

基于非线性温-焓对应关系的非共沸制冷剂评价

赵 力 高 攀

(天津大学机械工程学院热能与制冷工程系, 天津 300072)

摘要 为了评价空调工况下非共沸制冷剂的循环特性, 揭示非共沸制冷剂在冷凝器和蒸发器中与换热流体间传热温差的沿程分布规律, 在制冷剂相变过程中非线性温-焓对应关系的基础上展开了相应的理论研究. 首先, 建立了制冷剂的冷凝和蒸发换热模型, 并根据标准空调工况确定了制冷剂相变时的状态参数. 然后, 利用制冷剂状态方程得到了 15 种非共沸制冷剂相变过程中温度与焓值的对应关系, 在一定假设的基础上计算出制冷剂和换热流体在相变过程中的传热温差. 通过归纳换热器沿程各位置的温差变化, 得到了它们的分布规律. 最后, 在对比了不同制冷剂由于传热温差的变化而引起的附加可用能损失后, 给出了这 15 种制冷剂的性能评价.

关键词 非共沸制冷剂 评价 相变 温度分布 附加可用能损失 空调工况

随着 CFCs 类制冷剂的禁用和 HCFC 类制冷剂的逐步淘汰, 越来越多的非共沸混合物(已商品化的非共沸制冷剂超过 20 种), 作为替代制冷剂被提出, 如 R401A(R22/R152a/R124, 53%/13%/34%), R409A(R22/R124/R142b, 60%/25%/15%) 和 R407C(R32/R125/R134a, 23%/25%/52%)等, 这些非共沸混合制冷剂正被迅速推广使用.

非共沸混合制冷剂的相变过程和纯制冷剂有明显的区别, 它在相变时存在明显的温度滑移^[1,2]. 正是根据非共沸混合制冷剂的这一特点, 许多学者希望利用它来逼近 Lorenz 循环, 提高空调、热泵系统的运行效率^[3,4]. 然而, 要严格做到这一点是非常困难的, 因为要逼近 Lorenz 循环, 必须实现制冷剂和换热流体之间的换热温差在换热器中的任意位置保持相等^[5], 事实上这是不可能做到的. 一般情况下, 空调系统中的换热流体为水或空气, 由于温度变化不大, 可以忽略比热

收稿日期: 2005-07-23; 接受日期: 2006-01-06

的变化, 则温度变化量和焓差成线性关系. 对于非共沸混合制冷剂, 温度变化量却往往和焓差成非线性关系. 当水或空气在换热器中和制冷剂进行换热时, 忽略换热器的漏热, 认为任意微元段内两种流体的焓差相等, 从而推理得出两流体的换热温差不可能处处相等, 换热温差存在极值点, 温差的变化也造成了一定程度的可用能损失^[6]. 温差是传热的动力, 了解非共沸混合制冷剂相变时和换热流体间的沿程温差变化规律, 有助于合理设计换热器, 科学地评价和选择非共沸制冷剂, 进而减小空调、热泵系统的能耗.

1 模型的建立

以非共沸混合制冷剂在标准空调工况下的冷凝过程(冷凝温度 42°C, 冷凝器进水 32°C, 出水 37°C)为例, 考察制冷剂冷凝过程中的温差变化, 以及换热流体(水)的温度变化情况.

首先做出几点假设:

- (i) 制冷剂和换热流体进行逆流换热, 且处于稳态传热过程.
- (ii) 考虑冷凝器沿程的换热量非定值, 假设制冷剂冷凝时的滑移温度沿程线性分布.
- (iii) 在此模型考虑的温度范围内, 忽略换热流体(水)的物性参数变化.
- (iv) 忽略换热器内部的阻力, 制冷剂的冷凝压力维持不变, 且没有过热和过冷度.
- (v) 忽略换热器的漏热, 认为任意微元段内制冷剂释放的热量等于换热流体(水)吸收的热量.

