

碳氢化合物在制冷工质替代过程中的应用^{*}

王松岭¹ 论立勇¹ 谢英柏¹ 成耀龙²

(1.华北电力大学动力工程系 2.西安交通大学制冷与低温工程系)

王松岭等.碳氢化合物在制冷工质替代过程中的应用.天然气工业,2005;25(12):121~124

摘 要 氟利昂类物质由于会破坏臭氧层并产生温室效应而被限制使用,并规定了禁用年限,因而寻找一种对环境不产生危害的环保制冷剂就成为了制冷行业的当务之急。碳氢化合物类制冷剂如丙烷(HC290)、丁烷(HC600)、异丁烷(HC600a)等 ODP 值为零,GWP 值很小,具有很好的热力学特性,且为天然物质,因此是一种很好的氯氟烃制冷剂替代物。为此,分析了常用碳氢化合物制冷工质的物性、热力学特性、循环特性,并与二氟一氯甲烷(CFC12)、二氟二氯甲烷(HCFC22)和四氟乙烷(HFC134a)等氯氟烃制冷工质作了对比分析,总结了它们在制冷空调等领域的应用和研究现状,并对其可燃性和在制冷行业的应用前景进行了分析。

主题词 碳氢化合物 替代 制冷 工质 物理性质 热力学性质 可燃性 环境保护

在 20 世纪 30 年代氯氟烃类制冷剂发明以前,碳氢化合物类工质(HCs)就曾和氨(NH₃)等自然工质在制冷行业得到了广泛的应用。氯氟烃类制冷剂(CFCs)出现后以其优良的物理、化学和热力学性能迅速成为了制冷工质的主流。但自从 20 世纪 70 年代氯氟烃类物质会造成臭氧层破坏和温室效应等问题引起广泛关注以来,多数国家和政府从人类可持续发展的角度出发,相继签署了《蒙特利尔议定书》和《京都议定书》,限制并规定了氯氟烃类制冷剂的使用年限,进而最终淘汰该类制冷剂。因此,HCs 作为环保替代制冷工质再次引起了人们的关注。在此,对碳氢化合物作为替代工质各方面性质进行了具体分析。

一、常用 HCs 制冷剂特性

1.基本物性

碳氢化合物属于天然工质,具有 ODP (Ozone Depletion Potential) 为零,GWP (Global Warming Potential)值也很小,凝固点低,与水不起化学反应,不腐蚀金属,溶油性好,不需要化工合成,可直接从石油天然气等的化工流程中提取,容易获得,价格便宜等优点。而缺点一是具可燃性(这也是一直制约其广泛应用的重要因素),二是容积制冷量较小。

目前常用的 HCs 有两种:烷烃类和烯烃类制冷剂,前者的化学性质不活泼,后者的化学性质活泼。其特性如表 1 所示。

表 1 常用制冷工质特性表

制冷剂	符号	标准沸点(℃)	凝固温度(℃)	临界温度(℃)	临界压力(MPa)
乙烷	HC170	-88.6	-183.2	32.1	4.933
丙烷	HC290	-42.17	-187.1	96.8	4.256
丁烷	HC600	-0.6	-135.0	153.0	3.530
异丁烷	HC600a	-11.7	-159.6	134.7	3.64
乙烯	HC1150	-103.7	-169.5	9.5	5.06
丙烯	HC1270	-47.7	-185.0	91.4	46.0
二氟二氯甲烷	HCFC22	-40.84	-160.0	96.13	4.986
四氟乙烷	HFC134a	-26.2	-101.0	101.1	4.06
二氟一氯甲烷	CFC12	-29.8	-155.0	112.04	4.12

^{*} 本成果受到华北电力大学博士学位教师基金项目(09310011)资助。

作者简介:王松岭,1954 年生,教授、博士生导师;主要从事大型旋转流体机械的状态监测和故障诊断节能技术等研究。

地址:(071003)河北省保定市华北电力大学 26 信箱。电话:13032996741。E-mail:lunliyong@126.com

2. 热力学特性

各制冷工质的饱和特性曲线如图1所示。由图1可以看出,在相同的饱和温度下,各制冷剂按压力的从低到高依次为:HC1270、HCFC22、HC290、HFC134a、CFC12、HC600a和HC600。单独分析HC600a和HC600具有很好的压力性能,但如果作为替代制冷剂就要与被替代的制冷剂有着相似的饱和特性曲线,HFC134a和CFC12的饱和特性曲线很接近;HC1270、HC290与HCFC22的饱和特性曲线相差也不是很大。

