

文章编号:0253 – 4339(2018) 05 – 0053 – 06
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2018. 05. 053

适用于复叠式中高温热泵的混合制冷剂分析

吴 曦¹ 徐士鸣¹ 刘嘉威¹ 代小军² 赵文仲¹

(1 大连理工大学能源与动力学院 海洋能源利用与节能教育部重点实验室 大连 116024;
2 松下冷链(大连)有限公司 大连 116600)

摘 要 根据制冷剂研发准则,兼顾制冷剂的循环性能、热物性、环保性及可燃性,提出了 5 对适用于复叠式中高温热泵且温度滑移很小的混合制冷剂。复叠式热泵系统低温级的制冷剂方案为 R161/R1234yf 或 R161/R290,而高温级为 R152a/RE170、R152a/R1243zf、或 R245fa/R1234zeZ。与常规的 R22 + R134a 方案进行对比分析,发现当制取 80 ℃ 热水时,R161/R1234yf + R152a/RE170 方案和 R161/R290 + R152a/RE170 方案综合性能最优,在计算工况下,COP 最高可达 1.58,但需注意其易燃易爆性。高温级制热循环若使用 R245fa/R1234zeZ,则可降低系统在易燃和高压方面的风险,冷凝温度可提高至 120 ℃ (压力约 2.1 MPa),若能再配套更大容积的压缩机,则效果更佳。
关键词 制冷剂;热泵;温室效应;可燃性
中图分类号:TB61⁺2;TQ051.5 文献标识码:A

Analysis of Available Blend Refrigerants for Medium-high Temperature Cascade Heat Pump

Wu Xi¹ Xu Shiming¹ Liu Jiawei¹ Dai Xiaojun² Zhao Wenzhong¹

(1. Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, 116024, China; 2. Panasonic Appliances Cold Chain (Dalian) Co., Ltd., Dalian, 116600, China)

Abstract Five pairs of binary blend refrigerants with small temperature glides are proposed to be used in medium-high temperature cascade heat pumps according to the results of theoretical comparative studies, including thermophysical properties, cycle performance, environmental impact, and flammability of several potential working fluids under the refrigerants developing criterion. While R161/R1234yf and R161/R290 are found to be suitable to the sub-system of the low-temperature heating cycle, R152a/RE170, R152a/R1243zf, and R245fa/R1234zeZ are practical in the high-temperature heating cycle sub-system. Compared to the common cascade heat pump running with refrigerants R22 + R134a, it is discovered that blend refrigerants that consist of R161/R1234yf + R152a/RE170 or R161/R290 + R152a/RE170 possess optimal comprehensive performances. These blend refrigerants have the highest coefficient of performance(COP) of 1.58, under hypothetical working conditions for producing hot water at 80 ℃. Special attention should be paid to their flammability. When using R245fa/R1234zeZ in the sub-system of high-temperature heating cycle, both the high pressure and flammability risk can be reduced significantly. In addition, the condensing temperature of system can be as high as 120 ℃ (about 2.1 MPa in pressure), and it would be better if using the compressor with a large working volume.
Keywords refrigerant; heat pump; global warming effect; flammability

采用热泵技术可将工业余热、城市污水及空气、土壤和海水中的低品位热能提升利用,这对可持续发展具有重要意义。但单级热泵存在较大局限性,如在高纬度地区冬季室外温度很低时,单级热泵的供热能力和制热效率均很低^[1],因此复叠式热泵应运而

生。复叠式热泵具有压缩比小、排气温度低、制热能效水平高等优点^[2]。
在复叠式热泵中采用何种制冷剂是影响系统能否安全、环保、高效运行的关键因素。但在 2007 年《蒙特利尔议定书》第 19 次缔约方会议之后,一些用

基金项目:国家自然科学基金(51606024)和中国博士后科学基金(2016M591427)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 51606024) and China Postdoctoral Science Foundation (No. 2016M591427).)
收稿日期:2017 年 11 月 1 日