非共沸制冷剂的冷凝过程如图 1 所示. 考虑任意微元段 1~2, 根据能量平衡方程有

$$\dot{m}_r(h_{r,2} - h_{r,1}) = \dot{m}_f C_p (t_{f,2} - t_{f,1}), \quad (1)$$

$$\frac{h_{r,2} - h_{r,1}}{t_{f,2} - t_{f,1}} = \frac{\dot{m}_f C_p}{\dot{m}_r} = \text{常数}. \quad (2)$$

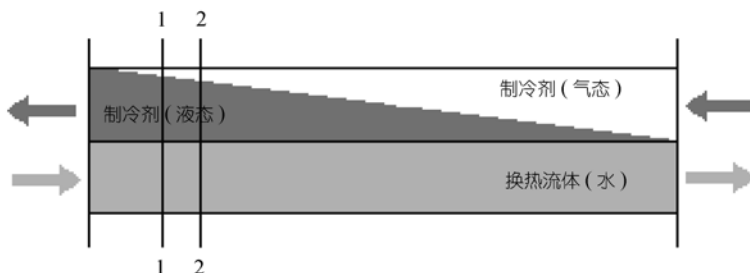


图 1 非共沸制冷剂的冷凝过程

考虑冷凝的全过程, 有

$$\dot{m}_r (h_{r,\text{in}} - h_{r,\text{out}}) = \dot{m}_f C_p (t_{f,\text{out}} - t_{f,\text{in}}), \quad (3)$$

则有

$$\frac{h_{r,\text{in}} - h_{r,\text{out}}}{t_{f,\text{out}} - t_{f,\text{in}}} = \frac{h_{r,2} - h_{r,1}}{t_{f,2} - t_{f,1}} = \frac{\dot{m}_f C_p}{\dot{m}_r} = \text{常数}. \quad (4)$$

(1)~(4)式中的符号意义为: $\dot{m}$ 为质量流量(kg/s), h 为焓值(kJ/kg), C_p 为换热流体的定压比热(kJ/kg · °C), t 为温度(°C); 下标意义为: r 代表制冷剂, f 代表换热流体, in 代表进口, out 代表出口, 1 和 2 代表第 1 和 2 断面。

由(4)式可知, 如果根据冷凝温度确定了冷凝压力、制冷剂在换热器中沿程各点的焓值以及换热流体的进出口温度, 就可以计算出换热流体沿程各点的温度值。这样, 就可以对冷凝器中制冷剂的沿程温度和换热流体的沿程温度进行比较, 从而确定换热温差的变化规律和极值点, 以及所发生的位置, 还可以计算由于温差变化而引起的附加可用能损失。

制冷剂的蒸发过程与冷凝过程类似, 只是由于制冷剂在冷凝器中完全凝结后, 经膨胀阀等焓节流, 以气液两相的状态进入蒸发器, 在蒸发器中被另一侧的换热流体(水)加热蒸发。空调系统中标准的蒸发工况如下: 蒸发温度 5°C, 蒸发器进水 12°C, 出水 7°C。在冷凝工况基础上推导出的(1)~(4)式仍然成立, 利用它们亦可计算蒸发器中制冷剂和换热流体的温差分布规律。

2 非共沸制冷剂相变过程理论计算

2.1 状态方程的选择

制冷剂的物性计算最关键的是采用一个精度高、适用面广的状态方程。本文有关制冷剂物性的理论计算由 CSD 方程计算得出。

方程形式为

$$P = \frac{RT}{V} \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} - \frac{a}{V(V + b)}, \quad (5)$$

其中, $y = b/(4V)$ 。

方程中参数与温度的关联式为

$$\begin{aligned} a(T) &= a_0 \exp(a_1 T + a_2 T^2), \\ b(T) &= b_0 + b_1 T + b_2 T^2, \end{aligned} \quad (6)$$

其中, a_0 , a_1 , a_2 , b_0 , b_1 和 b_2 为每一工质的物性参数, 用物质的已知饱和蒸汽压、液相及气相比容优化得出, 优化时所采用的目标函数为

$$F = W_p dp^2 + W_L dV_L^2 + W_V dV_V^2,$$

其中, W_p , W_L 和 W_V 为加权系数.

