

中文摘要

通过提高热泵装置的热输出温度来满足更高工作温度区间需求的中高温热泵技术,对于进一步拓展具有节能、环保效益的热泵供热技术的应用空间并实现工业余热资源的利用,具有重要意义。中高温热泵技术研究中的一个重要方面,就是寻求环境特性、循环性能俱优的适用工质。本文着眼于循环温升在 40°C 左右、冷凝温度为 90-110°C 的中高温热泵工作温度范围,进行了 ODP 为 0 的新型中高温热泵混合工质的理论与实验循环性能的研究。

基于 PT 状态方程及其混合规则,对由 ODP 为 0 的 HFCs、HFEs 和 HCs 类物质组成的多种混合物系进行了理论循环性能分析;筛选提出了 12 种适用于不同工况的环境特性、热力参数和循环性能均较为优良的非共沸混合工质, M1-M12。其中, M1、M2 是作为常温热泵和空调中 HCFC22 的替代物而设计的,其余 10 种为中高温热泵工质。常温热泵/空调工况下, M1、M2 的理论循环性能优于 HCFC22 的现有主要替代物 R407C。在蒸发温度为 60°C、冷凝温度为 100°C 的中高温热泵工况下,7 种由新物质组成的混合工质 M3-M9,理论单位容积制热量 q_v 接近 5000kJ/m³、理论性能系数 COP 在 6 左右;3 种由国内已商品化的物质组成的混合工质 M10-M12,具有 6-8°C 的相变温度滑移,理论 q_v 和 COP 均高于传统中高温热泵工质 CFC114。

在小型热泵/空调循环性能实验台上,对混合工质 M10 和纯工质 HFC245fa 进行了中高温热泵工况下的循环性能对比实验研究。结果表明, M10 的实验循环性能优于 HFC245fa;正常水流量下 M10 循环的冷凝器出水温度达到了 98°C。

文中对实验工质的可燃性、环境特性等实用化方面的性能,以及输运性能、不同工质的电子膨胀阀的变工况性能等进行了分析。

理论与实验结果表明,非共沸混合工质 M10 具有用作中高温热泵工质的潜力。

关键词: 中高温热泵, 非共沸混合工质, 理论循环性能, 实验研究

ABSTRACT

The moderate and high temperature heat pump technology has wide prospects in enlarging heat pump applications to achieve the higher delivery temperature and utilize waste heat. One important aspect of the researches is to find out environmentally benign working fluids with good cycle performances. In this paper, the potential mixtures with zero Ozone Depletion Potential have been studied for the moderate and high temperature heat pump applications at the condensing temperatures from 90°C to 110°C with the temperature lift of 40°C in theoretical analyses and experimental investigations.

The theoretical performances of many mixtures of hydrocarbons, fluorinated ethers and hydrofluorocarbons have been comparatively assessed by using the PT equation of state and its mixing rules. According to the calculation results, twelve non-azeotropic mixtures M1-M12 have been proposed as working fluids for different conditions. M1 and M2 are alternatives to HCFC22 in low temperature heat pump and air conditioning systems; M3-M9 are new moderate and high temperature heat pump working fluids with theoretical specific volumetric capacity (q_v) of 5000 kJ/m³ and COP of 6 at the evaporating temperature of 60°C and the condensing temperature of 100°C; M10-M12 are commercial moderate and high temperature heat pump working fluids with better cycle performances than CFC114 cycle.

The experimental investigations have been carried out on the existing water-to-water heat pump/air conditioning test system with M10 and HFC245fa. The results show M10's practical cycle performances are better than HFC245fa's. Under the normal experimental conditions, the output water temperature is 98°C.

Issues concerned about applications of the working fluids have been discussed, which include flammability, warming impacts, etc. The transport properties have been analyzed based on the existing experimental data and the mixing rules. Effects on the mass flow rate of working fluids and the capacity of electrical expansion valve with different working fluids by structural parameters and working conditions have been analyzed.

It is shown that the non-azeotropic mixture M10 has the potential as the working fluid for moderate and high temperature heat pumps.

Key words: moderate and high temperature heat pump, non-azeotropic refrigerant mixtures, theoretical analyses, experimental investigations

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：张宇

签字日期：2005 年 1 月 4 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。

特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：张宇

导师签名：王以信

签字日期：2005 年 1 月 4 日

签字日期：2005 年 1 月 4 日

第一章 绪论

1.1 课题的研究背景

1.1.1 热泵技术的节能效应

随着社会、经济的迅速发展,能源消耗不断加剧,环境污染日益严重;同时人们对生活环境质量的要求越来越高,节能与环保势在必行。节能技术一方面是以热力学第一定律为基础,从量的方面减少能源消耗过程中的损失和浪费;另一方面是从热力学第二定律出发,从质的方面实现能量的梯级利用,做到高能高用、低位热能(如空气、土壤、太阳能、工业废热等)转化为高位能利用,从而节约煤、石油、电能等高位能源,同时减少矿物燃料燃烧引起的环境污染。

