

中高温热泵工质的研究方法及性能分析

史琳*, 咎成

清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084

* E-mail: rxsl@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2008-03-05; 接受日期: 2008-05-09

教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0078)资助项目

摘要 中高温混合工质直接充灌常温压缩机是我国发展中高温热泵的主要技术途径。依据上述技术路线, 考虑多方面因素作者提出了中高温热泵工质的筛选原则, 并建立了一整套包含理论计算和实验检验的研究方法。对筛选得到的4个中高温热泵工质 HTR01~HTR04 的性能进行了比对分析, 结果表明: 中高温热泵工质系列可直接充灌常温压缩机; 所提供热水的温度可覆盖 60~90℃, 且系统制热性能高; HTR03 与 HTR04 的臭氧层破坏潜能为 0, 环保性能突出。

关键词

中高温
混合工质
热泵
环保

中高温热泵技术可回收温度为 30~60℃ 的低品位余热, 并将其高效提升为 70~90℃ 的中高品位热量, 节能环保效果非常突出, 是取代传统加热方式的首选技术之一。

工质研究中高温热泵技术研究的关键。国外学者在探索合适的中高温热泵工质方面做出了不懈的努力, 并取得一定的研究成果。围绕氢氯氟烃类物质(HCFCs), Nakatani 等人^[1]对使用 HCFC-22/HFC-134a, HCFC-22/HFC-152a, HCFC-22/HFC-142b 和 HCFC-22/HFC-123 作为工质的热泵系统进行了测试, 并比较了冷凝温度为 60℃ 时各种工质在热泵中的运行特性。Said 等人^[2]对中高温工质 HCFC-123 替代 CFC-11 的循环性能进行了理论研究; Liebenberg 等人^[3]和 Smit 等人^[4]均对 HCFC-22/HFC-142b 混合工质进行了理论研究; 日本 NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization) 开发的超级热泵使用 HCFC-123/HFC-134a 作为工质^[5]。由于 HCFCs 对于臭氧层仍具有破坏作用, 也将被淘汰, 因此部分学者转向围绕氢氟烃类物质(HFCs)和碳氢类物质(HCs)开展研究。Cortella 等人^[6]计算并讨论了 HFC-

236fa 与多种工质的二元混合物用于替代 CFC-114 的可能性。Hewitt 等人^[7]从工质的材料相容性、油溶性等方面对 HFC-236ea, HFC-236fa, E134, HFC-134a 等工质进行了分析。然而, 国外对于中高温热泵工质的研究大都停留在理论计算阶段, 在实际应用中则偏重于采用“根据工质改造压缩机结构”的中高温热泵技术路线。

在国内, 天津大学、上海交通大学和中科院广州能源研究所在中高温热泵领域开展过研究: 李廷勋等人^[8]利用非共沸混合工质 HCFC-22/HFC-142b 进行中高温热泵实验研究, 获得 80℃ 的出水温度; 王怀信、赵力^[9~12]研究了多种混合工质的理论计算和进行了部分实验室实验研究。清华大学史琳课题组从 2000 年开始, 开展了中高温热泵工质的系列研究, 综合考虑经济技术因素, 提出我国应着重发展“中高温混合工质直接充灌常温压缩机”的中高温热泵技术路线。本文以课题组在中高温热泵领域的长期研究为基础, 归纳并提出中高温热泵工质的筛选原则, 建立一套从“实验”到“实用”的中高温热泵工质研究方法, 并对课题组已经获得发明专利的 4 种中高温热

泵工质^[13-16]的特性进行比对分析. 本研究意在推动我国形成拥有自主知识产权的中高温热泵技术体系.

1 筛选原则和研究方法

1.1 筛选原则

“中高温混合工质直接充灌常温压缩机”的中高温热泵技术路线如图 1 所示.

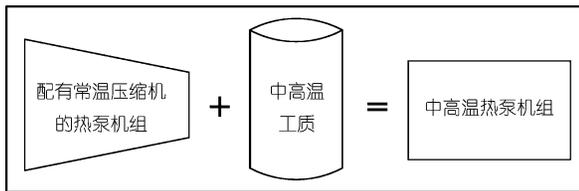


图 1 中高温热泵技术路线

该技术路线中的关键技术为中高温热泵工质. 综合考虑环保性、安全性、匹配性及运行经济性, 提出中高温热泵工质的筛选原则如下.