对于混合制冷剂计算时

$$b = b_i x_i,$$

$$a = a_{ij} x_i x_j,$$

其中,

$$\begin{cases} a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0.5}, \\ k_{ij} = k_{ji}, \\ k_{ii} = k_{jj} = 0. \end{cases}$$

利用以上状态方程和混合法则, 针对 15 种非共沸制冷剂进行了编程计算.

2.2 计算过程及结果

以 R409A 的计算过程为例.

R409A(R22/R124/R142b, 60%/25%/15%)是非共沸混合制冷剂, 它的温度滑移约为 6°C , 该制冷剂可以用于空调系统中. 下面将利用上节中的计算方法对该制冷剂进行分析, 冷凝压力为 1.19 MPa 时所对应的泡、露点温度为 38.8 和 45.04°C , 平均温度近似等于标准空调工况中的冷凝温度 42°C , 换热流体(水)的进出口温度为 32 和 37°C .

首先利用 CSD 方程计算得到冷凝压力为 1.19 MPa 下, 不同冷凝温度对应的焓值, 以及干度. 利用(4)式和第二条假设条件计算换热流体的沿程温度分布. 图 2 给出了沿冷凝器长度方向上 R409A 和换热流体的温度分布, 图 3 给出了沿冷凝

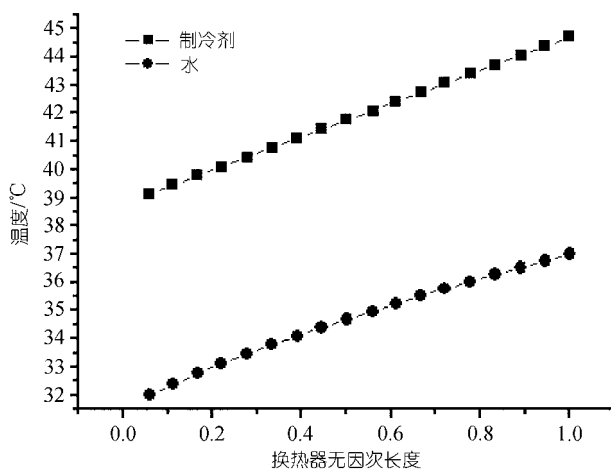


图 2 冷凝器中 R409A 和水的换热过程

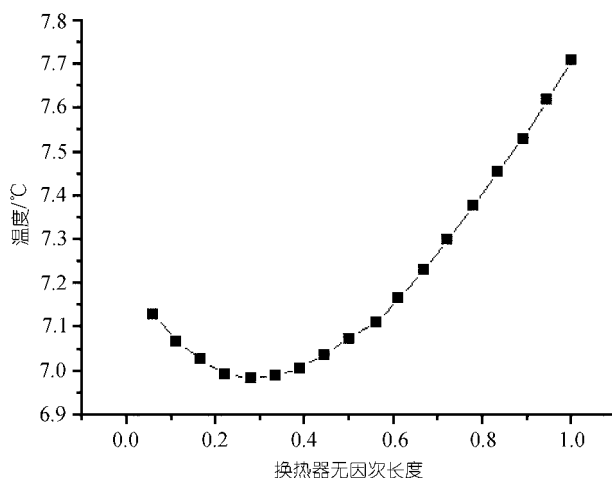


图3 冷凝器中 R409A 和水之间的传热温差变化

器长度方向上两种流体间温差的变化情况。冷凝器沿程两流体间的温差最大值(7.71℃)出现在冷凝器长度 100%处, 而温差极小值(6.98℃)出现在冷凝器沿程 28%的地方。