热泵可有效利用大气和土壤中潜在的太阳能、工业废气、废液等低品位能,通过热力循环将其转化为符合终端用户要求的品位,是开发和强化能源利用率的重要手段。图 1-1 所示为热泵与相关供热技术的比较^[1],可见热泵技术大大降低了一次能源使用率。我国的火力发电站的效率可达 35-58% (高值为燃气联合循环电站),供热用热泵的性能系数一般为 3-4,采用热泵供热方式在现有技术条件下的一次能源利用率可达 100%以上。图 1-2 所示为各种采暖装置的 CO₂ 排量的相对比较^[1]。由此可见,热泵技术一方面有效利用了各种工业过程产生的大量余热(50-150℃)、地热能、太阳能等低品位热能,避免了大量能源和资源浪费及排放造成的热污染,同时也是减少环境污染的有效途径之一,明显降低了燃烧矿物燃料引起的 CO₂ 的排放。

1.1.2 热泵技术的发展现状及发展趋势

热泵约在上世纪初最早在欧洲使用,但就热泵理论而言,可以追溯到 1824 年法国物理学家卡诺发现的关于热泵的著名论文。到 1852 年,凯尔文在卡诺定理的基础之上提出了热泵的概念,尔后许多科学家和工程师对热泵进行了大量研究。20 世纪 20-30 年代出现了热泵的示范装置,40 年代到 60 年代热泵应用范围不断扩大,尤其是七十年代的能源危机给热泵的发展提供了良好的契机。至八十年代,热泵在美、日及一些欧洲国家均得到了广泛应用,并形成了欧洲以发展大型热泵机组为重点,美、日以中小型热泵装置领先的大格局。随着新世纪能源需

求的不断增加，热泵技术将迎来新的发展机会^[2]。

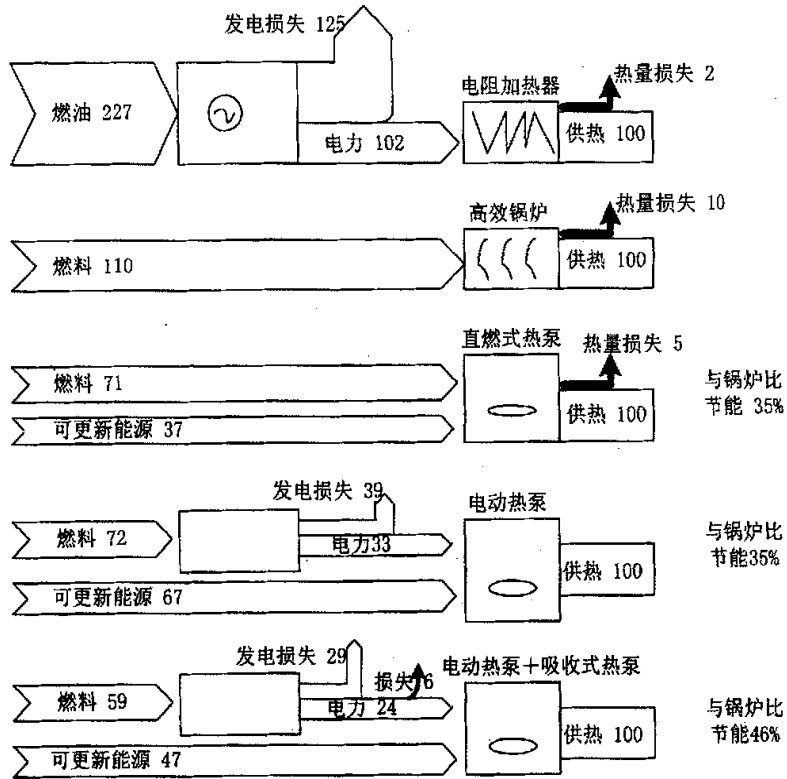


图 1-1 不同采暖装置的比较（供热量 100）

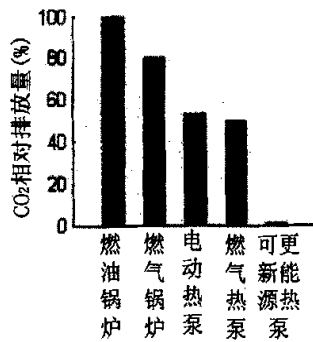


图 1-2 各种采暖装置的 CO₂ 相对排放量

相对于国外发达国家热泵技术的快速发展及比较成熟的技术，我国的热泵工业起步较晚，但发展速度相对较快。早在 50 年代，就曾在上海、天津等地尝试

夏取冬灌的方式抽取地下水制冷；天津大学热能研究所吕灿仁教授开展了我国热泵的最早研究。1965年研制成功国内第一台水冷式热泵空调机。此后水源热泵、空气源热泵及地源热泵等有了迅速的发展。据有关信息中心预测统计，2003年我国房间空调器在北京、上海、广州和深圳四大城市居民普及率高达42.8%，其中1/3为热泵型^[3]。

