90%时，此时R744/R600和R744/R600a的临界温度分别低于40.95℃和39.63℃，要获得65℃的热水出水温度，并保证最小传热温差，只能采用跨临界循环，因此混合制冷剂中R744的配比范围取为0~90%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纯R22、R600、R600a和R744计算结果

为了便于比较，在相同的工况范围和计算条件下，计算了纯R22、R600、R600a和R744制冷剂的循环特性，如表1所示。其中纯R744热泵系统采用跨临界循环，表中所列R744各性能参数为最优高压侧压力下的结果。

表1 纯工质R22、R600、R600a和R744的系统性能参数比较  
Tab.1 Performance comparison for pure refrigerants R22, R600, R600a and R744

性能参数	R22	R600	R600a	R744
COP <sub>h</sub>	3.532	2.899	2.806	3.694
q <sub>h</sub> / (kJ/kg)	202.5	352.2	310.9	265.9
w / (kJ/kg)	57.34	121.5	110.8	72
q <sub>h0</sub> / (kJ/m <sup>3</sup> )	3713	837.1	1146	21303
P <sub>c</sub> / MPa	2.031	0.7473	1.007	9.75
r	4.501	8.121	7.142	3.031
t <sub>2</sub> / °C	105.4	85.15	82.82	109.6

## 2.2 混合工质对比对COP<sub>h</sub>的影响

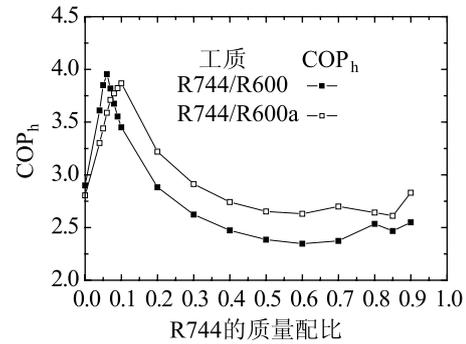


图3 混合工质配比与制热COP<sub>h</sub>的关系  
Fig.3 Variation of COP<sub>h</sub> with mass fraction of R744

图3表示了混合工质不同质量配比下热泵系统制热性能系数的变化状况。可以看出，随着混合工质中R744质量配比的增加，COP<sub>h</sub>先快速增加，达到峰值后再逐渐降低，并在高于60%后略有波动的趋势。当R744/R600配比为6/94时，系统的COP<sub>h</sub>取得最大值为3.955；而R744/R600a系统的COP<sub>h</sub>最大值为3.823，工质配比为9/91。混合工质R744/R600和R744/R600a系统的最大COP<sub>h</sub>分别比纯工质R600和R600a增加36.43%和36.24%，比R22系统分别增大11.98%和8.24%，比跨临界R744系统分别增大7.07%和4.71%。

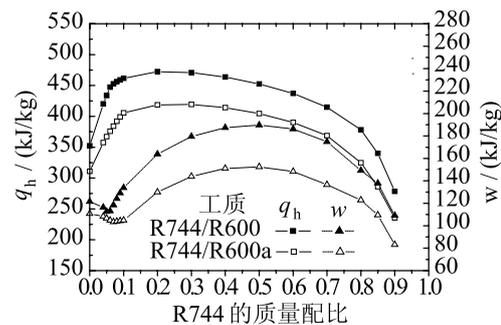


图4 混合工质配比与单位质量制热量和功耗的关系  
Fig.4 Variation of unit mass heating capacity and compressor power with mass fraction of R744

在COP<sub>h</sub>增加阶段，制热量呈增加而压缩机功耗呈减小的趋势，如图4所示；随后，COP<sub>h</sub>又开始下降，因为制热量的增加变得缓慢，而压缩机功耗线性增加，此阶段R744/R600a的COP<sub>h</sub>稍大；R744的配比增加到50%时，COP<sub>h</sub>基本保持不变；R744的配比在80%~90%范围内变化时，COP<sub>h</sub>呈先小幅减小又小幅上升的变化趋势。

考虑到混合制冷剂系统的COP<sub>h</sub>要与R22系统的COP<sub>h</sub>相当，余下各图中混合制冷剂的R744配比范围仅考虑在0~40%范围。

### 2.3 工质对比对冷凝和蒸发压力的影响

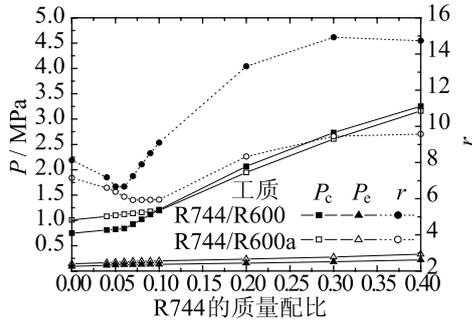


图5 混合工质配比与冷凝压力、蒸发压力和压比的关系  
Fig.5 Variation of condensation, evaporation pressure and pressure ratio with mass fraction of R744

