

文章编号:0253 – 4339(2015) 03 – 0009 – 09
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2015. 03. 009

新型制冷剂 R1234ze(E) 及其混合工质研究进展

邱金友¹ 张 华¹ 祁影霞¹ 王 袭² 余晓明¹

(1 上海理工大学制冷与低温工程研究所 上海 200093; 2 海尔集团技术研发中心 青岛 266103)

摘 要 低 GWP 值制冷剂 R1234ze(E) (trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene) 作为 R134a 较为理想的替代品而被关注,但其单一成分的热力学性能和传输特性并不理想,在 R1234ze(E) 中混入 R32 成分可以有效改善其热力学性能。本文概述了低 GWP 值工质 R1234ze(E) 及其与 R32 混合物的热物性特征、传输特性及系统运行性能方面的研究现状,并与目前常用的制冷工质进行比较分析,指出 R1234ze(E) 与 R32 混合工质有望成为新型低 GWP 值替代工质。

关键词 R1234ze(E);混合工质;热物性;传热;制冷剂替代

中图分类号:TB61⁺1; TB61⁺2

文献标识码: A

A Study on New Refrigerant R1234ze(E) and Its Mixtures

Qiu Jinyou¹ Zhang Hua¹ Qi Yingxia¹ Wang Xi² Yu Xiaoming¹

(1. Institute of Refrigeration and Cryogenic Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, 200093, China; 2. Haier Group Technology Research Center, Qingdao, 266103, China)

Abstract Over the past few years, more attention have been paid to the new low GWP refrigerant R1234ze(E), as a kind of ideal alternative of R134a. But, thermodynamic property and transfer characteristic are not good enough. To achieve better thermodynamic performance, mixtures of R1234ze(E)/R32 was carried out. The recent development on thermodynamic, transfer characteristic and drop-in experiments of R1234ze(E) and R1234ze(E)/R32 mixtures are introduced and compared with some common used refrigerants in the present paper. It is shown that R1234ze(E) and R32 mixtures is expected to be the new low GWP value refrigerants in the future.

Keywords R1234ze(E); mixed refrigerants; thermo-physical property; heat transfer; refrigerants alternative

氯氟烃 (Chlorofluorocarbons, 缩写 CFCs) 和氢氯氟烃 (Hydro Chlorofluorocarbons, 缩写 HCFCs) 具有优良的物理化学性能,广泛应用于制冷空调,发泡,消防等行业。但其臭氧消耗潜能值 (Ozone Depleting Potential, ODP) 较高,在大气中停留时间较长,其温室效应潜值 (Global Warming Potential, GWP) 较高,是破坏臭氧层,产生温室效应的主要化学物质。作为其替代物 HFCs 纯物质及混合物,虽然其臭氧消耗潜值 (ODP) 为零,但其温室效应潜值 (GWP) 高,大量使用会引起全球气候变暖^[1-2]。随着地球变暖日益加剧,国际上已经开始对此类物质加以管控。欧盟的 F-gas 法规^[3],即从 2011 年 1 月 1 日起禁止 GWP 值大于 150 的含氟气体用于新车型的汽车空调器,从 2017 年 1 月 1 日起,禁止 GWP 值大于 150 的含氟气体用于所有新出厂的汽车空调器中,2014 年欧盟又对 F-

gas 法规进行修订^[4],从 2015 年 1 月 1 日起,禁止包含 HFCs 且其 GWP 值大于 150 的家用冰箱和冷冻机进入市场;从 2022 年 1 月 1 日起,禁止包含 HFCs 且其 GWP 值大于 150 工质在商用冷藏箱和冷冻箱中使用。这必然带动制冷空调工质从高 GWP 值向低 GWP 值过渡。

霍尼韦尔和杜邦公司推出的 R1234yf 和 R1234ze(E) 被认为是可替代 R134a 的新一代制冷剂^[5-9],最新的研究发现 R1234yf 和 R1234ze(E) 两类物质的 GWP 值小于 1^[10]。其中 R1234yf 在汽车空调中的应用已经得到了认可;R1234ze(E) 可作为家用空调、热泵的替代工质^[11]。纯工质 R1234ze(E) 实验测定表明,虽然其具有极短的大气寿命,ODP 为零,GWP 值低,但却有轻微的可燃性,汽化潜热偏低,蒸发压力也稍低,若直接应用于制冷、空

基金项目: 国家自然科学基金 (5117612) 和国际科技合作项目 (2012DFR70430) 资助。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 5117612) and International Science and Technology Cooperation Projects (No. 2012DFR70430).)

收稿日期:2014 年 9 月 15 日

调与热泵系统,其系统性能系数 COP 与容积制冷量 VCC 均会低于目前常用工质 R134a 和 R410A。R32 有很高的汽化潜热和良好的传输特性,拥有较高的理论 COP 和 VCC 值^[12-13],虽然其属于 HFCs 类物质,但其 GWP 值不太高($GWP_{R32} = 675$),为中等变暖影响物质,故其可作为改善工质 R1234ze(E) 热力学特性与传输特性的掺混物^[14]。因此, HFO-

1234ze(E) 与 R32 混合物的应用研究成为近年来的热点^[15-18]。表 1 列举了 R1234ze(E) 与几种常用制冷剂的基本热物性。本文主要就 R1234ze(E) 及其与 R32 的混合物的各种性能及国内外最新研究进展作一介绍,为新型低 GWP 值工质的替代研究提供一些借鉴。

表 1 R1234ze(E) 与几种常用制冷剂的基本物性^[10, 19]
Tab. 1 Physical properties of R1234ze(E) and some other refrigerants^[10, 19]

制冷剂	沸点/ K	摩尔质量/ (kg/kmol)	临界温度/ K	临界压力/ MPa	ODP	GWP
R-134a	247. 1	102. 03	374. 21	4. 0593	0	1430
R-410A	221. 4	72. 58	344. 5	4. 9019	0	1730
R-32	221	52. 02	351. 1	5. 782	0	675
R-1234ze(E)	254. 2	114. 04	382. 52	3. 6363	0	< 1