本文将冷凝温度为80-100℃的热泵系统称为中高温热泵系统，冷凝温度为100℃以上的热泵系统称为高温热泵系统。常温热泵系统，包括小型家用冷暖空调、利用风机盘管机组的中央冷暖空调、以及用于各类工业过程的热泵机组，具有与常规空调相近的硬件组成、工质、控制方式等，技术已基本成熟并市场化。而绝大多数余热资源的温度范围为50℃-150℃^[4]，设想有了中高温热泵技术，则几乎全部的工业余热资源都可以得到有效利用，同时能够满足向相应工业过程提供符合品位要求的热输出的需要。因此，中高温热泵技术有更广阔的应用空间，中高温热泵或高温热泵已经引起了国内外研究人员的重视。日本的 Super Heat Pump Energy Accumulation System 项目^[5]、美国 IEA 热泵中心和 IIR 热泵发展计划^[6]及欧洲的大型热泵研究计划中，中高温热泵都是其中的重点内容。在国内，以清华大学^[7]、天津大学^[4,8,9]和广州能源研究所^[10,11]为代表的几家单位，开展了关于中高温热泵系统的理论和实验研究，并取得了一定的成绩。

1.1.3 环境问题

热泵/空调系统中广泛使用的氯氟烃 CFCs(Chlorofluorocarbons)、氢氯氟烃 HCFCs(Hydrochlorofluorocarbons)等工质在为制冷行业带来巨大经济效益的同时，也对人类的生存环境产生了破坏作用。

1.1.3.1 臭氧层破坏

1974年美国加利福尼亚大学的 Molina 与 Rowland^[12]提出了 CFCs 和 HCFCs 类物质破坏臭氧层的理论。1985年在南极的科学考察与卫星拍摄的照片中发现了南极上空的臭氧空洞，从而证实了臭氧层破坏理论。臭氧存在于离地表面约 9-45km 处的平流层内，能够吸收太阳光中有害的紫外线，对地球上的人类和其他生物的生存、繁衍具有非常重要的作用。据专家预测，臭氧层每减少 1%，紫外线辐射量将增加 2%，皮肤癌发病率将增加 4-6%，白内障眼疾患者将增加 0.3-0.6%，同时造成大量农作物和动物的死亡和灭绝。现以二氯二氟甲烷 CF_2Cl_2 为例，说明 CFCs 受强烈紫外线照射后，破坏臭氧层的反应过程。



可见一个氯原子可破坏数万个臭氧分子，到 1994 年，南极上空的臭氧层破坏面积已经达到 2400 万平方公里，臭氧层的破坏问题受到全世界的关注。

为了保护臭氧层，1987 年联合国环境规划署组织制定了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》，提出了削减使用的时间；1992 年 11 月，在丹麦哥本哈根召开的蒙特利尔议定书（Montreal Protocol）修正会议中一致决定将 CFC 化合物提前于 1996 年 1 月 1 日停止生产，这比起原定的 2000 年提早了四年时间；而 HCFC 类物质的减产时间表如下：

表 1-1 哥本哈根修正案^[13]

时 间	HCFC 产 量
1996 年 1 月 1 日	1989 年 CFC 产量之百分之三（以臭氧层破坏力 衡量）加上 1989 年 HCFC 的总产量（以臭氧层 破坏力衡量）的总和
2004 年 1 月 1 日	1996 年 HCFC 产量的百分之六十五
2010 年 1 月 1 日	1996 年 HCFC 产量的百分之三十五
2015 年 1 月 1 日	1996 年 HCFC 产量的百分之十
2020 年 1 月 1 日	1996 年 HCFC 产量的百分之零点五
2030 年 1 月 1 日	完全停止生产

在过去的 10 年中，中国积极参与了保护臭氧层的各项国际活动。在 1991 年，我国正式加入《蒙特利尔议定书》伦敦修正案；1992 年率先组织制定了《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰的国家方案》，并在 1993 年初得到国务院与多边基金执委会的批准；1994 年又组织制定了《烟草行业消耗臭氧层物质逐步淘汰的补充方案》；2003 年 4 月正式签署了《蒙特利尔议定书》哥本哈根修正案，到 2005 年 1 月 1 日将甲基溴的生产和消费减少 20%，并于 2015 年 1 月 1 日起完全淘汰必要用途之外的甲基溴的生产和消费^[14]。由于我国是消耗 CFCs 和 HCFCs 类物质最多的国家之一，且我国在生产合成工质、制冷设备研发、技术力量资金的投入等诸多方面比起发达国家要差得多，这样的国情现状决定了我国在消耗臭氧层物质的禁用和寻求适宜工质的替代方面任重而道远。

