

文章编号: 0253-4339(2011)06-0059-05

DOI编码: 10.3969/j.issn.0253-4339.2011.06.059

HFC-161混合物替代R502的理论研究

宣永梅¹ 陈光明²

(1 西安工程大学环境与化学工程学院 西安 710048; 2 浙江大学制冷与低温研究所 杭州 310027)

摘要 提出一种新型制冷剂HFC-161/125/143a(质量百分比10/45/45)用于替代制冷剂R502。新制冷剂环境性能良好, ODP值为0, GWP值为3466, GWP值小于R502及其常用替代制冷剂R404A和R507。采用Refprop软件计算了HFC-161混合物的基本热物理性质, 以及低温工况和变工况下的理论循环性能, 并与制冷剂R502、R404A、R507的相关数据进行对比。结果表明: 新制冷剂的运行压力、压比、COP值、单位容积制冷量与R502相当, 温度滑移小于R502常用替代物R404A, 是一种性能优良的制冷剂R502的替代物。

关键词 工程热物理; 替代制冷剂; HFC-161; R502; 环保

中图分类号: TB61⁺2

文献标识码: A

Theoretical Study on HFC-161 Mixture as an Alternative Refrigerant to R502

Xuan Yongmei¹ Chen Guangming²

(1. School of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an, 710048, China; 2. Institute of Refrigeration and Cryogenics Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China)

Abstract A ternary HFC-161 mixture (HFC-161/125/143a with mass ratio 10/45/45) was proposed as an alternative refrigerant to R502. Theoretical results indicated that it is an environmentally friendly refrigerant with zero ODP (ozone depletion potential) and a GWP (global warming potential) value of 3466, which is lower than that of R502, R404A and R507. The thermophysical properties and theoretical cycle performance of HFC-161 mixture under low temperature working conditions and varying working conditions were calculated and compared with R502, R404A and R507 by software Refprop. The calculation results indicated that the operating pressure, pressure ratio, COP and cooling capacity per unit volume of HFC-161 mixture are equivalent to those of R502, and its temperature glide is smaller than that of R404A. Therefore, HFC-161 mixture can be used as a potential alternative refrigerant to R502.

Keywords Engineering thermophysics; Pyrology; Alternative refrigerant; HFC-161; R502; Environmentally friendly

R502是HCFC-22和CFC-115按照48.8: 51.2的质量百分比组成的二元共沸混合物, 它在1953年得到应用, 以克服当时HCFC-22使用中排气温度高、回油困难等问题。与HCFC-22相比, R502使排气温度下降, 蒸发温度下压力提高, 回热特性改善, 提高了装置的可靠性和制冷性能, 且扩大了使用温度范围(单级制冷时, 蒸发温度最低可达-50℃左右)。作为性能良好的中温制冷剂, R502曾广泛应用于冷库、速冻机、商用冷冻柜等商用低温制冷装置中。

然而, 从环境保护的角度而言, R502含有大量的CFC-115 (ODP=0.4, GWP=7200), CFC-115属于蒙特利尔议定书首批禁止使用的制冷剂。此外, R502还含有大量HCFC-22, HCFC-22的ODP

值为0.034, GWP值为1700^[1], 属于氢氯氟烃类物质, 根据《蒙特利尔议定书》, 发展中国家应在2030年全面淘汰, 2030年~2040年仅允许保留年均2.5%供维修用。实际欧盟国家早在2005年1月1日就开始禁用HCFC, 并促使其他国家提前淘汰。综合起来, R502不仅ODP值高(ODP=0.221), 温室效应也很大(GWP=4500)。

目前, 替代制冷剂的研究成为制冷空调行业发展的一个瓶颈和热门课题, R502常用替代制冷剂R404A (HFC-125/143a/134a, 质量比44/52/4) 和R507 (HFC-125/143a, 质量比50/50) 均为国外公司专利产品, 在我国使用有诸多限制。因此, 从甲烷和乙烷的卤素衍生物中筛选出HFC-161, 并根据优势互补的原则添加HFC-125和HFC-143a, 形成三

元混合物工质HFC-161/125/143a(质量比10/45/45)作为R502的替代制冷剂(以下简称HFC-161混合物)^[2-3],下面对其环境性能、热力学性能以及理论循环性能进行分析。