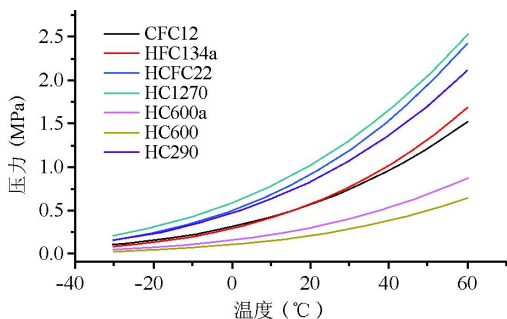


图1 各制冷工质饱和特性曲线图

3. 循环特性

当冷凝温度为40℃时,各制冷剂在不同的蒸发温度下的理论循环特性如图2~5所示。

压比在制冷循环中是一个重要的参数,压比过大造成压缩机容积效率下降,功耗增加,一定蒸发

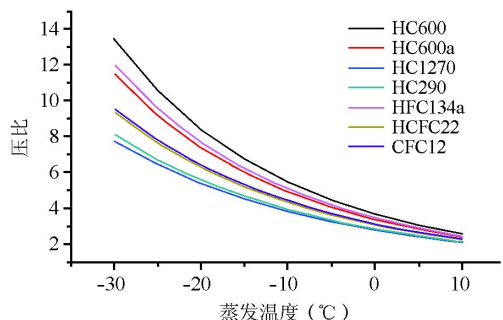


图2 不同蒸发温度下各制冷剂压比曲线图

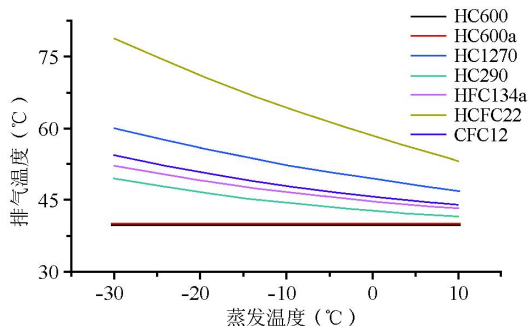


图3 不同蒸发温度下各制冷剂排气温度曲线图

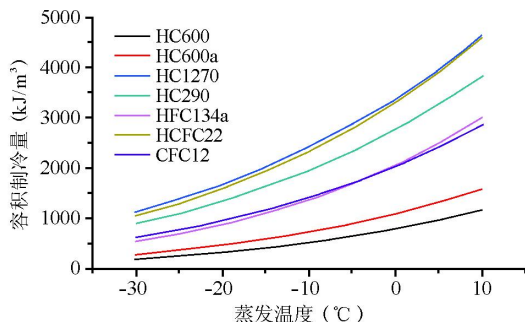


图4 不同蒸发温度下各制冷剂容积制冷量曲线图

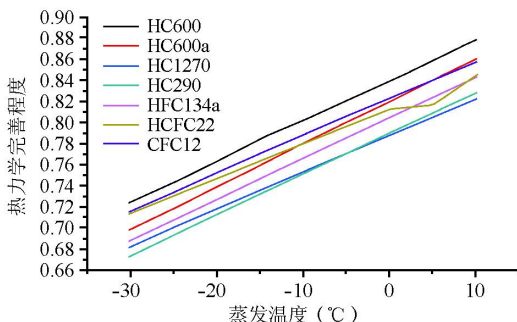


图5 不同蒸发温度下各制冷剂循环效率曲线图

温度下还会引起排气温度升高,而在实际制冷装置中压比为3时制冷剂消耗功率达到最大,因此合适的压比是很重要的。由图2可看出,CFC12和HCFC22,HC290和HC1270,HFC134a和HC600a具有相似的压比曲线,相同蒸发温度下HC600的压比最大,HC290和HC1270的压比较小。

压缩机的排气温度是压缩机安全性的一个重要指标,由于被压缩气体性质的要求,或者工作腔中润滑油的要求,对排气温度均要作必要的限制。由图3可看出,HCFC22排气温度最高,HC600和HC600a排气温度最低且基本上不随蒸发温度变化。

给定的压缩机在给定的转速下,制冷剂的容积制冷量越大则制冷能力越强。由图4可看出,HCFC22和HC1270的容积制冷量都比较大,HC290的容积制冷量比HFC134a和CFC12大,HC600a和HC600比较小。

循环效率(热力学完善度)用来说明实际制冷循环与可逆制冷循环的接近程度,数值上是实际性能系数与卡诺循环性能系数的比值。由图5可看出,HC600a和HC600的循环效率比较高,HC290和HC1270循环效率虽然比较小,但与HFC134a等相差不大。

由以上分析可以看出,碳氢化合物类制冷剂具

有优良的热力学性能,既可以在新设备中充灌使用,也可以替代已有设备的非环保工质,并且可以组成混合工质,从而保证与被替代工质性质的尽量一致。

二、HCs 制冷剂的应用现状

传统上 HCs 作为制冷工质主要应用于石化行业大型制冷装置中,表现出了良好的性能。自氯氟烃被限制使用以来,碳氢化合物在中小型制冷装置与空调等领域得到了推广,目前其作为制冷剂应用的主要是丙烷、丁烷、异丁烷等。