于中高温复叠式热泵中的氢氯氟烃类制冷剂,如 R22-R142b^[3]、R22-R123^[4] 等开始被加速淘汰。而 2016 年第 28 次缔约方会议通过的“基加利修正案”,使 R410A-R134a^[5]、R404A-R134a^[6]、R407C-R134a^[7] 等高温室效应潜能值(GWP)的氢氟烃(HFCs)类制冷剂面临被纳入管控的范畴。因此,研究适用于复叠式中高温热泵的制冷剂是该领域重要课题之一。

目前学者们提出的复叠式热泵制冷剂可分为两大类:1)复叠系统中的一个子循环(例如低温级循环)仍使用 HFCs,但另一个子循环(例如高温级循环)则改用环保性较好的制冷剂,通常分为两类:即 HFCs + 不饱烯烃(HFOs),如 R152a-R1234ze(E)^[8];或 HFCs + 碳氢化合物(HCs),如 R134a + R601a^[9]。2)复叠系统的高、低温两级循环均使用自然类制冷剂,例如 R744 + R1270^[10]、R744 + 717^[11]、R1150 + R1270^[12] 等。

本文在前人研究基础上,综合考虑“高能量效率、低环境危害、少系统改造、宽适用范围”等要求,提出了多组新的适用于两级复叠式中高温热泵的混合制冷剂。

1 复叠式热泵系统模型

1.1 系统原理及压焓图

复叠式热泵系统由高温级循环和低温级循环组成,且制冷剂在两个子循环中的独立工作。两个子循环的关联部件为蒸发冷凝器,既作为高温级循环的蒸发器,又作为低温级的冷凝器。复叠式热泵系统理论模型如图 1 所示。

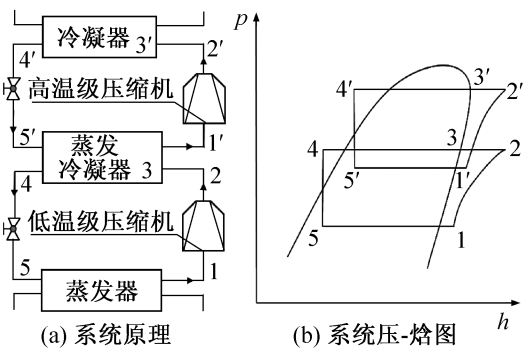


图 1 复叠式热泵系统的理论模型

Fig. 1 Theoretical model of two stage cascade heat pump

1.2 系统理想循环工况

对于低温级循环,设定蒸发温度为 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (对应室外环境温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$),冷凝温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$,过热温度为 $29.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (使压缩机吸入温度为 $4.4\text{ }^{\circ}\text{C}$),过冷温

度为 $8.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。对于高温级循环,设定蒸发温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (蒸发冷凝器换热温差为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$),冷凝温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (制取 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热水),过热温度为 $11.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,过冷温度为 $8.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。压缩机效率均假设为 0.8。系统理想循环计算的方法参照文献[13],总的循环性能系数 COP 为:
$$\text{COP} = (h_2' - h_4') / [(h_2 - h_1) + (h_2' - h_1')] \quad (1)$$

2 制冷剂的基础物性

根据制冷剂筛选准则^[13-14],首先,候选制冷剂不能破坏臭氧层,尽管 R131I/R1234yf 等混合物的性能优良,但不可采用。此外,候选制冷剂不能具有强温室效应,因此即使 R236ea, R227ea, R125 等具有阻燃效果,仍被排除。其次,候选制冷剂要具有适合的热物性。如沸点温度影响其所能适用的低温室外环境;临界温度和压力影响其可否适用于中高温工况;温度-压力关系影响其高温出水时的系统耐受性等。因此 R32(压力过高且临界温度过低)、R245ca(压力过低导致容积制冷量过低)等制冷剂被排除。第三,在高温级循环中,尽量选用燃爆风险性较小的制冷剂。因此,本文暂不讨论最低可燃极限值 $\leq 2\%$ 的制冷剂,如 R600a, R601a 及 R1270。