同理, 应用上述方法对另外 14 种非共沸制冷剂进行了冷凝过程的计算, 得到了它们的冷凝压力、泡露点温度以及温差极值点的大小和位置, 结果汇总在表 1 中。

对于蒸发过程的计算相对复杂一些, 必须保证蒸发器进口制冷剂的焓等于冷凝器出口制冷剂的焓, 然后通过循环迭代调整蒸发压力, 使得制冷剂的平均温度等于标准工况下的蒸发温度 5℃, 换热流体(水)的进出口温度为 12 和 7℃。计算得到蒸发压力为 0.405 MPa 时, 制冷剂的各种参数满足以上要求。图 4 给出了沿蒸发器长度方向上 R409A 和换热流体的温度分布, 图 5 给出了沿蒸发器长度方向上两种流体间温差的变化情况。蒸发器沿程两流体间的温差极大值(5.05℃)出现在沿换热器长度 17%处, 而温差最小值(3.97℃)出现在蒸发器沿程 100%的地方。

另外 14 种非共沸制冷剂的蒸发过程计算结果汇总于表 2 中。

2.3 非共沸制冷剂相变计算结果分析

通过分析表 1 和 2 中的数据发现, 有 11 种制冷剂在相变过程中, 和水之间的换热温差随换热进程呈现出单调函数的性质, 另有少量制冷剂具有二次函数的特点。在呈现单调函数特性的相同物系中, 不同配比的制冷剂具有一定的相似性, 如 R401 和 R407 物系的最小换热温差均出现在冷凝器出口, 最大温差绝大多数出现在冷凝器进口, 对于蒸发过程则相反, 最小温差均出现在蒸发器进口, 最大温差均出现在蒸发器出口。而在呈现二次函数特性的相同物系中, 不同配比的制冷

表 1 15 种非共沸制冷剂标准冷凝工况下的计算结果

制冷剂	组成(质量配比)	冷凝压力 /MPa	进/出冷凝器 的温度/°C	最小换热温差		最大换热温差	
				数值 /°C	位置 /%	数值 /°C	位置 /%
R401A	R22/R124/R152a 53%/34%/13%	1.20	39.87/43.93	6.93	100	8.08	0
R401B	R22/R124/R152a 61%/28%/11%	1.27	40.23/43.76	6.76	100	8.42	0
R401C	R22/R124/R152a 33%/52%/15%	1.03	39.35/44.37	7.37	100	7.61	0
R402B	R125/R290/R22 38%/2%/60%	1.89	41.46/42.63	5.63	100	9.52	0
R405A	R22/R142b/R152a/RC318 45%/5.5%/7%/42.5%	1.09	38.85/45.20	7.18	0	8.20	100
R406A	R22/R600a/R142b 55%/4%/41%	1.04	37.95/45.80	6.36	0	8.80	100
R407A	R32/R134a/R125 20%/40%/40%	1.83	39.96/44.25	7.25	100	8.19	0
R407B	R32/R134a/R125 10%/20%/70%	1.96	40.70/43.27	6.27	100	8.84	0
R407C	R32/R134a/R125 23%/52%/25%	1.73	39.65/44.53	7.53	100	7.91	0
R407D	R32/R134a/R125 15%/70%/15%	1.48	39.56/44.31	7.31	100	7.83	26
R407E	R32/R134a/R125 25%/60%/15%	1.67	39.55/44.65	7.65	100	7.82	0
R409A	R22/R124/R142b 60%/25%/15%	1.19	38.80/45.04	6.98	28	7.71	100
R409B	R22/R124/R142b 65%/25%/10%	1.26	39.33/44.55	7.15	47	7.60	0
R411A	R270/R22/R152a 1.5%/87.55%/11%	1.50	41.39/42.79	5.79	100	9.46	0
R414B	R22/R124/R600a/R142b 50%/39%/1.5%/9.5%	1.14	38.82/45.22	7.14	11	8.22	100