1. 在家用冰箱等冷藏设备上的应用

1992 年在世界绿色和平组织的支持和倡导下,德国的利勃海尔、DKK 和西门子等几家公司率先推出采用异丁烷 HC600a(或丁烷 HC600)与丙烷 HC290 的混合物作为制冷剂的电冰箱。这些产品以碳氢化合物制冷剂的方便易得、零 ODP 值和极低的 GWP 值、较高的循环效率和不替换润滑油等优点而被称为“绿色环保冰箱”。

HC600a 可在较高的冷凝温度下工作,而其效率又不会有大的降低。HC600a 的临界温度高,这样可将冰箱的冷凝器做得更小;其次它的运行压力低,可以大大降低冰箱噪音。但其容积制冷量低,所以单一采用 HC600a 的系统需重新设计压缩机^[1]。

许多学者在其混合工质方面也做了大量的工作,文献[2]表明:配比为 56%/44% 的 HC290 和 HC600a 混合制冷剂,可以具有和 CFC12 相近的热力学性质,可直接灌注到 CFC12 系统中并在 CFC12 正常运行工况下运行,而且可得到比原 CFC12 系统更高的循环效率。由 HC290/HC600/HC600a 组成的混合物作为 CFC12 的替代制冷剂,在蒸发温度为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷凝温度为 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下测得其 COP 值(Coefficient of Performance)为 $3.4^{[3]}$ 。文献[4]通过对同一台冷冻箱的不同制冷剂循环系统的反复测试,从制冷循环的多个参量分析中给出了替代制冷剂 HC600a/HC290 的实际循环效果。非共沸混合制冷剂作为中小型制冷装置中的直接替代物能够满足原系统的温度、压力要求,其充注量仅为 CFC12 的 35%~40%。

截至目前,德国、瑞典、英国等欧洲国家在制冷装置中都纷纷采用了 HCs 作为制冷剂。冰箱和冷藏设备采用 HCs 作制冷剂的在德国占到了 90%,欧洲平均达到 25%左右^[5,6]。在吸收国外技术的基础

上,我国广东科龙电器股份有限公司在 1994 年首先在国内研制成功了采用 HC600a 制冷剂的电冰箱。美国、日本等国家在对待 HCs 制冷剂上的态度也发生了转变,很多研究机构和企业对此表现出了很大兴趣。

2. 在空调装置上的应用

HC290 的标准沸点、凝固点、临界点参数等物性及饱和特性与 HCFC22 极其相近。因此可以用于空调等制冷装置中直接替代 HCFC22,不需改动设备和润滑油,替代费用比 HFCs 低。另外 HC290 容积制冷量大,传热性能稍次于氨,但比 CFCs、HCFCs 和 HFCs 要好得多,同一工况下排气温度和压比都比使用 HCFC22 时低,具有优良的热力学性能。

很多研究机构 and 学者对此做了大量研究,文献[7~13]对 HCs 类工质及其混合物进行了理论循环分析。结果表明:HC290、HCl270、HCl270/HC600a、HC290/HC600a 等具有替代 HCFC22 的潜力。将容积制冷量与 HCFC22 相近的 HCs 类物质充注到原有 HCFC22 窗式空调中进行替代试验研究,结果表明,充注了 HCs 类物质的空调器具有良好的性能。

另外在余热型热泵系统中,最受欢迎的碳氢化合物制冷剂是丙烷。从 20 世纪 90 年代中期至今,瑞典制造商已经提供超过 3 万台的余热型热泵,主要应用于家庭中,并且均采用丙烷作为制冷剂。

3. 在其他制冷装置上的应用

在汽车空调中的应用。目前汽车空调的主要替代制冷剂是 HFC134a,但其 GWP 仍然比较大。文献[14]分析了 HCs 作为汽车空调制冷工质的优势和汽车空调中使用碳氢制冷剂的危险性,对比了 R290、R600a 的混合物和 R12 的性能,从理论上验证了用碳氢制冷剂替代 R12 作为汽车空调循环工质的可行性,计算了一些品牌汽车的空调系统碳氢制冷剂的理论充灌量。

在与载冷系统结合的制冷系统地应用,如 Linde 公司开发的供超级市场各种陈列柜用的丙稀制冷、盐水载冷系统。德国 Bad Freienwalde 的 Magnet 超市用两套丙稀制冷系统高温制冷,两套低温制冷,每套高温系统丙稀充灌量为 5 kg,每套低温系统丙稀充灌量为 3.5 kg,总充注量仅 17 kg,还不到同样装置用非共沸混合制冷剂 404A 直接蒸发冷却时的 5%,而且装置的总当量温室效应 TEWI 也比用