1.1.3.2 温室效应和全球气候变化

弥散在大气中的 CFCs、HCFCs 类物质不仅对臭氧层有破坏作用，而且它能稳定地吸收太阳能，导致大气温度上升，即加剧温室效应，这将使世界平均气温上升，海平面增高，沙漠化加剧。联合国气候变化政府间委员会（IPCC）2001

年提供的评估报告称,在 1750 至 1890 的 140 年和 1890 至 1990 的 100 年间,全球平均表面温度已分别上升了 0.7°C 和 0.8°C 左右。据预测与推算,今后的一百年,全球平均表面温度可能进一步升高 $1.4\text{--}5.8^{\circ}\text{C}$ 。本世纪海平面可能将进一步上升 50 厘米^[15,16]。

为解决这一问题,联合国 1992 年 6 月在里约热内卢召开的环境与发展大会上通过了《气候变化框架公约》,1997 年 12 月在日本东京举行的京都会议上通过了《京都议定书》,规定到 2010 年,所有发达国家排放的二氧化碳等 6 种温室气体的数量,要比 1990 年减少 5.2%。我国于 1998 年 5 月 29 日签署了该议定书,2002 年 9 月 3 日核准《〈联合国气候变化框架公约〉京都议定书》,为防止气候异常采取了切实的行动。制冷、空调界又一次面临新的挑战。

1.2 热泵技术的研究现状

1.2.1. 工质的研究现状

文献[17]将今后热泵技术研究的要点归纳为高效率化、出力高温化和新型工质的开发。高效率化,即提高热泵循环性能系数 COP ,这是热泵技术研究永恒的主题;出力高温化可使具有较高温度 ($50\text{--}150^{\circ}\text{C}$) 的余热资源得以利用,满足工业过程对更高供热温度的需求;而新型适用工质的研究是实现高效率化、出力高温化的前提,是整个技术研究的关键。

不少文献对已商品化和新合成的物质,进行了中高温热泵工质的研究。

在已商品化物质方面, Miyara^[18]以 HCFC22/CFC114 为工质、Liebenberg 等^[19]以 HCFC22/HCFC142b 为工质、Vance Payne W.^[20]等以 HFC32/HC290、HFC32/HFC152a、HC290/HC600a 为工质进行了实验,使热泵出水温度达到 60°C 。Nakatani 等^[21]对以 HCFC22/HFC134a、HCFC22/HFC152a、HCFC22/HCFC142b、HCFC22/HCFC123 为工质、冷凝温度为 70°C 的热泵工况进行了测试。B.Rakhesh 等^[22]对 HFC227 进行了实验研究,测得蒸发温度为 30°C 以上、冷凝温度为 75°C 时,制热 COP 在 3.5-4.5 之间。陈东^[8]1997 年在固定温升为 40°C 、冷凝温度为 $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$ 、过热度为 10°C 左右、过冷度为 5°C 左右的条件下,对 HCFC142b、HFC227ea/HC600(0.25/0.75)、HCFC22/HCFC142b(0.4/0.6)、HCFC124/HCFC141b(0.7/0.3)进行了理论循环分析和热泵性能实验研究。赵力^[9]2001 年以 $40^{\circ}\text{C}/45^{\circ}\text{C}$ 地热尾水为低温热源,利用混合工质 HCFC22/HCFC142b/HCFC21、HCFC22/HCFC21、HCFC22/HCFC152a/HCFC21 进行了实验研究,经鉴定可为建筑面积为 3500 m^2 房间提供 70°C 以上的水,制热 COP 一般在 3.5 以上,热泵

系统的冷凝压力在 1.8MPa 以下, 为以后中高温水源热泵的产业化发展提供了方向。清华大学热能工程系史琳^[7]等对新的中高温环保工质 HTR01 进行了实验研究, 申报了 HCFC 类混合工质专利, 给定高温水源热泵工况的冷凝温度为 90°C。广州能源研究所^[10,11]也对非共沸混合工质 R22/R141b 进行了高温热泵工况下的计算机模拟和实验研究, 在冷水入口温度 40°C, 热水入口温度 70°C, 出口温度 80°C 的前提下, 当 R22 的摩尔组成为 75% 时, 热泵获得 2.57 的最大制热 COP。

对于新合成的物质, 很多文献展开了理论循环性能的研究。已有文献表明, HFC143、HFE134 和 HFC254cb 在分析工况下的理论循环性能系数优于 CFC114^[23,24]; 对 HFC236ea、HFC236fa^[25,26]、HFE143、HFC245ca^[27,28] 的循环特性研究, 基本限于冷凝温度小于 60°C 的制冷空调装置。Sukumar Devotta^[29]等于 1994 年对当时已提出的 30 余种 HFCs 和 HFEs 纯物质进行了理论循环分析, 计算中考虑的冷凝温度变化范围为 80°C-120°C, 对所有物质均假定循环条件为无过冷、无过热、绝热压缩、无压降, 温升取为 40°C; 结果表明, HFC143(可燃) 和 HFE134 的 COP 相对较好。Göktun 等^[30]于 1995 年理论计算提出了 HCFC123、HCFC235ca、HCFC244ca、HFC152、HFC245ca 和 HFE245、HFE245cb、HFE245fa 等中高温热泵工质, 用于蒸发温度 90°C、冷凝温度 150°C 的热泵工况。