初步筛选出 10 种候选制冷剂,包括 HFCs (R245fa、R134、R152a、R161)、HFOs (R1234zeE、R1234yf、R1234zeZ、R1243zf)、HCs (R290) 和 RE170。其饱和温度-压力关系与被替代物 R22、R134a 之间的对比及最适用范围,如图 2 所示^[15-16]。

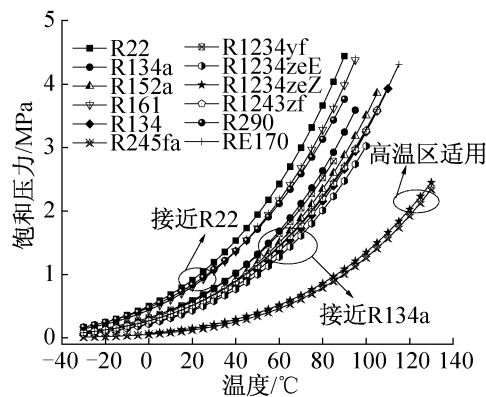


图 2 12 种制冷剂饱和温度-压力关系

Fig. 2 Saturated temperature-pressure curves of 12 refrigerants

3 纯制冷剂的循环性能

根据前述工况和模型,查阅数据^[15-16],计算了 12 种纯制冷剂的理论循环性能,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,与被替代物(低温级 R22、高温级 R134a)相比,大部分所选制冷剂具有较大的 COP(除

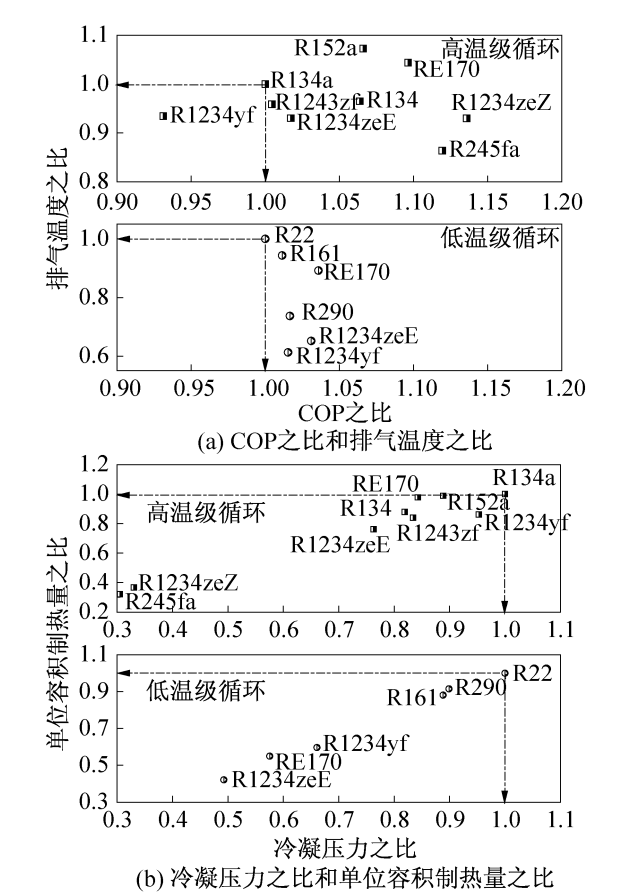


图 3 12 种纯制冷剂的理论循环性能

Fig.3 Theoretical cycle performances of 12 pure refrigerants

R1234yf)、较低的排气温度(除 R152a 和 RE170)和较小的冷凝压力,但不足在于除 R152a 和 RE170 外,

其余制冷剂的单位容积制热量(q_{vh})均小于被替代物。采用混合制冷剂是可行性方案之一。进一步对比发现,R134 综合性能并不完全优于 R134a,且 GWP 仅比 R134a 低 12%^[17],而且 R134 很多循环性能指标与 R1234zf 接近,因此,后文中不再讨论 R134。