- 1) 具有较低的全局变暖潜能值(GWP), 和臭氧层破坏潜能值(ODP).
- 2) 无毒且不可燃.
- 3) 可直接充灌常温压缩机, 如 R134a 或 R22 压缩机, 且无须更换冷冻油.
- 4) 在实现较高冷凝温度的同时, 工质具有较高的制热循环性能.

随着国内外对制冷剂政策的变化以及针对不同的热泵设备, 上述各个因素的重要性也会有所变化. 例如, 在 2007 年 9 月于加拿大蒙特利尔召开的《蒙特利尔议定书》第 19 次缔约方大会上, 国际社会又进一步达成了对于加速淘汰 HCFCs 的决定, 一方面出台了针对发展中国家的 HCFCs 淘汰时间表, 另一方面将原定总体淘汰目标提前了大约 10 年. 面对国际社会对 HCFCs 的加速替代, 我国在中高温热泵工质研究过程中应更加强调“零 ODP”的重要性.

1.2 研究方法

1.2.1 筛选方法 结合参阅大量相关文献^[17,18]和以往积累的研究经验, 对有可能作为热泵工质的物质的物理化学性质和热力学性质进行了深入探讨. 针对上述提出的筛选要求, 研究结果显示很难找到完全符合要求的纯工质. 因此, 在筛选适用于中高温

水源热泵的工质时, 应利用优势互补原理, 综合考虑环保、材料、安全、性能等因素, 选择多种纯工质共同组成中高温热泵混合工质.

在初步确定混合工质的组元后, 根据国外最新公开的工质组元环保性能参数^[18], 计算中高温混合热泵工质的 ODP, GWP; 采用美国国家标准研究所 NIST 的 REFPROP^[19] 软件计算混合工质的热物性; 采用 CYCLE_D 蒸气压缩循环计算程序^[20] 在设计工况下模拟混合工质的热工性能. 综合考虑以上 3 组计算结果并结合以往研究经验, 最终确定混合工质的配比.

1.2.2 安全性检验 安全性主要是指毒性和可燃性. 国际上通用由 TLV-TWA(threshold limit value-time weighted average) 值来衡量物质的毒性, 对于每一种纯工质的 TLV-TWA 值可通过查阅已公开的数据库获取^[18]. 按照美国 ASHRA 标准 34 的要求, 热泵混合工质的 TLV-TWA 值应为“A”级, 即无毒.

本实验室按照目前国际上比较通用的方法, 即美国实验室与材料协会标准 ASTM E-681-85 搭建了一套制冷剂替代物的可燃性实验装置, 并对制冷剂的可燃性及实验方法进行了较深入的研究^[21,22]. 该实验方法是 UL, ASHRAE 等机构制定的可燃性实验方法. 利用上述实验装置对混合工质进行如下 3 项实验:

- 1) 将混合工质中任意 2 种组分组成的二元混合物进行可燃性实验, 确定它们的临界摩尔燃烧配比, 确保混合工质处于不可燃区域;
- 2) 对混合工质的名义配比在空气中的不同容积浓度下进行可燃性实验;
- 3) 采用 REFLEAK 软件^[23] 对混合工质进行泄漏模拟计算, 对由于组分迁移导致的最恶劣配比进行可燃性分析.

1.2.3 与常温压缩机的匹配性实验 将中高温热泵混合工质直接充灌到常温压缩机中, 需要进行以下 2 点匹配性检验: 1) 混合工质与压缩机材料之间的相容性; 2) 混合工质与原压缩机冷冻油之间的油溶性. 混合工质的材料相容性和油溶性需以实验的方式进行检验.

在材料相容性试验方面, 目前国际上较为通用的方法是 ASHRAE 标准的密封玻璃管法(ASHRAE standard ANSI/ASHRAE 97-1983) 及美国保险商实验室的高压釜法(UL984). 本实验室结合上述 2 种方法的优势, 搭建了制冷剂材料相容性试验台^[24]. 该试验台主要由 2 部分组成: 不锈钢高压釜及可控温烘箱.