在热物性方面, Defibaugh 等^[31]采用振动管密度计在 245-370 K 的温度范围测量了 HFC143、HFC227ea、HFC245cb、HFC245fa、HFE125、HFE245 的过冷液和饱和液的 PVT 参数; Widiatmo 等^[32]用电磁密度计结合状态观察测量了 HFE143m/HFC134a 和 HFE143m/HFC125 的泡点压力, 以及饱和液与过冷液的密度, 泡点压力的测量误差较大, 约为 $\pm 12\text{kPa}$ 。Tomohiro Sotani 等^[33]用定容法测得 HFC245fa 在 313-343K 温度范围内的过热蒸汽、饱和蒸汽的 PVT 参数, 压力的误差约为 $\pm 3\text{kPa}$; 在高压 burette 装置内测量 HFC245fa 在 298-343K 温度范围内、压力至 200MPa 的压缩液态比容, 误差为 $\pm 0.09\%$ 。Giovanni Di Nicola 等^[34]采用定容积法测量了 HFC236fa 在 248-360K 温度范围内、34-1472kPa 压力范围内的饱和压力, 以及 314-364K、405-998kPa 范围内的过热蒸汽 PVT 参数, 压力的误差约为 $\pm 0.5\text{kPa}$ 。Laesecke Arno^[35]在一个毛细粘度计中测量了 HFC236fa 和 HFC236ca 在 $0.6 < T/T_c < 0.9$ 的范围内的饱和液态粘度, 误差约为 $\pm 0.3\%$, 并在此基础上得出相关的拟合公式。Perkins R. 等^[36]采用瞬态热线法测得 HFC143、HFC227ea、HFC236ea、HFC236fa、HFC245ca、RC318 等物质在 280-340K 温度范围内的气相导热系数, 误差约为 $\pm 2\%$ 。

上述已有研究, 在中高温热泵工质的研究方面做出了积极的探索, 取得了一定的成果。但总的说来, 在出力高温化技术方面, 已有研究涉及的冷凝温度还不算高; 在应对环境冲击方面, ODP 为零的新物质与混合物质的相关研究文献数

量还不多；循环性能方面的研究成果尚不足以给出适用物质或可靠的物质评价结论；作为循环性能研究基础的热力学性质数据，对于多数新物质及其混合物还几乎近于空白。

中高温热泵工质的研究尚有待展开。

1.2.2. 循环系统的研究现状

热泵系统包括控制系统和制热系统两部分，控制系统是手段，而制热系统是基础，要想达到预定目标，必须有一个合理匹配的制热系统。近年来，系统部件的优化研究极为活跃，也很见成效。

首先是对压缩机性能的改善：压缩机由最初变容性能差的往复式、滚动单转子式发展到变容性能较好的滚动双转子式以及涡旋式。变频压缩机是根据负荷大小自动改变压缩机转速与之匹配，使制冷剂流量变化，从而改变机组冷/热量，实现能量调节，节能效果明显。东芝公司推出的变频能量调节空调机 RAV-46HN（制冷量 10.5kW），相比于原机型节能达 20%。其后又研制出制冷量 3.66kW 的小型家用空调器，节能高达 40%^[37]。

其次是节流装置的改善：由早期调节能力差的毛细管、热力膨胀阀发展到电子膨胀阀，可以有效控制吸气过热度，改善蒸发器的换热效率和系统性能。日本 H.Itoh^[38]把步进电机驱动的电子膨胀阀用于变频控制的热泵型房间空调器中，控制向蒸发器供液，并可实现“化霜不停机”；M.Mitsui^[39]提出在汽车空调中采用电磁型电子膨胀阀，可以对制冷剂流量的突变做出迅速反应，从而节约了压缩机能耗；丹麦的 S.E.Thuesen et al^[40]指出电子膨胀阀改善了流量特性，使冷凝压力可以降低而不会使系统发生振荡；同时仿真计算表明压缩机的能量消耗因此减少约 10%—30%。通常对于流量特性的研究是采用试验方法来获得压力—流量特性和流量—开度特性，膨胀阀前后压差、压比、阀出口干度等因素对其流量系数和流量值都有一定影响^[41]，这方面的工作有待展开。

第三是采用肋化技术、表面处理技术等加强蒸发器和冷凝器中的传热，从而降低换热温差，提高制热效率；同时还要进行换热面积与工质间的优化。Cecilia Gabrielli 等人研究了用 R407C 代替 R22 时管壳式干式蒸发器与吸气热交换器之间传热面积优化问题^[42]，指出了蒸发器中 R407C 温度滑移与传热面积优化分配有关。应把一些换热面积从蒸发器移至吸气热交换器，这样可使系统 COP 提高 3.4%。他们还研究了使用 R407C 时干式蒸发器在给定面积或造价条件下管子数目的优化^[43]，结果表明，可以允许 R407C 压降稍大些，管子数目可适当减少。然而，如仍采用 R22 的优化管子数，则 R407C 的系统性能降低 0.5% 以内。