4 二元混合制冷剂的循环性能

参考文献[15 – 16],利用 Visual Basic 6.0 软件编制了复叠式热泵系统理论计算程序。对由初筛出的 9 种纯制冷组成的多种混合物,进行理论循环计算。在此基础上,又兼顾考虑了系统适用性、安全性和环保性。如表 1 所示,最终得到综合性能较好的混合制冷剂方案,并全部为环境友好的低 GWP 制冷剂^[17],不受《蒙特利尔议定书》、《东京议定书》、《F-gas 法案》和《巴黎气候协定》约束。

4.1 温度-压力关系

低温级循环中,选出了 R161/R1234yf 和 R161/R290 两组混合物,其温度-压力关系均与被替代物 R22 接近,如图 4 所示。高温级循环中,选出 R152a/RE170、R152a/R1243zf 和 R245fa/R1234zeZ 3 组方案,其中前两组均与被替代物 R134a 接近,这是直接灌注式替代方案的前提条件,可较大程度利用现有设备。而 R245fa/R1234zeZ 方案,是出于安全性考虑,因其在高冷凝温度下,仍然具有较低冷凝压力。即使冷凝温度为 115 ℃时,R245fa/R1234zeZ 的饱和压力也不高于 2 MPa,而此冷凝温度下,R152a/RE170 的压力达 4.8 MPa。

表 1 适用于复叠式中高温热泵的二元混合制冷剂

Tab.1 Available binary refrigerants for medium-high temperature type heat pump

混合物 代号	低温级			高温级		
	组分	配比	GWP	组分	配比	GWP
MX1	R161/R1234yf	0.9:0.1	3.7	R152a/RE170	0.6:0.4	83.2
MX2	R161/R1234yf	0.9:0.1	3.7	R152a/R1243zf	0.7:0.3	96.9
MX3	R161/R1234yf	0.9:0.1	3.7	R245fa/R1234zeZ	0.3:0.7	258.1
MX4	R161/R290	0.4:0.6	4.6	R152a/RE170	0.6:0.4	83.2
MX5	R161/R290	0.4:0.6	4.6	R152a/R1243zf	0.7:0.3	96.9
MX6	R161/R290	0.4:0.6	4.6	R245fa/R1234zeZ	0.3:0.7	258.1

此外,图 4 中每组混合物的气、液相曲线也很贴近,甚至有重合情况,说明这些混合物温度滑移很小。图 5 所示为不同压力下混合制冷剂的温度滑移,在 0.2 ~ 3 MPa 范围内,有 4 组混合物的温度滑移小于 0.23 ℃,使向系统中再补充制冷剂时,无

需完全抽出系统中的存量制冷剂。而且,R152a/RE170 和 R245fa/R1234zeZ 存在共沸点。虽然 R152a/R1243zf 最大温度滑移为 0.45 ℃,但该混合物实际将用于高温级循环,对应工况下的温度滑移仍很小。

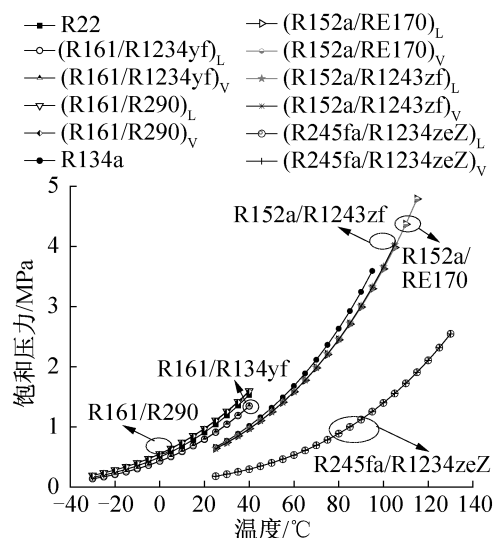


图 4 工作温度下混合制冷剂的气 (V)/液 (L) 相压力
Fig. 4 Vapor/liquid phase pressures of binary refrigerants