将待检测的压缩机材料试件、热泵混合工质及冷冻油一同置入高压釜中, 将高压釜放入烘箱内在设定温度和时间进行实验. 实验温度和时间设定为: 金属材料 150℃/14 天; 塑胶材料 100℃/14 天. 压缩机内用的金属材料主要包括: 铸铁曲轴、钢、硅钢片、铝、铜、阀片、漆包线. 塑胶材料主要包括: 聚四氟乙烯、PVC、聚酯薄膜、石棉、线圈绑线、引出线包线及橡胶. 该试验最终依据压缩机材料质量、尺寸的变化, 及冷冻油颜色的变化来判断热泵混合工质材料相容性的好坏.

在油溶性试验方面, 本实验室利用 Danfoss 视镜加工改造成油溶性实验装置. 将常温压缩机原冷冻油和混合工质按照 1:5 的体积比充入视镜中, 然后将视镜置于该混合工质的工作温度下进行实验. 该试验最终通过直接观察视镜中冷冻油与混合工质的共存状况来判断混合工质油溶性的好坏.

1.2.4 热工性能实验 虽然通过 CYCLE_D 软件可以模拟获得混合工质的热工性能, 但对于一个有待实际应用的中高温热泵混合工质, 需将其直接充灌至常温压缩机, 依据热工性能实验来检验其是否能够达到设计要求, 与此同时全面掌握充灌有中高温热泵混合工质的热泵系统在变工况条件下热工性能.

本课题组依据“中高温混合工质直接充灌常温压缩机”的中高温热泵技术路线, 搭建了中高温热泵实验系统. 该实验系统包括工质回路, 循环水回路及控制系统 3 个部分. 实验系统如图 2 所示.

工质回路的设计需满足多工况下热工性能实验的需求. 选取常温压缩机(copeland 全封闭涡旋式压缩机, 设计工质为 R22), 其额定功率为 2.92 kW, 最大运行压力为 27.5 bar. 两器分别为: 管壳式干式蒸发器、管壳式满液式冷凝器. 两器换热面积均有较大