1 HFC-161混合物环境性能分析

甲烷和乙烷的卤素衍生物中, HFC-161的环境性能优势十分明显, 其ODP(Ozone Depletion Potential, 臭氧消耗潜能)值为零, 对大气臭氧层无破坏作用, GWP(Global Warming Potential, 温室效应潜能)值仅为12, 温室效应低, 平均大气寿命只有0.3年^[1], 较低的大气寿命说明其连续泄漏和连续排放在大气中造成的积累量较小, 目前HFC-161作为低温室效应替代物已引起研究学者的重视, 并对其溶油性、爆炸性等展开了相关研究^[4-6]。

表1 HFC-161混合物与R502、R404A、R507环境性能
Tab.1 Environmental properties of HFC-161 mixture, R502, R404A and R507

	R502	R404A	R507	HFC-161混合物
ODP	0.221	0	0	0
GWP	4500	3800	3900	3466

表1是HFC-161混合物与R502及其常用替代制冷剂R404A(HFC-125/143a/134a, 质量比44/52/4)和R507(HFC-125/143a, 质量比50/50)的环境性能比较。从表1可见, HFC-161混合物ODP值为零, GWP值为R502的77%, R404A的91%, R507的89%, 环境性能更为良好。需要强调的是, 虽然新工质HFC-161混合物GWP值与R502常用替代制冷剂R404A、R507相比, 无特别明显优势, 但上述两种替代物是属于国外的专利产品, 生产和使用时涉及到知识产权保护问题, 而这里提出的HFC-161具有自主知识产权^[3], 使用和生产限制较小。

2 HFC-161混合物热物理性能分析

采用美国国家标准与技术研究院(NIST)开发的制冷剂热物性计算软件REFPROP7.0软件计算HFC-161混合物的热力学性质^[7], 在其数据库中添加HFC-161, 状态方程采用扩展的对比态模型ECS(Extended Corresponding States Model), 这是由于HFC-161的热力学数据较为缺乏, 而ECS尤其适用于计算实验数据缺乏的物质, 计算中参考流体仍选用HFC-134a^[8], 采用该方法计算得到190~350K温度下HFC-161的饱和蒸汽压及蒸发焓

值, 并与文献[9]中数据进行比较, 平均计算偏差分别为0.24%和3.43%。这表明该方法的计算精度较好。混合物中其他成分(HFC-125和HFC-143a)的计算采用精度较高的32参数MBWR方程, 混合物法则采用基于各组分亥姆霍兹自由能的混合法则。

计算得到HFC-161混合物与R502及其主要替代物R404A、R507的饱和蒸汽压曲线(见图1)和基本热力学性质(见表2), 其中饱和蒸汽压采用泡点对应的压力。

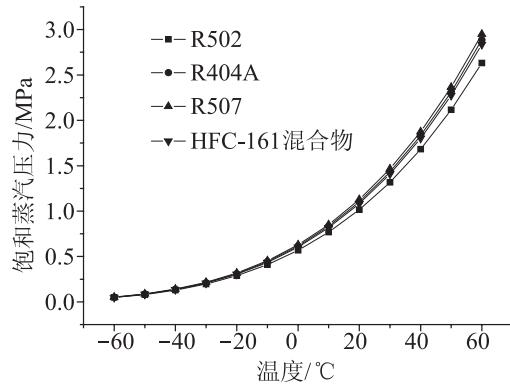


图1 HFC-161混合物与R502、R404A、R507饱和蒸汽压曲线
Fig.1 Saturated vapor pressure curves of HFC-161 mixture, R502, R404A and R507

表2 HFC-161混合物与R502、R404A、R507基本热物理性能
Tab.2 Basic thermophysical properties of HFC-161mixture, R502, R404A and R507

	R502	R404A	R507	HFC-161混合物
分子量	111.63	97.60	98.86	76.42
标准沸点/°C	-45.3	/	-47.1	/
泡点温度(101.325kPa)/°C	/	-46.56	/	-46.08
露点温度(101.325kPa)/°C	/	-45.78	/	-45.70
温度滑移/°C	/	0.78	/	0.38
临界温度/°C	80.73	72.14	70.75	76.42
临界压力/MPa	4.018	3.735	3.715	4.008
临界密度/(kg/m ³)	568.9	488.5	492.5	459.9