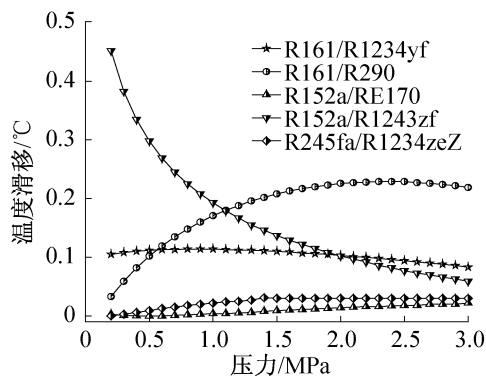


图 5 不同压力下混合制冷剂的温度滑移
Fig. 5 Temperature glides of various binary refrigerants

4.2 高、低温级循环性能

图 6 所示为 5 组二元混合制冷剂与被替代制冷剂 (低温级 R22、高温级 R134a) 在同工况下的理论循环性能对比结果。可知, 5 组混合制冷剂的 COP 均高于被替代物, 最高者 R245fa/R1234zeZ 可达 126%。此外, R245fa/R1234zeZ 的临界温度约 148 °C, 而 R134a 仅为 100 °C, 这为其应用于更高温的热泵中奠定必要热物性基础。R152a/RE170 的 q_{vh} 略高于 R134a, 而 R134a 的 q_{vh} 与 R152a/R1243zf 相近。

由图 6 还可知, R245fa/R1234zeZ 的单位质量制热量 (q_{mh}) 虽比 R134a 高 23%, 但其 q_{vh} 却仅为 R134a 的 37%, 对压缩机容积提出更高的要求。但也有一定优势: 高冷凝温度下的低压力风险。制冷剂冷凝温度决定着系统所制取的热水或导热油的温度。通常相同冷凝温度下, 制冷剂的 q_{vh} 越大, 排气压力和冷凝压力越高, 对系统的耐受性考验就越严苛。如图 4 和图 6 示, 计算工况下, 高温级使用 R134a 的系统冷凝

压力接近 3 MPa, 而使用 R245fa/R1234zeZ 系统的冷凝压力比 R134a 低 66%, 排气温度低 9 °C。低温级 R161/R1234yf 的冷凝压力比 R22 低 12%, 排气温度低 8 °C。R152a/RE170 是一组特殊混合物, 其 q_{vh} 高于 R134a, 但冷凝压力却低于 R134a。进一步分析可知, R152a/RE170 是正共沸混合物, 即混合物的 q_{vh} 随着其一组分含量的增大而先增大再减小, 存在极值, 混合物的 q_{vh} 分别大于各纯组分的 q_{vh} 。