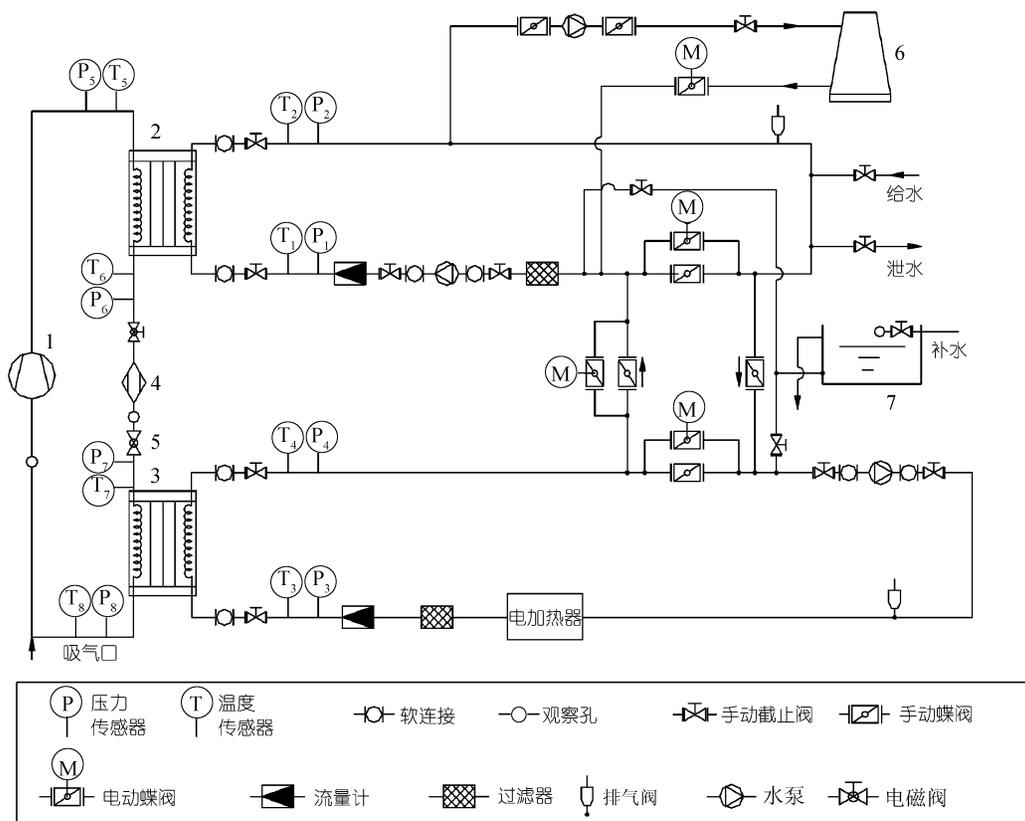


图 2 实验系统图

1 涡旋式压缩机; 2 满液式冷凝器; 3 干式蒸发器; 4 干燥器; 5 电动式直动电子膨胀阀; 6 空气散热器; 7 膨胀水箱

的设计余量, 可满足不同性质的混合工质在多个工况下进行热工性能试验. 采用电动式直动电子膨胀阀, 通过人为向步进电机发出指令信号, 独立控制工质流经膨胀阀的流量. 此控制方法有 2 点好处: 1) 可在较大范围内对热泵系统工况进行调节; 2) 可独立控制工质在蒸发器出口处的过热度.

循环水回路包括冷却水回路, 冷冻水回路和混水回路. 实验过程中, 由于冷凝器出水温度较高, 将部分热水通过混水回路旁通至蒸发器冷冻水回路, 同时将蒸发器冷冻水回路的部分冷水旁通至冷凝器冷却水回路, 保证整个水系统的平衡. 这样做的好处是: 一方面冷却水释放了制热量, 起到模拟用户的作用; 另一方面加热了蒸发器进水温度, 使蒸发器进水温度可以达到设定值. 由于仅靠从蒸发器侧循环水旁通一部分水, 还不足以将冷凝器出水温度降到理论冷凝器进水温度. 所以, 还要通过从冷凝器侧水循环系统中旁通一部分水至空气冷却器来实现. 此外, 我们在蒸发器侧循环水系统中, 加入电加热器, 以便更快捷灵活的控制蒸发器进水温度.

实验系统实时自动采集 8 个高精度压力传感器信号、8 个温度信号、2 个流量信号及压缩机电功率信号. 数据库中温度和压力每分钟刷新一次, 流量每 6 min 刷新一次. 系统的主要控制对象为蒸发器水侧入口水温、冷凝器水侧出口水温及工质过热度. 在水温控制方面, 采用独立的控制模块对循环水回路中电动蝶阀的开度进行设定; 在工质过热度控制方面, 采用独立的控制模块对电动式直动电子膨胀阀的开度进行设定.

对于近共沸和非共沸混合工质, 定义工质的计算沸点为: 工质所在压力下露点和泡点温度的平均值. 在热工性能实验过程中, 工质的过热度定义为: 蒸发器出口工质的实测温度与该处压力下工质的计算沸点的差值. 由于过热度对于热泵性能有较大影响, 因此在对混合热泵工质进行热工实验过程中, 应随实验工况的变化适当调节电子膨胀阀, 确保实验过程中工质过热度基本不变.

热泵机组热工性能的评价指标为实际制热量 Q_h 及制热系数 COP_h , 其中 Q_h 单位 W.

实际制热量 Q_h 定义如下

$$Q_h = M_{cw} \times c_p \times (t_{co} - t_{ci}), \quad (1)$$

其中, M_{cw} 为冷凝器水侧流量, 单位 kg/s; c_p 为水的比热容, 单位 J/(kg·K), t_{ci} 和 t_{co} 分别为冷凝器水侧进出口温度, 单位 °C.

制热系数 COP_h 定义如下

$$COP_h = \frac{Q_h}{P}. \quad (2)$$

其中, P 为压缩机实际功耗, 单位 W.