1 热物性研究现状

为将新型制冷剂 R1234ze(E) 及其混合工质应用于固定的制冷、空调与热泵系统,首先必须建立 R1234ze(E) 及其混合工质的热力学状态方程。近年来,国内外研究机构通过实验测定,累积了相当数量的、可靠的与可比较的数据,为建立准确、可靠、适用的热力学状态方程奠定了基础,从而为后续制冷、空调与热泵产品的开发提供了必要的基础数据。制冷领域对单工质的热力学特性参数描述广泛采用三种模型:直接用亥姆霍兹(Helmholtz) 能量表示的状态方程、修改了的 Benedict-Webb-Rubin (mBWR) 状态方程和扩大的对应态(ECS) 模型。Akasaka R^[20] 选择了约 370 组 R1234ze(E) 的 p - ρ - T 数据(温度 240 ~ 420 K,最高压力至 15 MPa),按照亥姆霍兹能量表示的状态方程形式进行数据拟合,该方程的形式为:

$$\frac{\alpha(T,\rho)}{RT} = \alpha(\tau,\delta) = \alpha^0(\tau,\delta) + \alpha^r(\tau,\delta) \quad (1)$$

式中: α 是亥姆霍兹能量; R 为摩尔气体常数; τ 为无量纲温度的倒数, $\tau = T_c/T$, 其中 T 为临界温度, K; $\delta = \rho/\rho_c$, 其中 ρ_c 为临界密, kg/m³。

与纯工质不同,混合工质的热力学性质还与混合工质的组分摩尔分率有关系,研究人员采用实验测试方法研究不同质量百分比的 R1234ze(E) 和 R32 混合工质的热力学特性参数(温度 T , 密度 ρ , 压力 p , 组分 x) 关系,并总结归纳出其混合物的热力学参数与组分的关系。Tanaka K 等^[21] 开展了对 R1234ze(E)/R32 混合工质热力学特性研究,他们利用混合物的亥

姆霍兹能量的多工质方法构建模型的基础,采用亥姆霍兹能量项来表示混合物的状态方程:

$$\alpha(\tau,\delta,x) = \alpha^0(T,\rho,x) + \alpha^r(\tau,\delta,x) \quad (2)$$

其中理想部分的 α^0 按下式计算:

$$\alpha^0(T,\rho,x) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{0i}^r(T,\rho) - \ln x_i] \quad (3)$$

残留部分 α^r 由下式计算:

$$\alpha^r(\tau,\delta,x) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{0i}^r(\tau,\delta) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} a_{ij}^r(\tau,\delta) \quad (4)$$

式中: $\tau = T_{red}(x)/T$, $\delta = v_{red}(x)/v$ 。

他们在研究过程中采用了 KW(Kunz & Wagner) 模型来计算式中参数 T_{red} 、 v_{red} 、 α_{ij}^r , 并采用以前研究的实验数据^[21] 来优化 KW 模型参数。获得 R1234ze(E) 与 R32 混合物的热力学模型计算值与实验值的偏差如下:虽然密度的偏差随温度与压力的升高而增大,但其平均偏差在 0.2% 以内;比定压热容平均偏差为 2.6%;泡点压力的偏差在 1% 以内;饱和液体的密度与比热容的平均偏差分别为 0.2% 和 3.7%。此外, Akasaka R^[22] 也对基于混合物的亥姆霍兹能量表示的状态方程模型进行研究,并利用学者 Raabe C^[23] 和 K Tanaka^[24] 的 PVT_x 和 VLE 实验数据对模型进行参数拟合。模型计算结果表明:混合工质露点压力和液体密度与实验数据的偏差分别为 1% 和 0.25%;混合工质的临界温度与实验值最大偏差为 ± 0.8 K。

国内张志巍等^[25] 利用 Peng-Robinson(PR) 方程和混合法则对实验数据进行了优化,得到 R1234ze(E) 与 R32 二元混合工质的交互系数 $\zeta = 0.032$, 并

建立 R1234ze(E) 与 R32 混合工质的 PR 方程模型, 对实验数据、PR 优化模型计算值和 NIST 计算值进行对比分析, 结果发现在泡点线范围内吻合较好, 精度相当。但对于露点线而言, NIST 的计算结果误差偏大, PR 优化模型计算结果较好, 精度有相应提高。亦选取文献[26-27]的实验数据对比 PR 优化模型, 结果表明在所有的数据范围内 PR 优化模型计算值与实验值的偏差都在 $\pm 4\%$ 范围内, 且绝大部分数据在 $\pm 2\%$ 以内。

以上学者均对 R1234ze(E) 及其与 R32 混合工质基本热物性进行研究, 并建立 R1234ze(E)/R32 混合工质热物性模型, 为后续混合工质循环性能的研究提供热力学模型基础。从模型来看, 亥姆霍兹自由能方程模型优化参数为 4 个, 优化过程比较复杂。相比亥姆霍兹自由能方程模型, 运用 PR 方程和混合法则优化得到二元交互系数并建立混合工质的 PR 方程模型, 其优化过程较简单, 精度相当。新型 R1234ze(E)/R32 混合工质的基本热物性研究为后续系统循环性能研究奠定基础, 有必要进一步优化和探索更加精确的物性模型。

2 传输特性研究现状

制冷工质管内或通道内的两相流动换热是一种带有相变的非常复杂的传热过程, 是制冷换热器最为常见的一类换热形式。每一代新制冷剂的出现, 管内两相流动换热问题都是研究的热点。经过多年对常用工质管内两相流动换热与压降研究后, 人们对制冷剂管内的两相流动换热和压降规律有了一定认识, 总结出很多经验和半经验公式, 为制冷系统换热器优化提供可靠的依据, 但多数经验公式的普遍适用性较差, 对于新工质往往偏差较大, 因此对新工质 R1234ze(E) 及其混合物管内流动换热和压降规律的探索, 获得 R1234ze(E) 及其混合物更加可靠的传输特性数据是近年研究的热点。