剂相似性较差，如 R409A 的最小温差出现在换热进程的 28%处，最大温差在冷凝器出口，这和 R409B 的温差变化规律大相径庭。

评价一种制冷剂是否能接近理想的Lorenz循环，主要取决于它和换热流体之间的温差以及温差的波动是否足够小^[5]。依照此理论，在空调工况的相变过程中，上述非共沸制冷剂被分为 3 部分。第一，温差和温差波动均较小的制冷剂，包括 R401C，R407C和R409A。第二，温差或温差波动较小的制冷剂，包括R401A，R405A，R406A，R407A，R407D，R407E，R409B和R414B。第三，温差和温差波动均较大的制冷剂，包括R401B，R402B，R407B和R411A。通过分类比较可以发现：相同物系、不同配比的制冷剂对换热温差和温差波动程度的影响较明显，如

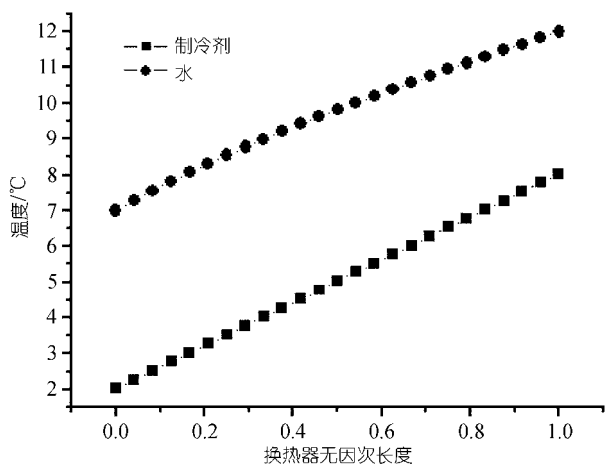


图 4 蒸发器中 R409A 和水的换热过程

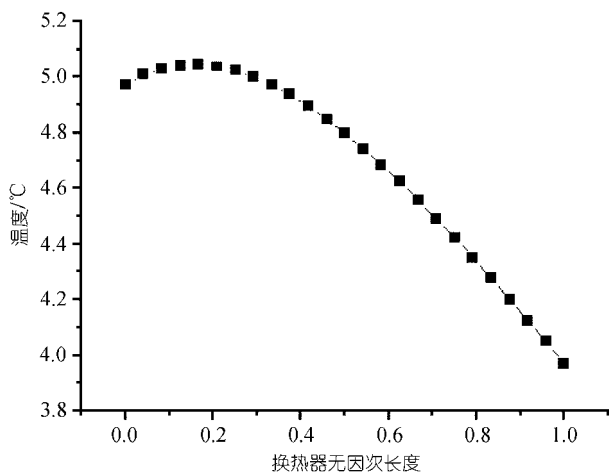


图 5 蒸发器中 R409A 和水之间的传热温差变化

R401C 属于综合性能优异的制冷剂, R401A 属于综合性能中等的制冷剂, 而 R401B 属于较差的一类.

深入分析综合性能优异的 3 种制冷剂 R401C, R407C 和 R409A, 通过比较其组成发现 R401C 和 R409A 的 ODP 值不为零, 所以 R407C 作为空调系统的循环制冷剂具有一定优势. 接下来, 对温差波动造成的传热附加可用能损失进行分析.