热工性能实验的基本方法为: 1) 对中高温热泵混合工质进行多个充灌量下的性能实验, 每一充灌量下的实验工况为蒸发器和冷凝器水侧流量不变, 冷凝器出水温度不变, 过热度不变, 蒸发器进口水温在一个固定的范围内变化, 目的是找到混合工质对于上述实验系统的最佳充灌量; 2) 在混合工质的最佳充灌量下进行多组变工况实验, 实验工况为蒸发器和冷凝器水侧流量不变, 过热度维持不变, 蒸发器入口水温及冷凝器出口水温以 5°C 为间隔在一个温度范围内变化. 实验最终可获得最佳充灌量下的混合工质的实际制热量 Q_h 及制热系数 COP_h 随蒸发器入口水温及冷凝器出口水温的变化规律.

2 中高温热泵工质系列的性能

本课题组依据上述技术路线及研究方法, 筛选获得 4 种中高温热泵工质(HTR01~HTR04), 并分别进行了理论计算和实验检验^[25-27]. 该系列热泵工质统一命名为 HTRs (high temperature refrigerant series).

2.1 HTRs 的基本性质

表 1 列举了 4 种中高温热泵工质的环保性及安全性数据. HTR03 及 HTR04 的 ODP 等于零, 其环保性能优于 HTR01 及 HTR02.

表 1 中高温热泵工质系列的环保型和安全性指标

	HTR01	HTR02	HTR03	HTR04
ODP	0.04	0.006	0	0
GWP/100 年	≈1500	≈1200	≈1300	≈1400
毒性	non	non	non	non ^{a)}
可燃性	non	non	non	non

a) HTR04 的 TLV-TWA 值为 850 ppm

表 2 列出了 4 种中高温热泵工质的基本热物理性质. 4 种工质均为混合物, 其中 HTR03 及 HTR04 为非

表 2 中高温热泵工质系列的基本热物性

	HTR01	HTR02	HTR03	HTR04
分子量/kg·kmol ⁻¹	129.30	108.30	120.76	116.33
标准沸点/°C	-11.58	-24.7	-17.45	-16.8
临界温度/°C	124.3	63.9	111.42	111.15
临界压力/MPa	3.759	3.984	3.8797	3.937
298.15 K 下的 气化潜热/kJ/kg	153.5	169.30	161.98	168.32
2.2 MPa 下的 滑移温度/°C	≈0	≈0	4.07	4.71

共沸混合工质, 在实际应用时应注意组分迁移等问题.

HTR01 设计用于直接充灌 R22 压缩机, 而其余 3 个混合工质设计用于直接充灌 R134a 压缩机. 在设计工况下(如表 3 所示), 中高温热泵工质的蒸发压力远大于大气压, 同时冷凝压力较常温工质有较大幅度的下降. 热工性能模拟结果如表 4 所示.

表 3 中高温热泵工质系列的设计工况

	HTR01	HTR02	HTR03	HTR04
平均蒸发温度/°C	45	35	40	40
平均冷凝温度/°C	90	75	83	83
过热度/°C	5	5	10	10
过冷度/°C	2	5	2	2
压缩机电机效率	0.9	0.9	0.9	0.9
等熵压缩效率	0.75	0.75	0.75	0.75

2.2 HTRs 与常温压缩机的匹配性能

依据上述材料相容性及油溶性实验方法, 分别

表 4 设计工况下中高温热泵工质及常温工质的性能比较

	HTR01/R22	HTR02/R134a	HTR03/R134a	HTR04/R134a
蒸发压力/MPa	0.681/1.729	0.829/0.887	0.725/1.017	0.746/1.017
冷凝压力/MPa	1.941/4.442	2.197/2.367	2.135/2.806	2.204/2.806
压缩机排气温度/°C	99.8/121.5	90.3/91.9	100.5/104.2	103.4/104.2

对 4 种中高温热泵工质进行实验检验.

材料相容性实验结果显示: HTR01/矿物油与 R22 压缩机材料有很好的相容性, 可直接充灌. HTR02/酯类油、HTR03/酯类油及 HTR04/酯类油与 R134a 压缩机材料有很好的相容性, 可直接充灌.

油溶性实验结果显示: 在中高温热泵的工作温度范围内(10~120°C), 4 种中高温热泵工质与其所充灌压缩机的冷冻油均有很好的相容性.