从表2中可见, HFC-161混合物作为R502的替代工质, 具有近似的物理性质, 如沸点、临界温度等, 并且其温度滑移小于R502的近共沸替代物R404A。从图1可见, 新工质HFC-161混合物的饱和蒸汽压曲线与R404A及R507非常接近, 这意味着HFC-161混合物的循环性能将与被替代物比较接近, 进一步观察, 可以发现, HFC-161混合物的饱和蒸汽压曲线稍高于R502, 理论上, 蒸汽压曲线靠上的曲线, 表征容积制冷量稍大, 而对应的理论

循环制冷系数略小,可以预测,HFC-161混合物的COP值略小于R502。

3 HFC-161混合物理论循环性能分析

3.1 低温工况下理论循环性能对比

根据R502的适用场合,结合我国机械行业标准JB/T7666—1995《关于制冷空调设备名义工况的一般规定》中对R502压缩机及机组名义工况的规定,编写制冷循环热力学计算程序,计算得到HFC-161混合物以及R502及其替代物在低温工况下的理论循环性能,计算中,压缩机的等熵效率取0.8,蒸发温度 t_e 取 -40°C ,冷凝温度 t_c 为 35°C ,吸气温度 -10°C ,液体温度 30°C ,计算结果见表3,其中 p_e 、 p_c 、 p_k 分别指蒸发压力(MPa),冷凝压力(MPa)及压比(p_c/p_e),指排气温度($^{\circ}\text{C}$),COP、单位质量制冷量 q_0 (kW/kg)、单位容积制冷量 q_v (kW/ m^3)以及单位容积耗功量 w_v (kW/ m^3)均取各种替代物与R502的相对值。

表3 低温工况下HFC-161混合物、R502、R404A、R507循环性能

Tab.3 Cycle performances of HFC-161, R502, R404A and R507 under low temperature working conditions				
参数	p_e	p_c	p_k	t_2
单位	MPa	MPa	/	$^{\circ}\text{C}$
HFC-161混合物	0.133	1.589	11.98	90.85
R502	0.127	1.491	11.69	95.76
R404A	0.134	1.613	12.04	87.67
R507	0.141	1.659	11.78	86.12
参数	相对COP	相对 q_0	相对 q_v	相对 w_v
HFC-161混合物	0.984	1.228	1.021	1.032
R502	1.000	1.000	1.000	1.000
R404A	0.970	1.107	1.010	1.032
R507	0.965	0.727	1.044	1.578

由表3可见, HFC-161混合物的运行压力、压比与R502及其替代物类似,有利于系统运行;其排气温度 t_2 小于R502,有利于压缩机的运行和保护;COP值虽然略小于R502,但高于R404A和R507;单位质量制冷量 q_0 较大,说明使用时可以减少冲充灌量;单位容积制冷量 q_v 以及单位容积耗功量 w_v 与R502相差不大,表明压缩机无需大的改动。

3.2 变工况下理论循环性能对比

在表2标准低温工况计算结果基础上,采用同样的方法绘制HFC-161混合物、R502等工质循环性能随工况变化的特性曲线,其中,冷凝温度 t_c 等于

35°C 时,蒸发温度 t_e 取 -40 、 -36 、 -32 、 -28 、 -24 和 -20°C ;蒸发温度 t_e 等于 -40°C 时,冷凝温度 t_c 取 30 、 34 、 38 、 42 、 46 和 50°C ;过冷度和过热度不变。

计算结果详见图2~13。图中相对性能均相对于R502标准低温工况下的性能而言。从图2~13可见,在设定的计算温度范围内,随蒸发温度或冷凝温度的变化,新型环保工质HFC-161混合物的性能变化规律与R502相似。