图5表示了混合工质中R744的质量配比与冷凝压力、蒸发压力和压比的关系，可以看出，随着混合工质中R744配比的增加，冷凝压力逐渐升高，R744/R600和R744/R600a的冷凝压力差别不大。在最优配比下，即在压比 $r$ 的下拐点处，系统 $COP_h$ 最大，此时，R744/R600的冷凝压力为0.8371MPa，R744/R600a的冷凝压力为1.175MPa，低于R22的冷凝压力，远低于纯质跨临界R744系统的最优压力，但比纯质R600和R600a的冷凝压力稍大，如前表1所示。R744的配比较小小时，两种混合工质的蒸发压力差别不大，随着R744配比的增大，R744/R600a的蒸发压力略大于R744/R600的蒸发压力。压比 $r$ 的变化趋势如图中所示，随着R744配比的增加，有一个极小值，在R744配比为30%左右时， $r$ 出现极大值。在制热 $COP_h$ 最大的配比区间内，压比的值相对较低。

### 2.4 工质对比对容积制热量和排气温度的影响

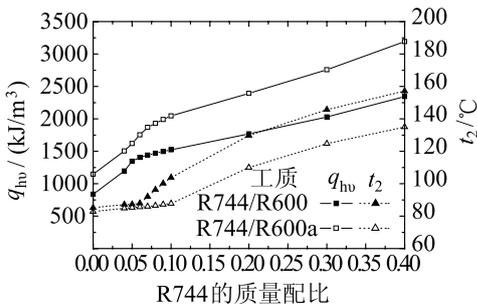


图6 混合工质配比与单位容积制热量和排气温度的关系  
Fig.6 Variation of volumetric heating capacity and discharge temperature with mass fraction of R744

混合工质配比和容积制热量及排气温度的关系如图6所示，随着R744配比的增加，容积制热量呈线性增加趋势，这意味着同样工况条件下，压缩

机的体积越来越紧凑。压缩机排气温度随着R744配比的增加，出现先增加后减小的趋势。在最优制热 $COP_h$ 范围内，两种混合工质的排气温度均在90℃以下，低于R22的排气温度，利于系统安全稳定运行。

### 2.5 吸气过热度对最佳配比及系统性能的影响

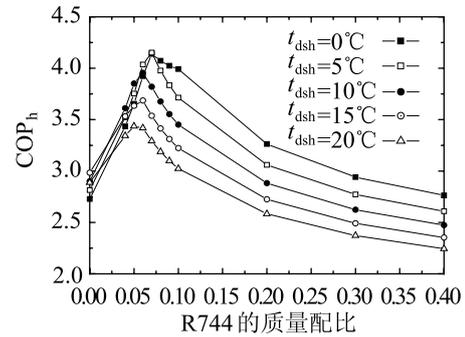


图7 吸气过热度 $t_{dsh}$ 对R744/R600热泵系统性能的影响  
Fig.7 Variation of suction degree of superheat with  $COP_h$  for R744/R600

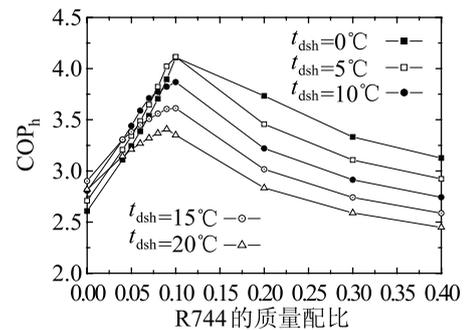


图8 吸气过热度 $t_{dsh}$ 对R744/R600a热泵系统性能的影响  
Fig.8 Variation of suction degree of superheat with  $COP_h$  for R744/R600a

压缩机入口工质一般要保持适当的过热度，以免压缩机内出现液体，造成液击现象。不同工质和不同的工况条件下，吸气过热度对系统性能的影响不尽相同，有的工质过热度增加有利于提高系统 $COP_h$ ，有的工质则相反。因此，有必要探讨吸气过热度对R744/R600和R744/R600a两种工质系统性能的影响。在常用过热度附近选取5组不同过热度进行计算，计算结果分别如图7、图8所示。随着过热度的增加，两种工质的制热 $COP_h$ 均呈下降趋势。原因在于，为了在蒸发器和冷凝器中保持设定的最小传热温差，混合工质的平均蒸发温度随着过热度的增加而下降，因而导致制热 $COP_h$ 下降。过热度从0变化到20℃，R744/R600和R744/R600a的 $COP_h$ 分别下降了16%和18%。因此，在设定工况下，过热度不宜过大，建议在5~10℃范围内。从

图中还可以看出，过热度越大，最优配比越小。在所研究过热度范围内，高于R22热泵系统COP<sub>h</sub>的R744/R600的最优配比范围在5%~8%，R744/R600a的最优配比范围为8%~10%。

### 3 结论

对R744/R600和R744/R600a非共沸混合工质应用于中高温热泵的亚临界循环特性进行了分析，在设定工况下，得出以下结论：

1) R744/R600及R744/R600a的最佳制热性能系数比工质R22分别提高11.98%和8.24%，比纯质R600和R600a大36.43%和36.24%，比跨临界循环R744系统增大7.07%和4.71%。