目前市面上制冷空调、热泵产品中换热器基本上以水平光管为主, 其制造工艺简单、成本低廉, 在新工质替代过程中最有可能被广泛应用。Hossain Md A 等^[28]对 R1234ze(E)、R32 和 R410A 三种制冷剂在水平光管内的流动冷凝传热与压降特性进行实验研究。其测试管尺寸为内径 4.35 mm 和长度 3.6 m, 测试中制冷剂质量流量为 150~400 kg/(m²·s) 和冷凝温度为 35~45 °C, 实验发现 R1234ze(E) 的冷凝传热系数较 R32 低 20%~45%, 较 R410A 高 10%~30%; R1234ze(E) 冷凝摩擦压降分别较 R32 和 R410A 高 26%~50% 和 38%~70%。说明纯 R1234ze(E) 制冷剂传输特性较

差不利于单独在制冷系统中使用。Hossain Md A 等^[29]也对 R1234ze(E)、R32、R410A 及 R1234ze(E)/R32 混合物在水平光管中的流动沸腾传热与压降特性进行了实验研究, 测试中制冷剂质量流为 150~445 kg/(m²·s), 饱和温度为 5 °C 和 10 °C。其测试结果用经典传热叠加模型表示为: $h = h_{nb} + h_{ce}$ (其中: h_{nb} 为核态沸腾; h_{ce} 为对流换热), 发现纯制冷剂 R1234ze(E) 的沸腾换热系数分别比 R1234ze(E)/R32 (质量分数 55%/45%)、R410A 和 R32 低 11%、56%、83%, 在低干度下 R1234ze(E) 中添加 R32 成分后沸腾传热性能得到改善, 因为在低干度下 R32 的核态沸腾占主导作用; 对于 R1234ze(E) 和 R1234ze(E)/R32 对流换热占主导而核态沸腾换热较弱, 相反在全干度范围内 R32 和 R410A 核态沸腾占主导。Grauso S 等^[30]也对 R1234ze(E) 和 R134a 两种制冷剂在水平光管内流动沸腾换热、流型和压降特性进行实验研究。分析流型发现 R1234ze(E) 的干涸点要早于 R134a 出现; R1234ze(E) 在低干度范围的沸腾换热系数较 R134a 低 15% 左右, R1234ze(E) 的两相摩擦压降较 R134a 高。

为强化制冷剂侧换热, 自 1978 年日本将内螺纹管应用于制冷换热器至今, 内螺纹管可以提高制冷换热器传热效果已成为共识。在以往的研究中发现内螺纹管对提高 R410A 与 R134a 制冷剂的管内两相传热起到很重要的作用, 故新型制冷剂 R1234ze(E) 的出现, 很自然地引起人们对其在内螺纹管传热性能与压降的关注。Shigeru K 等^[31]对纯 R1234ze(E) 在平均内径为 5.21 mm 内螺纹管中的冷凝传热与压降特性进行实验研究。在进口压力为 0.8 MPa, 质量流量分别为 200, 300, 400 kg/(m²·s) 三种工况下测试冷凝放热系数和摩擦压降与干度的关系。通过实验, 得出了以下几点结论: 1) 没有明显地观测到质量流量对传热系数的影响, 这意味着质量流量的差异不会强烈地影响肋片之间的液体扰动, 因为在 0.8° 旋转角下肋片高度很低; 2) 所测试的内螺纹管的几何尺寸不适合于 R1234ze(E), 应该通过减少肋片数量、降低肋片高度或减小螺旋角来改善内螺纹管的传热性能; 所测得的实验摩擦压降和传热系数与 Koyama S 等^[32]的关系式有很好的一致性。Chieko K 等^[33]对 R1234ze(E)/R32 混合工质在平均内径为 5.21 mm 水平内螺纹管中的流动沸腾换热与压降特性进行实验研究, 测试结果发现纯工质 R1234ze(E) 的沸腾换热系数弱于 R32, 混合工质 R1234ze(E)/R32 沸腾换热在高干度范围内被弱化, 在低干度范围内得到强化, 其结果与 Hossain Md A^[29]在光管中得到的结果一致; 3) 质量分数为 80%/20% 的 R1234ze(E)/R32

混合工质,其沸腾换热系数最低,此时混合工质 R1234ze(E)/R32 的温度滑移和气液组分差异达到最大值,将产生较大气相传递热阻,弱化沸腾换热。

同时,还有学者在其它形式的强化管中研究 R1234ze(E) 及其混合物的管内两相流动换热和压降特性。Daisuke J 等^[34] 比较了 R1234ze(E)、R134a 和 R32 三种制冷剂在水平多孔微细管内流动沸腾换热和压降特性,Simone M 等^[35] 则对 R1234ze(E) 和 R134a 两种制冷剂在水平泡沫铜管内流动沸腾换热与压降特性进行了初步探索,结果发现局部沸腾换热系数与 Grauso S^[30] 在光管中的测试结果均有较大改善,但 R1234ze(E) 的局部沸腾换热系数始终弱于 R134a。

此外,近期还有很多关于 R1234ze(E) 及其混合工质在管内两相流动换热及压降特性的研究^[36-38]。从近期的这些关于 R1234ze(E) 及其与 R32 混合物的两相流动传热的研究发现,纯工质 R1234ze(E) 流动冷凝和沸腾换热系数弱于常用工质 R134a、R410A 和 R32,且压降要大于 R134a 和 R410A 和 R32,这些较不利的传输特性阻碍了新工质 R1234ze(E) 的替代进程。R32 具有较优的管内两相流动特性,但对于混合工质 R1234ze(E)/R32 并非在全干度范围内改善其传热性能,在高干度时由于混合工质气相传递热阻的作用局部弱化了传热。很多学者也试图在强化管(微肋、泡沫铜)中探索新型制冷剂 R1234ze(E) 及其混合工质的传热特性。以往对于特定工质所提出的计算关联式普遍适用性较弱,很多学者也试图寻找更加精确的计算关联式。