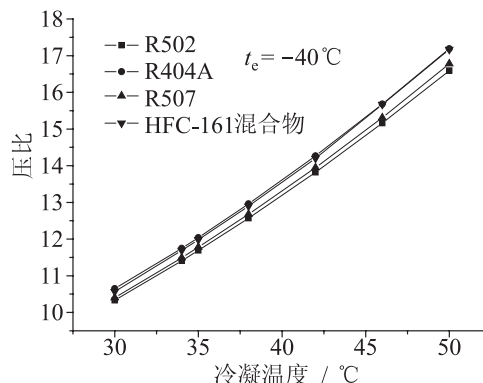


图2 压比随冷凝温度的变化

Fig.2 Variations of pressure ratio with t_c

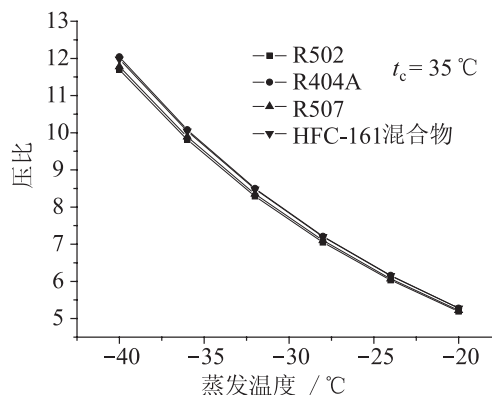


图3 压比随蒸发温度的变化

Fig.3 Variations of pressure ratio with t_e

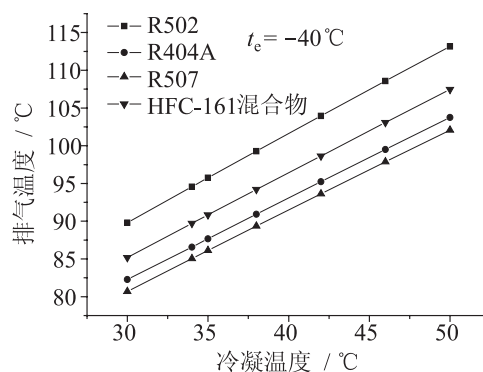


图4 排气温度随冷凝温度的变化

Fig.4 Variations of discharge temperature with t_c

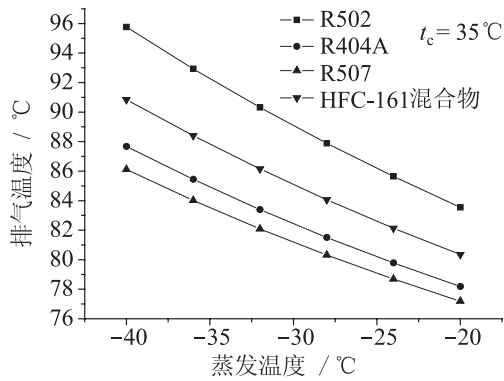


图5 排气温度随蒸发温度的变化

Fig.5 Variations of discharge temperature with t_e

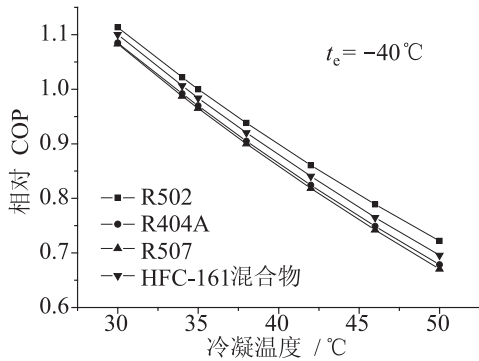


图6 相对COP随冷凝温度的变化

Fig.6 Variations of relative COP with t_c

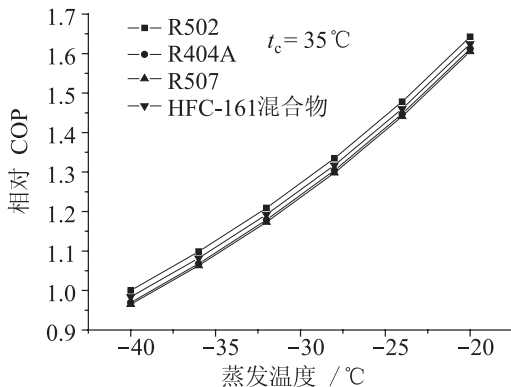


图7 相对COP随蒸发温度的变化

Fig.7 Variations of relative COP with t_e

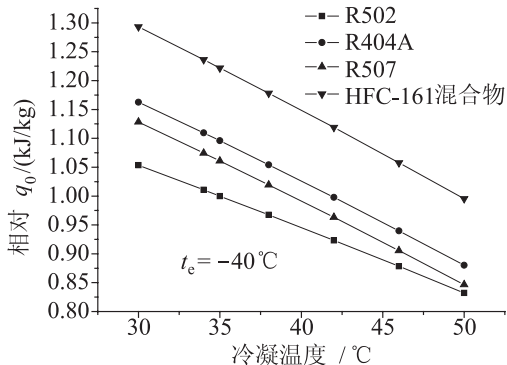


图8 相对 q_0 随冷凝温度的变化

Fig.8 Variations of relative q_0 with t_c