HFC404A 直接蒸发制冷降低了一半。因此使用载冷系统大大扩展了 HC_s 类制冷剂使用范围,利于集中管理,减弱了由于其可燃性造成的安全隐患。随着安全防护技术和制冷技术的发展,HC_s 的使用领域将更加广泛。

三、HC_s 的安全性

可燃性是影响 HC_s 广泛应用的一个主要制约因素。在制冷系统内部,由于允许进入的空气含量远低于碳氢化合物的着火浓度所需要混合的空气量,所以不会产生燃烧和爆炸的危险。只有当工质泄漏在房间并达到爆炸极限浓度时,才会出现燃烧和爆炸的危险。根据文献[15],采用 HC_s 类天然制冷剂,当充装量小于 600 g 时,完全泄漏后,只在泄漏点附近的局部区域内,可燃制冷剂的浓度达到或超过爆炸下限并遇到点火源时才会引起局部爆燃或火灾。对于 HC_s 类制冷剂,泄漏量为 300 g 时,不同等级的伤害半径基本相同(0.65~0.9 m)。这说明使用 HC_s 类可燃物作制冷剂,当充装量很小时,发生泄漏时一般不会引起爆炸事故,即使发生爆炸,由于爆炸伤害范围不超过 1 m,造成的伤害也较小。

因此对于大型制冷装置可以采用载冷系统,加强机房的安全措施和防范装置,如完善的检漏和报警装置、良好的通风设施以及严格的运行和维护制度,可保证碳氢化合物制冷系统的安全运行。而小型制冷装置由于充灌量很小,发生危险的可能性也较小。

另外通过在碳氢化合物制冷剂中引入阻燃组分,组成以自然工质为主体,环境特性、安全性和循环性能俱佳的 HC_s/阻燃剂混合工质,可大大增强安全性^[16]。

四、结 论

综上可看出,HC_s 类制冷剂来源广,价格便宜,热力学特性和环保特性好;随着技术的发展,其可燃性问题也将逐步得到解决。因此碳氢化合物作为替代制冷剂具有很好的发展前景。

参 考 文 献

- 1 马一太,魏东,王景刚.国内外自然工质研究现状与发展趋势.暖通空调,2003;33(1):41~46
- 2 雷鸣,华泽钊.在臭氧层消耗与全球变暖这两个全球题的制约下,CFCs/HCFCs 替代技术的新进展.制冷技术,2000;(3):15~19
- 3 Alsaad M A, Hammad M A. The application of propane/butane mixture for domestic refrigerators. Applied Thermal Engineering, 1998;18(9):911~918
- 4 杜雅萍,吕静,尹从绪等.碳氢化合物在冷冻箱系统中的试验研究.低温工程,2004;(2):53~56
- 5 James R W, Missenden J F. The use of propane in domestic refrigerators. International Journal of Refrigeration, 1992;15(2):95~100
- 6 丁国良.德国制冷装置 CFCs 替代方案及 TEWI.制冷学报,1997;(4):57~60
- 7 吴植华,阎琳,刘晓强等.在家用空调中用丙烷 R290 替代 R22 的研究(一).制冷技术,1996;(3):37~40
- 8 吴植华,阎琳,刘晓强等.在家用空调中用丙烷 R290 替代 R22 的研究(二).制冷技术,1996;(4):10~12
- 9 王怀信,李丽新,王康迪等.小型空调系统中碳氢化合物替代 HCFC22 的研究.太阳能学报,2002;23(1):11~16
- 10 姚寿广,王骏.小型空调装置中 R22 与替代工质 R290 的性能对比研究.华东船舶工业学院学报(自然科学版),2002;16(5):67~71
- 11 王怀信,李丽新,王康迪等.小型空调系统中 HC_s 替代 HCFC22 的研究.太阳能学报,2002;(2):11~16
- 12 王怀信,王康迪,李丽新等.HC_s 在空调系统中替代 HCFC22 研究.天津大学学报,2001;(4):430~434
- 13 王怀信,李丽新,赵兴.自然工质在家用空调中灌注式替代 HCFC22 的研究.制冷学报,2000;(3):30~35
- 14 刘圣春,马一太,胡来红等.碳氢制冷剂应用于汽车空调的可行性分析.制冷与空调,2004;4(6):43~47
- 15 田贯三,杨昭,刘万福等.可燃制冷剂泄漏及爆炸危害评价的研究.安全与环境学报,2001;(6):39~43
- 16 王怀信,李海龙,马利敏.碳氢化合物/阻燃剂混合工质替代 HCFC22 的研究.工程热物理学报,2003;24(2):190~193

(修改回稿日期 2005-09-30 编辑 居维清)