3 循环性能理论与实验研究现状

3.1 理论替代研究

新型制冷工质替代的可行性,需要在某种特定工况下对工质进行系统循环性能实验测试,并与工质的理论模拟计算结果对比,获得了良好的一致性。理论上评价 R1234ze(E) 及其与 R32 混合物的制冷循环性能,首先要确定工质的状态方程。为此,Tanaka K 等^[39] 开展对 R1234ze(E) 及其与 R32 的混合物的热力学特性和制冷循环性能系数与其组分关系的研究。利用混合物的亥姆霍兹能量的多工质方法构建该模型的基础,再根据实验数据确定模型的一些可调整参数,在理想制冷循环情况下评价 R1234ze(E) 与 R32 的混合物随组分变化的制冷循环性能,并与 R134a 和 R410A 制冷剂作比较。应用上述模型分别对 R134a、R410A 及 5 种不同组分的 R1234ze(E) 与 R32 混合工质的理论制冷性能系数和容积制冷量作对比

计算。其计算工况如表 2 所示,计算结果如表 3 所示。得出以下结论:在 R1234ze(E) 中添加少量 R32 就可使这种混合工质的 COP 得到提高,当 R1234ze(E) 的质量分数增加到 89% 时,R1234ze(E) 与 R32 混合制冷剂的 COP 达到最大值;所获得的 COP 和容积制冷量 VCC 与 R1234ze(E) 的质量分数的依赖关系,对于指导正确配置 R1234ze(E) 与 R32 混合制冷剂有参考价值。

表 2 理论循环计算工况

Tab. 2 Working condition of calculation

冷凝温度/℃	蒸发温度/℃	进口温度/℃	过冷度/℃
35	-15	5	0

与此同时,Onaka Y 等^[40] 研究 R1234ze(E) 与 R32 混合物的制冷循环性能系数 COP 与容积制冷量 VCC,他们证明了 R1234ze(E) 与 R32 混合工质的 COP 只比 R410A 低 7.5% 左右。他们采用 REFPROP 9.0 程序计算 R1234ze(E) 与 R32 混合制冷剂的热物性(该程序采用了亥姆霍兹模型,Koyama S 等^[41] 对这种混合制冷剂的参数做过调整),针对空调供热、低温热泵热水器和高温热泵热水器的三种运行工况进行模拟计算,得出的结论是:混入 R32 可以改善 R1234ze(E) 的容积制冷量;质量分数为 65%/35% 的 R1234ze(E) 和 R32 混合物容积制冷量几乎与 R22 相同,而质量分数为 10%/90% 的混合物几乎与 R410A 的容积制冷量相同。在一些有希望的候选制冷剂中,R1234ze(E) 与 R32 混合工质的 COP 是最高的,并且特别有希望作为热泵的一种候选制冷剂。

国内张志巍等^[25] 利用 PR 方程和混合规则建立 R1234ze(E)/R32 混合物的热力学模型,对不同混合比进行系统循环性能分析,并定义相对 COP($COP_{\text{mix}}/COP_{\text{R410A}}$)。其工况参数选取:蒸发温度 7.2℃,冷凝温度 54.4℃,过冷度 8.3℃,过热度 11℃,压缩机效率为 0.75。结果表明:相对 COP 随 R32 含量的增加,循环性能先增大而后减小,其主要原因为纯 R1234ze(E) 气体区的等熵线斜率较大,压缩机耗功较少,循环性能优于 R410A 和 R32;随着 R32 含量的稍微增加,混合物的潜热变大,制冷量增加,而此时 R1234ze(E) 占主要成分,等熵线斜率亦较大,压缩机耗功较小,COP 增加;随着 R32 的增加,混合物受其影响变大,由于 R32 的等熵线斜率较小,制冷量的增大无法弥补压缩机耗功的增加,COP 减小;由于纯工质 R1234ze(E) 的黏性较 R410A 大,导热系数偏小,所以使用纯 R1234ze(E) 工质会引起系统性能的下

降,由于 R32 的导热性能、黏度等物理性质非常优秀,所以 R410A 的替代方案应从 R32 适合配比与减少系统压力损失着手。

表 3 制冷剂理论循环性能
Tab.3 Theoretical performance of some refrigerants

项目	R134a	R410A	R1234ze(E) 的质量分数/ %				
			0	25	50	75	100
蒸发压力/ MPa	0. 164	0. 482	0. 488	0. 483	0. 384	0. 296	0. 120
冷凝压力/ MPa	0. 887	2. 145	2. 190	1. 990	1. 728	1. 353	0. 668
压缩功/ (kJ/kg)	38. 67	47. 09	69. 92	58. 95	48. 52	39. 05	35. 02
质量制冷量/ (kJ/kg)	157. 32	177. 88	266. 93	233. 03	200. 25	169. 64	143. 12
容积制冷量/ (kJ/m ³)	1303. 7	3219. 3	3562. 4	2965. 3	2363. 6	1735. 8	958. 7
COP	4. 068	3. 777	3. 818	3. 953	4. 127	4. 344	4. 087

此外,还有很多关于 R1234ze(E) 及其混合工质在其它制冷系统中理论研究。Francisco M 等^[42] 理论上分别评价 R1234ze(E) 工质在不同节流机构(普通节流阀、膨胀机、喷射器)压缩式系统中的循环性能,表明运用膨胀机或喷射器作为系统节流机构可以提高 R1234ze(E) 工质的循环性能。Adrian M B 等^[43] 比较多种 R1234ze(E) 混合工质在单级压缩和双级压缩系统中的理论循环性能,得到 R1234ze(E) 的混合工质也有望成为 R404A 替代工质。