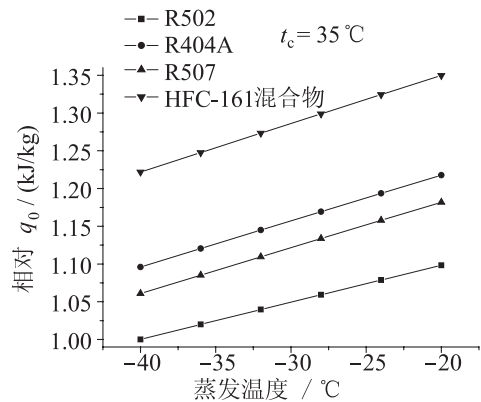


图9 相对 q_0 随蒸发温度的变化

Fig.9 Variations of relative q_0 with t_e

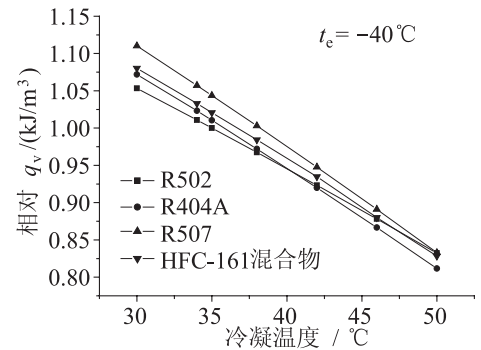


图10 相对 q_v 随冷凝温度的变化

Fig.10 Variations of relative q_v with t_c

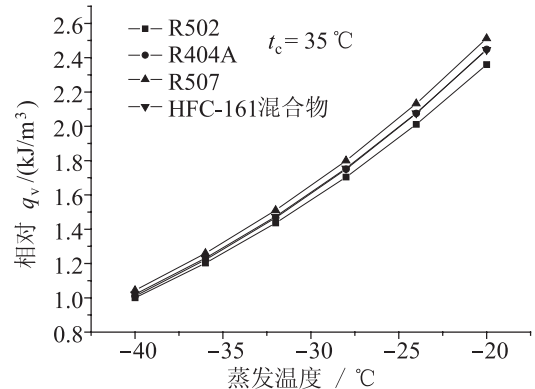


图11 相对 q_v 随蒸发温度的变化

Fig.11 Variations of relative q_v with t_e

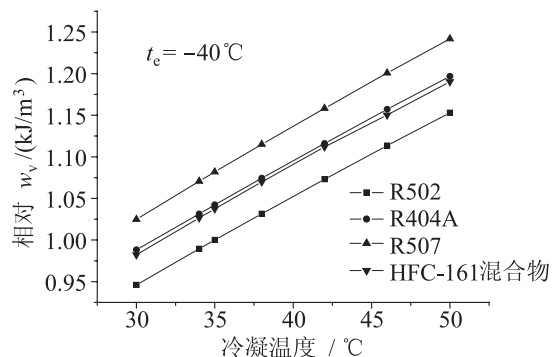


图12 相对 w_v 随冷凝温度的变化

Fig.12 Variations of relative w_v with t_c

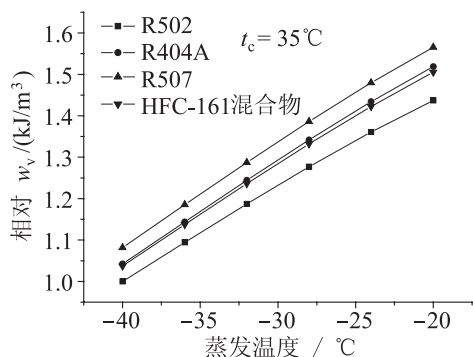


图13 相对 w_v 随蒸发温度的变化

Fig.13 Variations of relative w_v with t_e

图2, 3分别表示HFC-161混合物、R502、R404A以及R507的压比随冷凝温度及蒸发温度变化的规律, 可见, 在蒸发温度不变的情况下, 几种物质的压比均随冷凝温度的增高而增加; 冷凝温度不变时, 压比随蒸发温度的增加而减少。几种物质的压比随蒸发温度或冷凝温度变化曲线与R502变化规律相同, 并且数值相差不大, 压比线近乎重合, 可以考虑直接替代。