3 非共沸制冷剂相变过程中的附加可用能损失

温差传热可以导致熵增, 温差越大熵增越大, 不可逆损失也就越大. 接下来,

表 2 15 种非共沸制冷剂标准蒸发工况下的计算结果

制冷剂	组成(质量配比)	蒸发压力 /MPa	进/出蒸发器的 温度/°C	最小温差		最大温差	
				数值 /°C	位置 /%	数值 /°C	位置 /%
R401A	R22/R124/R152a 53%/34%/13%	0.410	3.05/7.00	3.95	0	5.00	100
R401B	R22/R124/R152a 61%/28%/11%	0.437	3.22/6.73	3.78	0	5.27	100
R401C	R22/R124/R152a 33%/52%/15%	0.342	2.72/7.29	4.28	0	4.71	100
R402B	R125/R290/R22 38%/2%/60%	0.698	4.45/5.54	2.55	0	6.46	100
R405A	R22/R142b/R152a/RC318 45%/5.5%/7%/42.5%	0.362	2.72/7.29	4.05	100	4.95	3.4
R406A	R22/R600a/R142b 55%/4%/41%	0.349	1.47/8.55	3.45	100	5.53	0
R407A	R32/R134a/R125 20%/40%/40%	0.631	2.94/7.02	4.06	0	4.98	100
R407B	R32/R134a/R125 10%/20%/70%	0.697	3.7/6.26	3.3	0	5.74	100
R407C	R32/R134a/R125 23%/52%/25%	0.59	2.76/7.248	4.24	0	4.75	100
R407D	R32/R134a/R125 15%/70%/15%	0.495	3/6.98	4	0	5.02	100
R407E	R32/R134a/R125 25%/60%/15%	0.565	2.71/7.29	4.29	0	4.71	100
R409A	R22/R124/R142b 60%/25%/15%	0.405	2.03/8.03	3.97	100	5.05	17
R409B	R22/R124/R142b 65%/25%/10%	0.434	2.4/7.6	4.4	100	4.99	34.5
R411A	R270/R22/R152a 1.5%/87.55%/11%	0.533	4.24/5.76	2.76	0	6.24	100
R414B	R22/R124/R600a/R142b 50%/39%/1.5%/9.5%	0.385	1.96/8.11	3.89	100	5.05	6.90

本文仍以 R409A 为例，计算在蒸发和冷凝过程中，由于传热温差的变化导致的附加可用能损失。附加可用能损失的计算方法如下：

蒸发过程

$$\Delta S = \frac{Q\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_f}\right)}{Q\left(\frac{1}{T_{r,\min}} - \frac{1}{T_f}\right)}, \tag{7}$$

冷凝过程

$$\Delta S = \frac{Q \left(\frac{1}{\overline{T_f}} - \frac{1}{\overline{T_r}} \right)}{Q \left(\frac{1}{\overline{T_f}} - \frac{1}{\overline{T_{r,\min}}} \right)}, \quad (8)$$

其中, $\overline{T_f} = \frac{T_{f,\text{in}} + T_{f,\text{out}}}{2}$, $\overline{T_{r,\min}} = \overline{T_f} - \Delta T_{\min}$ (蒸发过程), $\overline{T_{r,\min}} = \overline{T_f} + \Delta T_{\min}$ (冷凝过程). 各符号意义为: ΔT 为换热温差(K), Q 为换热量(kJ), ΔS 为相对熵增, T 为 Kelvin 温度(K); 下标意义为: r 代表制冷剂, f 代表换热流体, $\min$ 代表最小; 符号上部“-”代表平均.

$\overline{T_r}$ 的计算比较烦琐, 首先根据换热温差沿换热器长度 l 方向的变化数据, 拟合出温差变化函数 $\Delta T = f(l)$, 然后 $\overline{T_r} = \overline{T_f} - f(x)$ (蒸发过程), $\overline{T_r} = \overline{T_f} + f(x)$ (冷凝过程), 其中 x 根据下式确定:

$$\frac{\int_0^1 f(l) dl}{2} = \int_0^x f(l) dl. \quad (9)$$

计算 R409A 的熵增变化, 以蒸发压力为 0.405 MPa 的蒸发过程为例, 考虑换热温差最小值 3.97°C 为基准点, 利用(7)和(9)式进行温差传热熵增计算, 其中温差变化函数如下:

蒸发过程

$$\Delta T = 5.70304 + 0.03904L - 0.00805L * L, \quad \overline{T_r} = \overline{T_f} - f(0.5007).$$

最终 $\Delta S_{R409A} = 1.61165$, 这说明由于 R409A 在蒸发时焓值随蒸发温度的非线性变化, 导致了约 61.2% 的附加可用能损失.