3.2 实验替代研究

在理论研究的基础上,近几年众多学者也将 R1234ze(E) 及其与 R32 的混合物进行直接充灌实验。Adrian M B 等^[44] 在制冷测试实验台上直接充灌 R1234ze(E) 进行性能测试,在蒸发温度 260 ~ 280 K 和冷凝温度 310 ~ 330 K 范围内与 R134a 进行比较。结果表明在测试工况范围内,R1234ze(E) 的容积效率较 R134a 低 5% ~ 6%; 制冷量较 R134a 低 30% 左右,并且随蒸发温度的提高 R1234ze(E) 与 R134a 的制冷量偏差缩小; R1234ze(E) 的 COP 较 R134a 低 2% ~ 8%, 并且随蒸发温度升高 R1234ze(E) 与 R134a 的 COP 偏差缩小,尤其在增加中间换热器后 COP 已经相当,说明 R1234ze(E) 适合于中高温工况; R1234ze(E) 的最高排气温度较 R134a 低 10 ℃ 左右,增加中间换热器后 R1234ze(E) 的排气温度仍维持在较低水平。Koyama S 等^[45] 对纯 R1234ze(E) 及质量分数为 50%/50% 的 R1234ze(E)/R32 混合工质在 R410 系统上进行直接充灌研究,并与 R410A 比较。证明在 R1234ze(E) 中添加 R32 可以提高系统性能系数 COP,且可提高系统制冷量。R1234ze(E) 和 R32 混合工质在两器中的压降与 R410A 接近,但

R1234ze(E) 和 R32 混合工质的流量较 R410A 小,表明充灌 R1234ze(E) 和 R32 混合工质,应适当增大换热管的管径以优化系统。Fukuda S 等^[46] 在水-水压缩式制冷实验台上测试两种质量分数分别为 20%/80% 和 50%/50% 的 R1234ze(E)/R32 混合工质循环性能。结果表明:在热泵模式下质量分数为 20%/80% 具有更优的 COP 值,但在制冷模式下质量分数为 50%/50% 具有更优的 COP 值。分析实际混合工质的循环组分,指出相对较难挥发成分 R1234ze(E) 的实际循环成分比充灌成分低,实际 COP 的评价应以实际循环成分为准。Fukuda S 等^[47] 在研究二元 R1234ze(E)/R32 混合工质的基础上,探索添加 CO₂ 三元混合工质的循环性能。他们认为探索 COP 值和 GWP 值的综合指标最优是工质替代研究的重点,添加 GWP 值更低的自然工质配置成三元混合工质可提高混合工质综合性能。

国内张雷等^[48] 根据国标 GB/T23137—2008 和 GB/T21362—2008 确定的测试工况,在人工环境室内选用容量为 1 HP 的 R22 空气源热泵热水器进行充灌实验,额定功率 950 W,水箱容量 150 L,内置盘管换热器。在最佳充灌量下,分别充灌 R1234ze(E)、R22、R417A 三种制冷剂进行热泵热水器性能测试,鉴于 COP 随热水温升瞬时变化,定义阶段性 COP(10 min)。测试的阶段性 COP 如图 1 所示,三种制冷剂阶段性 COP 值均随时间推移而降低,其中 R417A 降速率最快,R22 次之,R1234ze(E) 最慢;开机 30 min 内,R22 的阶段性 COP 最高,R1234ze(E) 和 R417A 次之;开机 30 min 以上时,R22 和 R417A 的阶段性 COP 迅速下降,而 R1234ze(E) 下降趋势相对平缓,仍维持较高水平,印证 R1234ze(E) 在中高温热泵工

况下更具优势。R1234ze(E)的单位容积制冷量较R22和R417A小,这是导致R1234ze(E)的水箱温升较长的主要原因,其水箱温升与热泵运行时间的关系如图2所示。

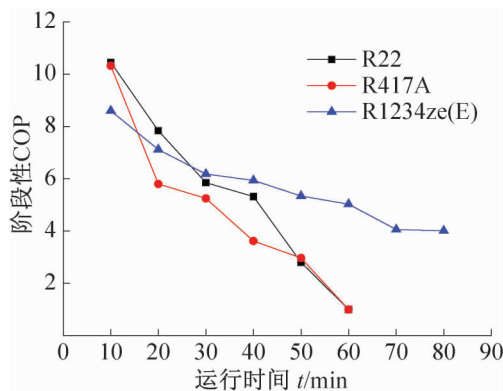


图1 阶段性COP随运行时间的变化^[48]

Fig. 1 Curves of COP changes with heating time^[48]

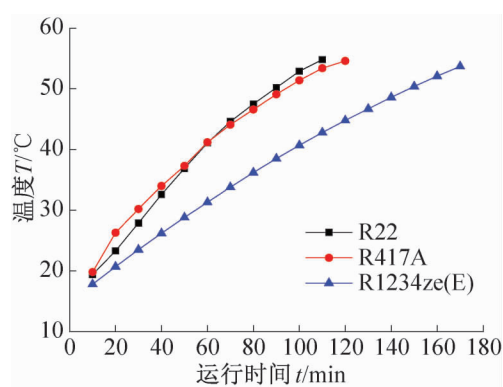


图2 热泵水箱水温随运行时间的变化^[48]

Fig. 2 Curves of water temperature change heating time^[48]

近期还有很多关于R1234ze(E)及其与R32混合工质的替代实验研究^[49-52]。从这些研究可以发现,直接充灌纯工质R1234ze(E)往往不能达到与原有制冷剂的COP和制冷量要求,虽然添加R32后性能得到改善,但仍不能达到与原来制冷剂相同的水平,此时就需要针对具体工质特性对压缩机、换热器的传热面积与传热方式、连接管、节流装置等方面做适当的优化。