量还不多；循环性能方面的研究成果尚不足以给出适用物质或可靠的物质评价结论；作为循环性能研究基础的热力学性质数据，对于多数新物质及其混合物还几乎近于空白。

中高温热泵工质的研究尚有待展开。

1.2.2. 循环系统的研究现状

热泵系统包括控制系统和制热系统两部分，控制系统是手段，而制热系统是基础，要想达到预定目标，必须有一个合理匹配的制热系统。近年来，系统部件的优化研究极为活跃，也很见成效。

首先是对压缩机性能的改善：压缩机由最初变容性能差的往复式、滚动单转子式发展到变容性能较好的滚动双转子式以及涡旋式。变频压缩机是根据负荷大小自动改变压缩机转速与之匹配，使制冷剂流量变化，从而改变机组冷/热量，实现能量调节，节能效果明显。东芝公司推出的变频能量调节空调机 RAV-46HN（制冷量 10.5kW），相比于原机型节能达 20%。其后又研制出制冷量 3.66kW 的小型家用空调器，节能高达 40%^[37]。

其次是节流装置的改善：由早期调节能力差的毛细管、热力膨胀阀发展到电子膨胀阀，可以有效控制吸气过热度，改善蒸发器的换热效率和系统性能。日本 H.Itoh^[38]把步进电机驱动的电子膨胀阀用于变频控制的热泵型房间空调器中，控制向蒸发器供液，并可实现“化霜不停机”；M.Mitsui^[39]提出在汽车空调中采用电磁型电子膨胀阀，可以对制冷剂流量的突变做出迅速反应，从而节约了压缩机能耗；丹麦的 S.E.Thuesen et al^[40]指出电子膨胀阀改善了流量特性，使冷凝压力可以降低而不会使系统发生振荡；同时仿真计算表明压缩机的能量消耗因此减少约 10%—30%。通常对于流量特性的研究是采用试验方法来获得压力—流量特性和流量—开度特性，膨胀阀前后压差、压比、阀出口干度等因素对其流量系数和流量值都有一定影响^[41]，这方面的工作有待展开。

第三是采用肋化技术、表面处理技术等加强蒸发器和冷凝器中的传热，从而降低换热温差，提高制热效率；同时还要进行换热面积与工质间的优化。Cecilia Gabrielli 等人研究了用 R407C 代替 R22 时管壳式干式蒸发器与吸气热交换器之间传热面积优化问题^[42]，指出了蒸发器中 R407C 温度滑移与传热面积优化分配有关。应把一些换热面积从蒸发器移至吸气热交换器，这样可使系统 COP 提高 3.4%。他们还研究了使用 R407C 时干式蒸发器在给定面积或造价条件下管子数目的优化^[43]，结果表明，可以允许 R407C 压降稍大些，管子数目可适当减少。然而，如仍采用 R22 的优化管子数，则 R407C 的系统性能降低 0.5% 以内。然而，如仍采用 R22 的优化管子数，则 R407C 的系统性能降低 0.5% 以内。

1.3. 本文的主要内容

由上述分析可以看到, 热泵技术趋于高温化, 并着重于环境友好的新型工质的应用。立足于当前热泵系统的硬件条件, 一般采用 HCFC22 的空调硬件系统, 以及前述对中高温热泵出力高温化温度范围的认识, 本文将着眼于 ODP 为零的新型物质, 在 90-110°C 的冷凝温度范围、循环温升 (蒸发温度与冷凝温度之差) 40°C 的工况下, 以热力学理论计算、分析为基础并结合实验研究, 最终开发出新的适用于中高温热泵系统的循环工质。具体工作如下:

(1)中高温热泵工质的理论循环分析

收集 HFCs、HFEs 和 HCs 三类 ODP 为零的物质的基本物性参数, 为后继理论与实验等工作服务;

从基本物性参数的角度, 探讨工质的热物性参数对循环性能的影响;

采用立方型状态方程及其混合规则, 进行热力学性质与理论循环性能的分析 and 比较; 筛选出具有作为中高温热泵工质潜力的物质, 作为下一步循环性能实验研究的工质。

(2)中高温热泵工质的实验研究

循环性能实验研究可对工质做出更为全面、也更具说服力的评价。

文献[44]已经探索了本单位已有的小型热泵/空调循环性能实验台对中高温热泵实验工况的适应性。本文将立足于该循环性能实验台, 对理论筛选出的工质, 在中高温热泵工况下进行对比循环性能实验测量和评价, 考察变工况下理论筛选出的工质的实际循环性能如何。