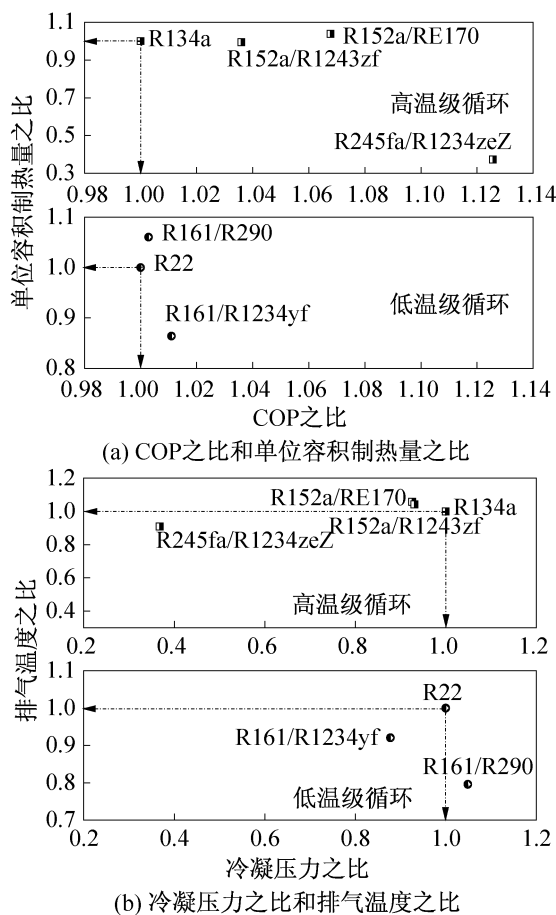


图 6 二元混合制冷剂的理论循环性能
Fig. 6 Theoretical cycle performances of binary refrigerants

4.3 复叠式热泵系统循环性能

在前述工况下, 对比分析使用了被替代物和 6 组新型混合制冷剂的复叠式热泵系统的 COP 和制热量, 如图 7 所示。本文所提出的 6 种混合制冷剂的 q_{mh} 值均明显大于被替代物, 其中 MX1 和 MX4 高出近一倍, 能大幅降低系统所需制冷剂的循环量。而且 MX1 和 MX4 的 COP 也比 R22 + R134a 方案高约 13%, 表现出较高的能量转换效率。

若考虑到蒸发冷凝器的工作温度对复叠式热泵系统循环特性的影响, 当变蒸发冷凝器工作温度 (12.5 ~ 62.5 °C, 传热温差 5 °C, 其他工况同前述) 时, 估算使用了 MX1 和 MX4 的复叠式热泵系统的

COP,结果如图 8 所示。发现充注 MX1 和 MX4 的复叠式热泵系统的 COP 均随着蒸发冷凝器工作温度的降低而升高,而且 MX4 的 COP 相对更高,特别是在蒸发冷凝器工作温度较高情况下。

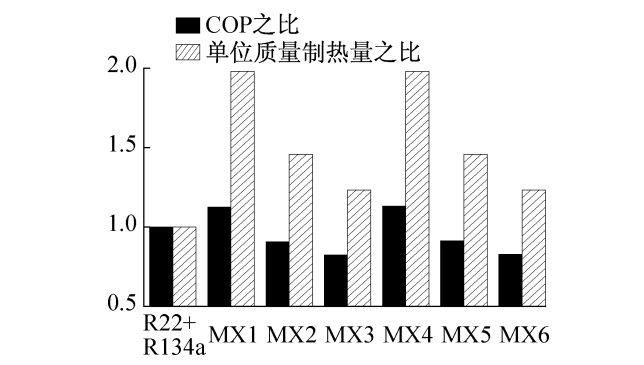


图 7 复叠式热泵的理论循环性能
Fig.7 Theoretical cycle performances of cascade heat pump

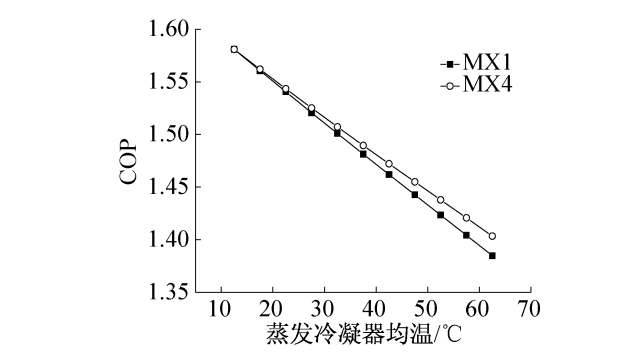


图 8 复叠式热泵 COP 与蒸发冷凝器工作温度关系
Fig.8 Impact of working temperature of evaporator-condenser on COP of cascade heat pumps