4 总结与展望

在全球气候变暖影响日益加剧的形势下,目前常用的氢氟烃(HFC)类制冷剂有很长的大气寿命和较高的GWP值,而天然工质CO₂与氢烃(HC)的效率低或可燃性极高,无法应用于人流密度大、安全性要求高的住宅与商用空调制冷系统,因此不饱和氟化烯烃(HFO)制冷剂势必成为研究的热点。

R1234ze(E)作为R134a较为理想的替代品,具有较低的GWP值且大气停留时间短,但大量的实验测定表明,其饱和蒸气压力低,容积制冷量低,传输性能也不理想,直接充灌现有R134a和R410A系统性能较差。在纯工质R1234ze(E)中掺混R32后有效改善性能,实验也证明了这一点。R1234ze(E)/R32混合工质将是新型替代工质的重点研究方向,其有望成为新型低GWP值的替代工质。

对于现有的R134a和R410A的产品或设备,采用R1234ze(E)及其与R32的混合物进行直接充灌替代,往往不能达到原有制冷剂的性能要求,此时就需要进行大量的实验室充灌与改型实验,获得了对比性能数据,找出了存在的问题,并根据R1234ze(E)及其与R32混合物的特点对压缩机、换热器的传热面积与传热方式、连接管、节流装置等方面进行优化设计,确保其性能达到或超过原有的设计水平,为下一步产品的优化设计奠定基础。

此外,不能简单地把采用低GWP值的制冷剂作为衡量制冷、空调、热泵系统对全球气候变暖影响的唯一指标,还必须综合考虑系统的泄漏率和能效,以及当地发电的碳强度,并采用国际公认的TEWI或LCCP指标作为替代工质对全球气候变暖影响的综合评价指标。

本文受上海市研究生创新基金(JWCXSL1401)资助项目。(The project was supported by the Innovation Fund Project for Graduate Student of Shanghai (No. JWCXSL1401).)

参考文献

- [1] 马一太,王伟. 制冷剂的替代与延续技术[J]. 制冷学报,2010,31(5):12-17. (Ma Yitai, Wang Wei. Substitution and postponable technology of refrigerants[J]. Journal of Refrigeration,2010,31(5):12-17.)
- [2] 李连生. 制冷剂替代技术研究进展及发展趋势[J]. 制冷学报,2011,32(6):54-57. (Li Liansheng. Research progress on alternative refrigerants and their development trend[J]. Journal of Refrigeration,2011,32(6):54-57.)
- [3] Directive 2006/40/EC of the European parliament and of the council of 17 May 2006 relating to emissions from air-conditioning systems in motor vehicles and amending council directive 70/156/EEC[J]. Official J. Eur. Union, 2006, 161: 12-18.
- [4] 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 J. Eur. Union, 2014, 150:195-230.
- [5] Calm J M. The next generation of refrigerants historical review consideration and outlook[J]. International Journal of

- Refrigeration, 2008, 31(2): 1123-1133.
- [6] Leck T J. New high performance, low GWP refrigerants for stationary AC and refrigeration[C]//International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA: Purdue University e-Pubs, 2010.
- [7] 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.)
- [8] 汪训昌. 不饱和氟化烯烃及其混合制冷剂应用研究的最近进展与成果[J]. 暖通空调, 2012, 42(4): 1-18. (Wang Xunchang. Recent progress and achievement in applied research of HFO and its mixtures[J]. Journal of HV&AC, 2012, 42(4): 1-18.)
- [9] Mark O McLinden, Andrei F Kazakov, J Steven Brown, et al. A thermodynamic analysis of refrigerants: possibilities and tradeoffs for low-GWP refrigerants[J]. International Journal of Refrigeration, 2014, 38(1): 80-92.
- [10] Hodnebrog θ A, Etmann M B, Fuglestad J S, et al. Global warming potentials and radiative efficiencies of halo-carbons and related compounds: A comprehensive review[J]. Reviews of Geophysics, 2013, 51(2): 300-378.
- [11] Bansal P, Vineyard E, Abdelaziz O. Advances in household appliances-a review[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31(17/18): 3748-3760.
- [12] 杨申音, 王勤, 唐黎明, 等. 常规空调热泵系统的 R32 替代研究述评[J]. 制冷学报, 2013, 34(6): 59-68. (Yang Shenyin, Wang Qin, Tang Liming, et al. Review of the application of R32 on air conditioners and heat pump systems[J]. Journal of Refrigeration, 2013, 34(6): 59-68.)
- [13] 田镇, 谷波, 王婷, 等. HFC-32 制冷剂饱和液体热力性能参数计算模型[J]. 制冷学报, 2013, 34(2): 28-32. (Tian Zhen, Gu Bo, Wang Ting, et al. Calculation model of thermodynamic properties of saturated liquid for HFC-32 refrigerant[J]. Journal of Refrigeration, 2013, 34(2): 28-32.)
- [14] Onaka Y, Miyara A, Tsubaki K, et al. Cycle evaluation of refrigerant mixtures of CO₂/DME and HFC-32/HFO1234ze(E)[C]//The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic: Chalmers Publication Library, 2011.
- [15] Koyama S, Takata N, Fukuda S. An experimental study on heat pump cycle using zeotropic binary refrigerant of HFO-1234ze(E) and HFC-32[C]//10th IEA Heat Pump Conference. Japan: The National Organizing Committee, 2011.
- [16] Fukuda S, Takata N, Koyama S. The circulation composition characteristic of the zeotropic mixture R1234ze(E)/R32 in a heat pump cycle[C]//International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA: Purdue University e-Pubs, 2012.
- [17] Kenneth S. Performance of R410A and R22 low GWP alternative refrigerants at elevated ambient temperatures[C]//International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA: Purdue University e-Pubs, 2014.
- [18] Chieko K, Fumiya M, Jinfan L, et al. Condensation and evaporation of R744/R32/R1234ze(E) flow in horizontal microfin tubes[C]//International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA: Purdue University e-Pubs, 2014.
- [19] Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O. NIST reference fluids thermodynamic and transport properties-refprop 9, standard reference database 23[DB]. National Institute of Standard and Technology. Gaithersburg, MD, USA, 2009.
- [20] Akasaka R. Fundamental equations of state with an identical functional form for HFO-1234yf and HFO-1234ze(E)[C]//The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic: Chalmers Publication Library, 2011.
- [21] Tanaka K, Higashi Y, Akasaka R. Thermodynamic-property modeling for evaluating cycle performance[C]//The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic: Chalmers Publication Library, 2011.
- [22] Akasaka R. Thermodynamic property models for the difluoromethane (R-32) + trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (R-1234ze(E)) and difluoromethane + 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (R-1234yf) mixtures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 35(8): 98-104.
- [23] Raabe G. Molecular simulation studies on the vapor-liquid phase equilibria of binary mixtures of R-1234yf and R-1234ze(E) with R-32 and CO₂[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2013, 58(6): 1867-1873.
- [24] K Tanaka, R Akasaka, Y Higashi. Measurements of density and isobaric specific heat capacity for HFO-1234ze(E) + HFC-32 mixtures[J]. Trans of the JSRAE, 2011(28): 427-434.
- [25] 张志巍, 李敏霞, 马一太. HFC32/HFO1234ze 二元混合工质的热物性模型[J]. 工程热物理学报, 2014, 35(2): 218-222. (Zhang Zhiwei, Li Minxia, Ma Yitai. Thermophysical properties model for binary mixtures working fluid of HFC32/HFO1234ze[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2014, 35(2): 218-222.)
- [26] Koyama S, Matsuo Y, Fulsuda S, et al. Measurement of vapor-liquid equilibrium of HFO-1234ze(E)/HFC-32[C]//Proceedings of the 2010 JSRAE Annual Conference. Kanazawa: Japan Society of Refrigerating and Air-conditioning Engineers, 2010.
- [27] Akasaka R. Thermodynamic property model for the mixtures of difluoromethane (HFC-32) + isobutene and diflu-