图4, 5是上述几种物质的排气温度随冷凝温度或蒸发温度的变化规律, 可以看出, 新工质HFC-161混合物的排气温度低于R502, 有利于压缩机稳定运行。

图6, 7表示几种物质COP值随冷凝温度和蒸发温度的变化趋势及相对大小, 新工质HFC-161的相对COP值略小于R502, 但是大于R502常见替代物R404A及R507。

图8, 9是几种制冷剂单位质量制冷量 q_0 随冷凝温度或蒸发温度的变化规律, 可见, 新工质的 q_0 大于R502及其替代物, 说明使用时可减少充灌量。

图10, 11是单位容积制冷量 q_v 随冷凝温度和蒸发温度的变化规律, 图12, 13是单位容积耗功量 w_v 随冷凝温度和蒸发温度的变化规律, 可见, 替代物HFC-161混合物的 q_v 、 w_v 值与R502非常类似, 有利于直接充灌替代使用。

4 结论

1) HFC-161混合物作为R502替代制冷剂使用时, 环境性能良好, 对大气臭氧层无破坏作用, 并且温室效应小于R502及其常用替代制冷剂R404A及R507。

2) HFC-161混合物的热物理性能及饱和蒸汽压

曲线与R502非常接近, 可考虑直接替代使用。

3) 在低温工况及变工况条件下, 新工质HFC-161混合物的各项循环性能与R502非常接近, 可作为一种性能良好的R502替代制冷剂使用。

4) 鉴于HFC-161具有一定的可燃性, 有必要进一步研究混合物的可燃性、与材料的兼容性, 样机充灌性能等。

参考文献

- [1] Calm J M, Hourahan G C. Refrigerant data summary[J]. Engineered Systems, 2001, 18 (11): 74-88.
- [2] 宣永梅. 新型替代制冷剂的理论与实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [3] 郭智凯, 陈光明, 宣永梅, 等. 一种替代R502的环保型制冷剂: 中国, 200310108660.3[P]. 2003.
- [4] 杨昭, 吴曦, 尹海蛟, 等. 低温室效应HCFCs替代物性能分析[J]. 制冷学报, 2011, 32 (1): 1-6. (Yang Zhao, Wu Xi, Yin Haijiao, et al. Analysis on alternatives for HCFCs with low greenhouse effect [J]. Journal of Refrigeration, 2011, 32 (1): 1-6.)
- [5] 朱志伟. 制冷剂R161与POE润滑油相溶性的理论与实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [6] 张锐. 新型替代制冷剂爆炸极限理论与实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [7] National Institute of Science and Technology (NIST) Standard reference database. Thermodynamic and transport properties of refrigerants and refrigerant mixtures [DB]. Version 7.0. 2002.
- [8] Huber M L, Ely J F. A predictive extended corresponding states model for pure and mixed refrigerants including an equation of state for R134a [J]. International Journal of Refrigeration, 1994, 17 (1): 18-31.
- [9] Yaws C L. Chemical Properties Handbook [M]. Beijing: Mc Graw-Hill Book Co., 1999.

作者简介

宣永梅, 女(1977-), 博士, 副教授, 陕西省西安市金花南路19号西安工程大学环化学院, 710048, (029) 82330168, E-mail: xymhb@sohu.com. 研究方向: 替代制冷剂, 辐射供暖空调及蒸发冷却技术。

About the author

Xuan Yongmei (1977-), female, Ph.D., Associate Professor, School of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, 19#, South Jinhua Road, Xi'an, 710048, (029) 82330168, E-mail: xymhb@sohu.com. Research fields: alternative refrigerant, radiant cooling air conditioning system and evaporative cooling technology.