以冷凝压力为 1.19 MPa 的冷凝过程为例, 考虑换热温差最小值 6.98°C 为基准点, 利用(8)和(9)式进行温差传热熵增计算, 其中温差变化函数如下:

冷凝过程

$$\Delta T = 8.84359 - 2.85577L + 1.81795L * L, \quad \overline{T_r} = \overline{T_f} + f(0.4835).$$

最终 $\Delta S_{R409A} = 1.021533$, 这说明由于工质 R409A 在冷凝时焓值随冷凝温度的非线性变化, 导致了约 2.2% 的附加可用能损失.

利用上述计算方法, 得到其他 14 种制冷剂的附加可用能损失, 见表 3.

通过对比表 3 中的计算结果, 发现 R407C 的综合附加可用能损失较小, 也验证了上节中的结论.

表 3 15 种非共沸制冷剂相变过程中的附加可用能损失计算结果

制冷剂	附加可用能损失 (冷凝)	附加可用能损失 (蒸发)	制冷剂	附加可用能损失 (冷凝)	附加可用能损失 (蒸发)
R401A	2.2%	15.1%	R407C	2.2%	7.2%
R401B	8.1%	19.0%	R407D	7.0%	30.7%
R401C	1.7%	4.5%	R407E	1.5%	19.9%
R405A	4.3%	56.4%	R409A	2.2%	61.2%
R406A	11.8%	85.1%	R409B	0.2%	20.7%
R407A	4.1%	7.4%	R414B	5.9%	67.9%
R407B	16.9%	68.5%			

4 结论和建议

通过上述对 15 种非共沸制冷剂在空调工况下的相变传热分析, 得到如下结论:

- (i) 非共沸制冷剂由于焓值随温度的非线性变化, 可以导致相变过程中制冷剂和换热流体之间温差的非线性变化.
- (ii) 在温差变化呈现单调函数特性的相同物系中, 不同配比的制冷剂具有一定的相似性. 在呈现二次函数特性的相同物系中, 不同配比的制冷剂相似性较差; 相同物系的制冷剂, 其不同的对比对换热温差和温差波动程度的影响较明显.
- (iii) 在分析了 15 种非共沸制冷剂的相变传热特性后, 发现 R407C 的性能最优.

上述研究方法和结论为揭示不同非共沸制冷剂相变时的温度分布特性提供了参考, 但这些结果还需通过实验研究加以验证.

参 考 文 献

1 赵 力. 一种非共沸循环工质与 R22 的性能对比实验. 化工学报, 2004, 55(8): 1237—1242

2 赵 力, 张 后, 涂光备. 一种新型工质在热泵、空调工况下的试验分析. 化工学报, 2002, 53(9): 984—988

3 Jung D S, Radermacher R. Performance Simulation of a two-evaporator refrigerator-freezer charged with pure and mixed refrigerants. Int J Refrig, 1991, 14(9): 254—263[DOI]

4 Rose R J, Jung D S, Radermacher R. Testing of domestic two-evaporator refrigerators with zeotropic refrigerant mixtures. ASHRAE Trans, 99(1): 216—225

5 Zhao P C, Zhao L, Ding G L, et al. Temperature matching method of selecting working fluids for geothermal heat pumps. Appl Therm Eng, 2003, 23(2): 179—195[DOI]

6 Venkatarathnam G. Mokashi Girish and Srinivasa Murthy S. Occurrence of pinch points in condensers and evaporators for zeotropic refrigerant mixtures. Int J Refrig, 1996, 19: 361—368[DOI]