- oromethane + trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (HFO-1234ze(E)) [C] // International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA; Purdue University e-Pubs, 2010; 1126-1132.
- [28] Hossain Md A, Onaka Y, Miyara A. Experimental study on condensation heat transfer and pressure drop in horizontal smooth tube for R1234ze(E), R32 and R410A [J]. International Journal of Refrigeration, 2012, 35(4): 927-938.
- [29] Hossain Md A, Onaka Y, Hasan M M Afron, et al. Heat transfer during evaporation of R1234ze(E), R32, R410A and a mixture of R1234ze(E) and R32 inside a horizontal smooth tube [J]. International Journal of Refrigeration, 2013, 36(2): 465-477.
- [30] Grauso S, Mastrullo R, Mauro A W, et al. Flow pattern map, heat transfer and pressure drops during evaporation of R-1234ze(E) and R134a in a horizontal, circular smooth tube: experiments and assessment of predictive methods [J]. International Journal of Refrigeration, 2013, 36(2): 478-491.
- [31] Shigeru K, Daisuke B, Hitoshi N. Experimental study on heat transfer and pressure drop characteristics of pure refrigerant R1234ze(E) condensing in a horizontal micro-fin tube [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic; Chalmers Publication Library, 2011.
- [32] Koyama S, Yonemoto R. Experimental study on condensation of pure refrigerants in horizontal microfin tube-proposal of correlation for heat transfer and frictional pressure drop [C] // International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA; Purdue University e-Pubs, 2006.
- [33] Chieko K, Daisuke B, Fumiya M, et al. Flow boiling of non-azeotropic mixture R32/R1234ze(E) in horizontal micro-fin tubes [J]. International Journal of Refrigeration, 2013, 36(8): 2366-2378.
- [34] Daisuke J, Yuta K, Hongcheng Z, et al. Experiments on two-phase flow of R1234ze(E), R134a and R32 in horizontal mini-channels [C] // Proceedings of the 7th Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning. Jeju, Korea; The Society of Air-conditioning and Refrigerating Engineers of Korea, 2014.
- [35] Simone M, Andrea D, Luca D, et al. R134a and R1234ze(E) liquid and flow boiling heat transfer in a high porosity copper foam [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 74(1): 77-87.
- [36] Eshima Y, Onaka Y, Miyara A. Evaluation on heat pump cycle considering heat transfer degradation of mixture refrigerant [C] // International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA; Purdue University e-Pubs, 2012.
- [37] Park J E, Vakili-Farahani F, Consolini L, et al. Experimental study on condensation heat transfer in vertical minichannels for new refrigerant R1234ze(E) versus R134a and R236fa [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2011, 35(3): 442-454.
- [38] Vakili-Farahani F, Agostini B, Thome J R. Experimental study on flow boiling heat transfer of multiport tubes with R245fa and R1234ze(E) [J]. International Journal of Refrigeration, 2013, 36(2): 335-352.
- [39] Tanaka K, Higashil Y, Akasaka R. Thermodynamic property modeling of HFO-1234ze(E) + HFC-32 mixtures for evaluating cycle performance [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic; Chalmers Publication Library, 2011.
- [40] Onaka Y, Miyara A, Tsubaki K, et al. Cycle evaluation of refrigerant mixtures of CO₂/DME and HFC-32/HFO1234ze(E) [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic; Chalmers Publication Library, 2011.
- [41] Koyama S, Takata N, Fukuda S. Drop-in experiments on heat pump cycle using HFO-1234ze(E) and its mixtures with HFC-32 [C] // The 23rd IIR International Congress of Refrigeration. Prague, Czech Republic; Chalmers Publication Library, 2010.
- [42] Francisco M, Joaquin N E, Bernardo P, et al. Theoretical energy performance evaluation of different single stage vapor compression refrigeration configurations using R1234yf and R1234ze(E) as working fluids [J]. International Journal of Refrigeration, 2014, 44(1): 141-150.
- [43] Adrian M B, Joaquin N E, Angel B, et al. Theoretical comparison of low GWP alternatives for different refrigeration configurations taking R404A as baseline [J]. International Journal of Refrigeration, 2014, 44(1): 81-90.
- [44] Adrian M B, Joaquin N E, Angel B, et al. Drop-in energy performance evaluation of R1234yf and R1234ze(E) in a vapor compression system as R134a replacements [J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 71(1): 259-265.
- [45] Koyama S, Takata N, Fukuda S. Drop-in experiments on heat pump cycle using HFO-1234ze(E) and its mixtures with HFC-32 [C] // International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA; Purdue University e-Pubs, 2010.
- [46] Fukuda S, Takata N, Koyama S. The circulation composition characteristic of the zeotropic mixture R1234ze(E)/R32 in a heat pump cycle [C] // International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA; Purdue University e-Pubs, 2012.