(3)中高温热泵工质的应用性能分析

对实验工质组分变化对循环性能的影响、可燃性、溶油性、环境特性等方面的实用性能进行分析; 借鉴已有实验结果和混合规则, 分析实验工质的输运性质; 并在理论上讨论不同工质的电子膨胀阀的变工况性能, 为该工质的应用提供理论基础。

第二章 中高温热泵工质的理论循环分析

理论循环分析是主要根据工质的热力学性质评价其循环性能的一种稳态简化方法。它忽略了具体设备情况以及工质在传热、流动阻力和溶油特性等方面的差异,并对所有工质采取相同的内循环参数以及压缩机效率。考虑到优良的热力学性能是循环工质的必备条件,以理论循环分析进行工质筛选还是适宜的,但理论分析所得到的结论需要在实验中进一步得到验证,综合考察实际循环性能。

通过变化组分可形成不同的混合物,这不仅大大增加了可选择的物系,而且可通过组元间的优势互补获得满意的循环性能。混合物分为共沸混合物、近共沸混合物和非共沸混合物三种,其中绝大多数混合物属于非共沸混合物。采用适宜的非共沸混合工质,利用其相变过程中的温度滑移与载热流体的温度变化相匹配,可有效地降低换热器中的温差传热不可逆损失、提高可用能效率^[45-48]。所以本文把研究重点放在非共沸混合物上,希望通过理论循环分析得到一组具有用作中高温热泵工质潜力的物质。

2.1 非共沸混合工质的循环特点

非共沸混合工质具有潜在的改善系统性能、拓展制冷/供热范围的优势,主要包括:

(1) 能够实现纯质间的优势互补:在一定的应用温度范围内,一般来说临界温度较低的工质,其单位质量潜热较小,液体热容较大,应用于系统时饱和压力较高,使排气压力增大,造成系统 COP 减小;如果临界温度较高,其吸气压力较低,吸气密度也较小,单位制热量减小。因此可以组合不同临界温度的纯质,使之在低温工况时具有较高的容积制热量,在高温工况时有较高的 COP 和较低的冷凝压力,从而实现纯质间的优势互补。

(2) 可以通过混合物组元的组分变化实现变容量调节:纯质系统的容量调节一般通过改变压缩机的输气量或者转速来实现;当系统采用混合工质后,由于混合物组元的组分变化会引起吸气密度、蒸发压力等的改变,即可实现特定系统的冷/热量调节,适应工况变化的要求。

(3) 具有潜在的节能可能性:多数工业热泵系统的冷热源均以显热流体(如水、空气等)为载热流体,换热过程中的温度变化为 $5-10^{\circ}\text{C}$ 。采用适宜的非共沸混合工质,利用其相变过程中的温度滑移与载热流体的温度变化相匹配,可有效降低换热器中的温差传热不可逆损失、提高可用能效率。

图 2-1 给出的是纯质和非共沸混合工质的热泵循环过程的 $T-s$ 图,其中阴影

面积表示循环工质与载热流体之间换热的不可逆性。由图可以明显地看出,对于纯质的循环,即使无限的传热面积也不能消除换热不可逆性。而对于非共沸混合物的循环,增加传热面积会减小传热不可逆性;若换热器面积趋于无限大,在理论上可选择一种混合物,使其蒸发器和冷凝器内部的相变温度滑移分别与热源和热汇的温度变化相匹配,换热不可逆损失最小。因此,合理选择非共沸混合工质,将减小换热器中的不可逆损失、提高系统的 COP 。

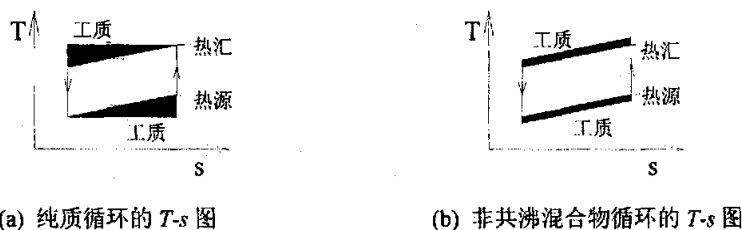


图 2-1 热泵循环的 T - s 简图

2.2 工质的热物理性质对工质循环性能的影响

在特定的硬件技术及匹配度水平上,工质的热物理性质决定着其循环性能。工质的热物理性质有热力学性质和输运性质两大类,基本的热物性参数有标准沸点(T_b)、临界温度(T_c)、摩尔热容(c_p 、 c_v)、汽化潜热(r)、动力粘度(μ)、导热系数(λ)等。

2.2.1 T_b 、 T_c 对循环性能的影响

首先, T_b 和 T_c 决定着工质的压力水平。在指定蒸发温度 T_{evap} 、冷凝温度 T_{cond} 的循环中, T_b 和 T_c 较低的工质,其蒸发压力和冷凝压力更高。