2.3 HTRs 的热工性能

利用上述中高温热泵实验系统, 分别对 HTR01~HTR04 进行了热工性能实验检验.

以 HTR04 为例, 实验工况为: 在 HTR04 最佳充灌量 10.50 kg 条件下, 蒸发器进水温度从 20~60°C(每隔 5°C), 水侧流量为 3.4 m³/h; 冷凝器出水温度从 40~85°C(每隔 5°C), 水侧流量为 3.1 m³/h; 工质过热度控制在 8~10°C.

图 3 反映了不同的蒸发器进水温度 t_3 下, 制热性能系数 COP_h 和制热量 Q_h 与冷凝器出水温度 t_2 的关系. 可看到: (1)蒸发温度与冷凝温度相差越小, COP_h 与制热量 Q_h 越大; 并且在固定蒸发器入口水温时, COP_h 与制热量 Q_h 随出水温度的升高而下降; (2) HTR04 在蒸发器入水与冷凝器出水温差在 32.5°C 以内时, COP_h 均大于 3.0, 当蒸发器进水温度在 42.5°C 以上, 冷凝器出水温度为 80°C 时机组性能系数 COP_h

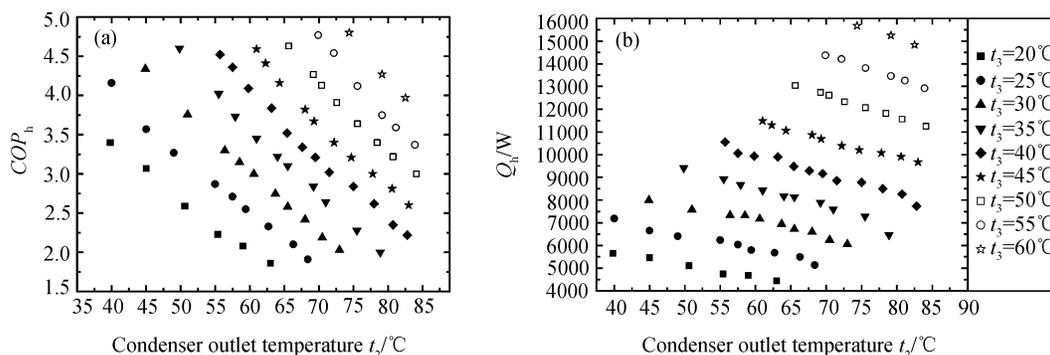


图 3 COP_h (a)和 Q_h (b)随冷凝器出水温度的变化(HTR04)

均大于 3.0.

热工实验结果证明: HTR02 充灌 R134a 压缩机, 热泵机组能够稳定高效产生 75℃ 的热水; HTR03 及 HTR04 充灌 R134a 压缩机, 热泵机组能够稳定高效产生 85℃ 热水, 且利用温度滑移特性, 热泵机组具有一定的节能潜力; HTR01 充灌 R22 压缩机, 热泵机组能够稳定高效产生 90℃ 的热水. 可见, 充灌有 HTRs 的中高温热泵机组的供水温度可覆盖 60~90℃.

上述 4 种中高温热泵工质均获得国家发明专利授权, 充灌有 HTR01 及 HTR02 的中高温热泵机组已成功应用于生活采暖、木材干燥及原油加热过程中, 节能环保效果显著.

3 结论

“中高温混合工质直接充灌常温压缩机”是我国实现中高温热泵技术自主化的优势技术路线. 本文在该技术路线的指引下, 获得以下结论.

1) 综合考虑环保性、安全性、匹配性及经济性因素, 提出了中高温热泵混合工质的筛选原则, 并建立了完整的中高温热泵工质筛选及实验方法, 该研究方法可广泛应用于新型热泵工质的筛选和应用基础研究.

2) 对已经获得的 4 种中高温热泵工质的特性进行了比对分析, 分析结果证明了上述中高温热泵技术路线的可行性, 同时证明了本文提出的研究方法的可靠性.