- [10] Chuncheng Piao, Shigeharu Taira, Michio Moriwaki. Alternatives to high GWP HFC refrigerants: residential and small commercial unitary equipment[EB/OL]. (2012-02-12) [2014-11-09]. www.ashrae.org.
- [11] 朱明善, 史琳. 在家用/商用空调中使用 R32 替代 R22 的探索[J]. 制冷与空调(北京), 2009, 9(6): 31-34. (Zhu Mingshan, Shi Lin. Exploration of using R32 to substitute for R22 in household/commercial air conditioner[J]. Refrigeration and Air-conditioning, 2009, 9(6): 31-34.)
- [12] R Yajima, K Kita, S Taira. R32 as a solution for energy conservation and low emission[EB/OL]. (2000-07-12) [2014-11-09]. http://docs.lib.purdue.edu/iracc/509.
- [13] 李连生. 制冷剂替代技术研究进展及发展趋势[J]. 制冷学报, 2011, 32(6): 53-58. (Li Liansheng. Research progress on alternative refrigerants and their development trend [J]. Journal of Refrigeration, 2011, 32(6): 53-58.)
- [14] 郑东方, 吴克安, 史婉君, 等. 美国低 GWP 制冷剂评估研究最新进展[J]. 制冷与空调(北京), 2014, 14(7): 41-46. (Zheng Dongfang, Wu Kean, Shi Wanjun, et al. The latest development of US low GWP refrigerants assessments[J]. Refrigeration and Air-conditioning, 2014, 14(7): 41-46.)

(上接第 16 页)

- [47] Fukuda S, Kondou C, Takata N, et al. Cycle performance of low GWP refrigerant mixtures R-32/1234ze(E) and R-744/32/1234ze(E) [C]//Proceedings of the 7th Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning. Jeju, Korea: The Society of Air-conditioning and Refrigerating Engineers of Korea, 2014.
- [48] 张雷, 王芳, 王珂, 等. HFO-1234ze 在空气源热泵热水器中替代 R417A、R22 的研究[J]. 制冷学报, 2014, 35(3): 102-108. (Zhang Lei, Wang Fang, Wang Ke, et al. Research on HFO-1234ze replacing R417A and R22 used in H-PWH[J]. Journal of Refrigeration, 2014, 35(3): 102-108.)
- [49] Shigeharu T, Tomoyuki H. Evaluation of performance of heat pump system using R32 and HFO-mixed refrigerant [C]//International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA: Purdue University e-Pubs, 2014.
- [50] Bo S, Pradeep B. Assessment of environmentally friendly refrigerants for window air conditioners [C]//International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA: Purdue University e-Pubs, 2014.

- [15] 杨林德, 吴建华, 候杰. 分体式房间空调器 R290 和 R1270 替代 R22 实验研究[J]. 制冷学报, 2013, 34(2): 9-14. (Yang Linde, Wu Jianhua, Hou Jie. Experimental study of split room air conditioner charged with R290 and R1270 as substitutes to R22[J]. Journal of Refrigeration, 2013, 34(2): 9-14.)
- [16] Sethi A. Low GWP replacements for R-410A in air conditioning applications [C]//Proc. ASHRAE Summer Meeting. ASHARE, 2013: 121-127.

作者简介

李廷勋,男,副教授,中山大学工学院,(020)39331115,E-mail: Litx@hotmail.com.研究方向:空调与热泵、工质替代等。现在进行的研究项目有:空调 HCFCs 替代制冷剂研究。

About the author

Li Tingxun, male, associate professor, School of Engineering, Sun Yat-sen University, +86 20-39331115, E-mail: Litx@hotmail.com. Research fields: refrigeration and heating and alternative refrigerants. The author takes on project supported by the Alternative Refrigerants to HCFCs for Air Conditioner in Midea Group.

- [51] Ankit S, Samuel Y M, Elizabet V B, et al. Low GWP refrigerants for air conditioning applications [C]//International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA: Purdue University e-Pubs, 2014.
- [52] Xudong W, Karim A. AHRI low global warming potential alternative refrigerants evaluation program (Low-GWP-AREP)-summary of phase I testing results [C]//International Refrigeration and Air Conditioning Conference. Purdue, USA: Purdue University e-Pubs, 2014.

通信作者简介

张华,男,教授,博导,上海理工大学能源与动力工程学院制冷与低温工程研究所,(021)55275542,E-mail: zhanghua3000@163.com.研究方向:制冷低温过程与系统,环保制冷剂。

About the corresponding author

Zhang Hua, male, Ph. D., professor, Institute of Refrigeration and Cryogenics, University of Shanghai for Science and Technology, +86 21-55275542, E-mail: zhanghua3000@163.com. Research fields: system process of refrigeration and cryogenics; environmental friendly refrigerants.