5 可燃性

近年来,制冷剂的可燃性问题愈发受到重视。特别是面对环保性约束,大部分新一代候选制冷剂均具有可燃性。部分混合物的可燃性可利用经典的 Le Chatelier 公式来估算:

$$\frac{1}{FL_{\text{mix}}} = \frac{f_{c1}}{FL_1} + \frac{f_{c2}}{FL_2} + \cdots + \frac{f_{ci}}{FL_i} \quad (2)$$

式中: f_{ci} 为组分 i 的摩尔浓度; FL_{mix} 和 FL_i 分别为混合物及组分 i 的最低可燃下限值(或最高可燃上限值)。

本文涉及的纯制冷剂组分可燃极限范围^[14,18-19]及根据式(2)计算出的混合物的可燃极限体积浓度范围,如图 9 所示。R161/R290 的可燃极限范围最小,但可燃下限值也最小。R245fa 为不可燃性制冷剂,估计 R245fa/R1234zeZ 为弱可燃(A2L);而另外 3 组混合物的燃爆极限风险性基本相当,归入

中等可燃物(A2 类)可能性最大。

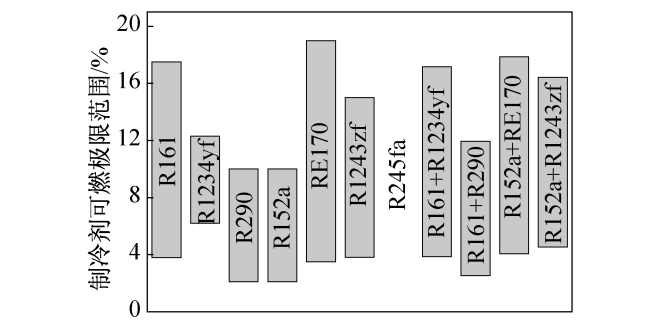


图 9 组元及其混合制冷剂的燃爆极限范围
Fig.9 Flammability limits of pure and blend refrigerants

6 结论

当室外环境温度为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、出水温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,本文从环保性、基础热物性、理论循环特性及燃爆风险性等角度综合分析了适用于复叠式中高温热泵系统的混合制冷剂方案:低温级为 R161/R1234yf 和 R161/R290;高温级为 R152a/RE170、R152a/R1243zf、R245fa/R1234zeZ,得到以下结论:

- 1)所提出的混合制冷剂均为环境友好型工质,不受目前已签订的国内、国际性环保条约的限制。
- 2)MX1 和 MX4 在基础热物性、循环性能、环保性、原料价格等多方面占有突出优势,有较大发展潜力,但使用时需要特别注意可燃性。
- 3)MX3 和 MX6 优势在于低的冷凝压力,若将其用于高温热泵中,冷凝温度可达 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 而冷凝压力仅为约 2.1 MPa 。而且燃爆风险性相对较小。但其单位容积制热量很小,需配套大容积压缩机。
- 4)当前业界将研究重点放在 R1234yf 和 R1234zeE,而同属不饱和烯烃类的 R1234zeZ 和 R1243zf 最有可能成为下一阶段的热点研究对象,将用于中高温热泵系统。

本文受中央高校基本科研业务费项目(DUT17JC31)资助。(The project was supported by the Fundamental Research Funds for Central Universities (No. DUT17JC31).)

参考文献

[1] BERTSCH S S. GROLL E A. Two-stage air-source heat pump for residential heating and cooling applications in northern U. S. climates[J]. International Journal of Refrigeration, 2008, 31(7):1282-1292.