参考文献

- 1 Nakatani K, Ikoma M, Arita K, et al. Development of high-temperature heat pump using alternative mixtures. Natl Tech Rep, 1989, 35(6): 12—6
- 2 Said S A M, Suleiman Y M, Ismail B. Theoretical performance of HCFC123 as an alternative to CFC 11. Energy, 1995, 20(3): 205—208[DOI]
- 3 Liebenberg L, Meyer J P. Potential of the zeotropic mixtures R-22/R-142b in high-temperature heat pump water heaters with capacity modulation. ASHRAE T, 1998, 104 (1): 418—429
- 4 Simt F J, Meyer J P. Investigation of the potential effect of zeotropic refrigerant mixture on performance of a hot water heat pump. ASHRAE T, 1998, 104(1): 387—394
- 5 Honda H, Takamatsu H, Tadana N. Experimental measurements for condensation of downward-flowing R123/R134a in a staggered bundle of horizontal low-finned tubes with four fin geometries. Int J Refrig, 1999, 22(8): 615—624[DOI]
- 6 Cortella G, Bobbo S, Zilio C, et al. Alternative working fluids based on HFC-236fa for high temperature heat pumps. In: 20th International Congress of Refrigeration, IIR/IIF, Sydney, 1999, No.476 (CDROM): 2384—2390
- 7 Hewitt N J, McMullan P C, Henderson P C, et al. Advanced cycles and replacement working fluids in heat pump. Appl Therm Eng, 2001, 21(2): 237—248[DOI]
- 8 李延勋, 郭开华, 王如竹, 等. 非共沸混合工质 R22/R141b 高温热泵实验研究. 化工学报, 2002, 53(5): 542—545
- 9 赵力. 高温热泵在我国的应用及研究进展. 制冷学报, 2005, 26(2): 8—13
- 10 高攀, 赵力. 中高温热泵系统循环工质的研究. 暖通空调, 2006, 36(1): 24—27
- 11 张宇, 王怀信, 马利敏. 一种新型中高温热泵混合工质的循环性能. 制冷学报, 2005, 26(4): 35—39
- 12 张宇, 王怀信, 马利敏. 一种中高温热泵混合工质的实验研究. 工程热物理学报, 2005, 26(6): 924—926
- 13 Shi L, Zhu M S, Han L Z, et al. CN Patent, CN 1159406C, 2004-07-28
- 14 Shi L, Zhu M S, Han L Z, et al. CN Patent, CN 1216959C, 2005-08-31
- 15 Shi L, Zan C, Zhu M S, et al. CN Patent, ZL 200510086433.4, 2007-11-07
- 16 Shi L, Zan C, Zhu M S, et al. CN Patent, ZL 200510115770.1, 2007-07-18
- 17 Calm J M, Hourahan G C. Refrigerant data summary. Eng Syst, 2001, 18(11): 74—88
- 18 Calm J M, Hourahan G C. Refrigerant data update. HPAC Eng, 2007, 79(1): 50—64
- 19 REFPROP: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties. NIST Standard Reference Database 23-Vision 7.1. Gaithersburg (MD): National Institute of Standards and Technology, 2006
- 20 CYCLE_D: Vapor Compression Cycle Design. NIST Standard Reference Database 49-Vision 3.0. Gaithersburg (MD): National Institute of Standards and Technology, 2003
- 21 周海敏. 空调器 HCFC-22 替代物的研究. 硕士学位论文. 北京: 清华大学热能工程系, 1997. 17—27
- 22 赵晓宇. 制冷剂替代物的应用机理研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学热能工程系, 1998. 31—58
- 23 REFLEAK: Leak and Recharge Simulation Program for Refrigerant Mixtures. NIST Standard Reference Database 73-Version 2.0. Gaithersburg (MD): National Institute of Standards and Technology, 1999
- 24 周海敏, 史琳, 赵晓宇, 等. 三种制冷替代物的材料相容性研究. 制冷与空调, 1997, (3): 47—53
- 25 刘南希, 史琳, 李扬帆, 等. 中高温热泵工质及试验台研究. 工程热物理学报, 2003, 24(1): 5—8
- 26 朱秋兰, 史琳, 韩礼钟, 等. 中高温热泵工质 HTR02 实验研究. 工程热物理学报, 2005, 26(2): 208—210
- 27 管成, 史琳. 零 ODP 的中高温热泵工质 HTR04 实验研究. 工程热物理学报, 2007, 28(6): 919—921