2) 最优配比下R744/R600和R744/R600a系统的冷凝压力分别为0.84MPa和1.18MPa，低于R22系统的冷凝压力，排气温度均在90℃以下，低于R22系统，压比略高于R22系统。

3) 过热度对混合工质的最优配比和COP<sub>h</sub>均有影响。随着过热度的增加，两种混合工质COP<sub>h</sub>均呈下降趋势。建议R744/R600和R744/R600a系统的过热度限制在5~10℃范围内。

本文受河南省重点科技攻关项目资助(102102210253)。(The project was supported by Henan Province Key Scientific and Technological Project (No.102102210253).)

#### 符号说明

符号说明		希腊字母
COP	性能系数, 无量纲	$\eta$
$h$	焓, kJ/kg	$v$
$P$	压力, Pa	$\eta$
$PP$	最小温差, °C	下角标
$q$	制热量, kJ/kg	1-7
$s$	熵, kJ/(kg·K)	a,b,g,h
$r$	压比, 无量纲	c
$T$	温度, K	dsh
$t$	温度, °C	h
$w$	压缩机功耗, kJ/kg	s

#### 参考文献

[1] Lorentzen G. The use of natural refrigerants: a complete solution to the CFC/HCFC predicament [J]. Int J Refrig, 1995, 18 (3):190-197.

[2] Granryd E. Hydrocarbons as refrigerants-an overview [J]. Int J Refrig, 2001, 24(1):15-24.

[3] Kim S G, Kim M S. Experiment and simulation on the performance of an autocascade refrigeration system using carbon dioxide as a refrigerant [J]. Int J Refrig, 2002, 25 (8):1093-1101.

[4] Cho J M, Kim Y J, Kim M S. Experimental studies on the characteristics of evaporative heat transfer and pressure

drop of CO<sub>2</sub>/propane mixtures in horizontal and vertical smooth and micro-fin tubes [J]. Int J Refrig, 2010, 33 (1):170-179.

[5] Sarkar J, Bhattacharyya S. Assessment of blends of CO<sub>2</sub> with butane and isobutane as working fluids for heat pump applications [J]. Int.J.Therm.Sci., 2009,48 (7):1460-1465.

[6] Niu B L, Zhang Y F. Experimental study of the refrigeration cycle performance for the R744/R290 mixtures [J]. Int.J.Refrig., 2007, 30 (1): 37-42.

[7] 颜俊, 晏钢, 钱伟. 采用天然混合工质CO<sub>2</sub>/R600a和CO<sub>2</sub>/R290的自复叠制冷循环性能研究[C]//中国制冷学会学术年会论文集. 天津: 2007: 531-535.

[8] 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.

[9] 彭勃. 采用R744/R290或R744/R600a混合自然工质的自复叠制冷系统工作特性[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.

[10] Zhang X P, Fan X W, Wang F K, et al. Theoretical and Experimental Studies on Optimum Heat Rejection Pressure for a CO<sub>2</sub> Heat Pump System[J]. Appl.Therm. Eng., 2010, 30 (16):2537-2544.

[11] Zhang X P, Qin G M, Wang F K, et al. Performance Study on a Vapour Compression Refrigeration Cycle Using R744/R290, R744/R600 or R744/R600a as Refrigerant [C]// The First International Conference on Building Energy and Environment, Dalian, China, 2008:1609-1615.

[12] REFPROP, NIST Standard Reference Database 23, Version 8.0, 2010.

[13] EES\_REFPROP Interface, NIST, 2010.

[14] Engineering Equation Solver, Academic Commercial Ver 8.596, 2010.

[15] 国家质检总局.GB/T23137家用和类似用途热泵热水器[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

#### 作者简介

范晓伟, 男(1966-), 博士, 教授, 河南省郑州市中原中路41号中原工学院能源与环境学院, 450007, (0371) 62506158, E-mail: xwfan@zzti.edu.cn. 研究方向: 环保制冷剂热泵、太阳能利用。现在进行的研究项目有: 国家自然科学基金项目—HFC类工质高温热泵临界循环理论与实验研究; 河南省重点科技攻关项目——CO<sub>2</sub>/R290混合工质热泵热水器特性研究。

#### About the author

Fan Xiaowei (1966-), male, Ph. D./ Professor, School of Energy and Environmental Engineering, Zhongyuan University of Technology, 41, Zhongyuan Rd, Zhengzhou, 450007, (0371) 62506158, E-mail: xwfan@zzti.edu.cn. Research fields: heat pump system with environment friendship refrigerant, solar energy utilization technology. The author takes on several projects as follows: the Natural Science Foundation of China, which is the research on the theory and experimental study of high temperature heat pump using HFCs refrigerant with critical cycle; the Henan Province Key Scientific and Technological Project, which is the research on the system performance of heat pump water heater using CO<sub>2</sub>/R290 mixture as refrigerant.