[2] CHEN Ling, LI Jun, SUN Fengrui, et al. Performance optimization for a two-stage thermoelectric heat-pump with internal and external irreversibilities[J]. Applied Energy,

- 2008, 85 (7): 641 – 649.
- [3] 杨玉忠. 复叠式热泵系统的理论分析和实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2004. (YANG Yuzhong. Theoretic analysis and experimental study on cascade heat pump system [D]. Tianjin: Tianjin University, 2004.)
- [4] 张振兴. 复叠式热泵的理论分析和高温段的实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013. (ZHANG Zhenxing. The theoretical analysis of cascade heat pump and experimental study of high temperature section[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.)
- [5] KIM J, LEE J, CHOI H, et al. Experimental study of R134a/R410A cascade cycle for variable refrigerant flow heat pump systems[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2015, 29 (12): 5447 – 5458.
- [6] WU Jianghong, YANG Zhaoguang, WU Qinghao, et al. Transient behavior and dynamic performance of cascade heat pump water heater with thermal storage system[J]. *Applied Energy*, 2012, 91(1): 187 – 196.
- [7] TARRAD A H. Perspective performance evaluation technique for a cascade heat pump plant functions at low temperature heat source[J]. *International Journal of Economy, Energy and Environment*, 2017, 2(2): 13 – 24.
- [8] MISHRA R S. Thermal performance of HFO refrigerants in two stages cascade refrigeration system for replacing R-134a [J]. *International Journal of Research in Engineering and Innovation*, 2017, 1(6): 153 – 156.
- [9] 赵海波, 杨昭. 基于模糊层次分析法的制冷剂选择[J]. *热科学与技术*, 2012, 11(3): 246 – 251. (ZHAO Haibo, YANG Zhao. Refrigerant selection based on fuzzy analytic hierarchy process [J]. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2012, 11(3): 246 – 251.)
- [10] DUBEY A M, KUMAR S, AGRAWAI G D. Thermodynamic analysis of a transcritical CO₂/propylene (R744-R1270) cascade system for cooling and heating applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 86: 774 – 783.
- [11] MESSINEO A. Performance evaluation of cascade refrigeration systems using different refrigerants[J]. *International Journal of Air-conditioning and Refrigeration*, 2012, 20 (3): 1 – 8.
- [12] BOAHEN S, CHOI J M. Research trend of cascade heat pumps[J]. *Science China Technological Sciences*, 2017, 60 (11): 1597 – 1615.
- [13] 陈光明, 陈国邦. 制冷与低温原理[M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2010. (CHEN Guangming, CHEN Guobang. *Theory of refrigeration and cryogenics* [M]. 2nd ed. Beijing: China Machine Press, 2010.)
- [14] YANG Zhao, WU Xi. Retrofits and options for the alternatives to HCFC-22[J]. *Energy*, 2013, 59: 1 – 21.
- [15] LEMMON E W, HUBER M L, MCLINDEN L M O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties V 9.1 [CP/DK]. Boulder: U.S. National Institute of Standards and Technology, 2013.
- [16] AKASAKA R. Recent trends in the development of Helmholtz energy equations of state and their application to 3,3,3-trifluoroprop-1-ene (R-1243zf) [J]. *Science and Technology for the Built Environment*, 2016, 22(8): 1136 – 1144.
- [17] HODNEBROG Ø, ETRMINAN M, FUGLESTVEDT J S, et al. Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: a comprehensive review[J]. *Reviews of Geophysics*, 2013, 51(2): 300 – 378.
- [18] KONDO S, TAKIZAWA K, TAKAHASHI A, et al. Flammability limits of olefinic and saturated fluoro-compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 613 – 618.
- [19] ZHANG Bo, NG H D. Explosion behavior of methane-dimethyl ether/air mixtures[J]. *Fuel*, 2015, 157: 56 – 63.

通信作者简介

吴曦, 男, 博士, 硕士生导师, 大连理工大学能源与动力学院, 15542510720, E-mail: xiwu@dlut.edu.cn。研究方向: 制冷剂替代技术和热能高效转化利用技术。

About the corresponding author

WU Xi, male, Ph. D., master supervisor, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, + 86 15542510720, E-mail: xiwu@dlut.edu.cn. Research fields: new generation refrigerants and thermal energy conversion and utilization.