其次, T_b 和 T_c 决定着循环的单位质量制热量 q_h 、单位容积制热量 q_v 和性能系数 COP 。

如所周知,工质的 q_h 与其在 T_{cond} 下的汽化潜热 r 是直接相关的,一般而言 r 越大则 q_h 越大。而 r 与对比态温度 T_r (T/T_c) 的关系, Pitzer 等给出了如下关联式^[49]:

$$r = RT_c (7.08 \times (1 - T_r)^{0.354} + 10.95 \times \omega (1 - T_r)^{0.456}) \quad (2-1)$$

由式可见,在指定的 T_{cond} 下,对于某种工质(ω 一定), T_c 越高, $T_{r,cond}$ (T_{cond}/T_c) 就越小, r 也就越大。那么,在指定的 T_{cond} 下 T_c 较高的工质,或同一工质在较低的 T_{cond} 下,将因 $T_{r,cond}$ 较小而具有相对较大的 r ,即相对较大的 q_h 。

由图 2-2 所示工质的 T - s 图,可得出同样的结论。各种工质的 T - s 图具有相似性,其差异仅是饱和和液线和饱和和汽线的斜率有所不同。由图可见, T_r 越高,汽

化潜热越小。

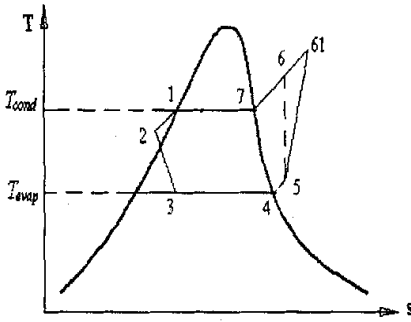


图 2-2 循环工质的 T - s 图

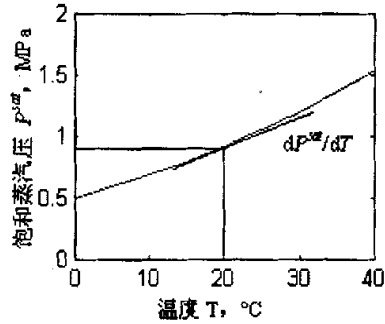


图 2-3 T - P^{sat} 曲线

工质处于汽液平衡时，遵守 Clapeyron - Clausius 方程：

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{h' - h''}{T(v' - v'')} \quad (2-2)$$

式中 P^{sat} 为温度 T 下的饱和蒸汽压， $\frac{dP^{sat}}{dT}$ 为饱和蒸汽压曲线的斜率； h 为摩尔焓， v 为摩尔容积，上标 $'$ 、 $''$ 分别表示平衡汽相和液相。

将上式用于热泵循环的蒸发温度 T_{evap} 下，由于 v'' 一般很小，相对于 v' 可以忽略；进一步，忽略 h'' 与蒸发器进口处工质焓值的差别、忽略压缩机的吸气过热度，则上式右端的分子项可近似看作单位质量制冷量 q_0 。因此式(2-2)可改写为

$$\frac{dP^{sat}}{dT} \approx \frac{q_0}{T_{evap} v'} = \frac{q_v}{T_{evap}} \quad (2-3)$$

由上式可见，工质的 q_v 与蒸汽压曲线的斜率密切相关。虽然各种不同工质的 P^{sat} - T 曲线高低位置和斜率各不相同，但曲线形状具有相似性。对于不同的工质，在特定的 T_{evap} 下， T_b 和 T_c 较低的工质， P^{sat} 更高、 dP^{sat}/dT 也更大，因而其 q_v 也越大；对于特定的工质，由图 2-3 可见， T_{evap} 越接近临界温度（即 $T_{r, evap}$ 越大）， dP^{sat}/dT 就越大，即 q_v 越大。在制热量相同的情况下， q_v 大意味着可以减小压缩机的输气量，即可减小压缩机的结构尺寸。

COP 方面，在特定冷凝温度 T_{cond} 下， $T_{r, cond}$ 随工质 T_b 、 T_c 降低而产生的增大、或特定工质的 $T_{r, cond}$ 随 T_{cond} 升高而产生的增大，在增大 dP^{sat}/dT 、 q_v 的同时，如前所述，还意味着 q_h 的减小；在指定的循环温升（冷凝温度与蒸发温度之差）下，冷凝压力与蒸发压力之差也将增大，这通常意味着压缩功耗的增加。因此，特定 T_{cond} 下 T_b 、 T_c 低的工质、以及同一工质在 T_{cond} 较高（循环温升一定）的循环中， COP 较低。

COP 和 q_v 是两个重要的循环性能指标，前者表征着循环能效，后者决定着在替代中能否以现有机组满足用户的冷量需求。因此在组成高效节能的非共沸混

合工质时，有必要选择较高临界温度和较低标准沸点的组元。

2.2.2 定容热容对循环性能的影响

从熵的定义式及热力学原理可以导出下式：

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (2-4)$$

在饱和线上，独立的变量参数为 1，现取为 T ，将等式两边分别除以 dT 后，再取倒数，可得到如下关于饱和线斜率与热力学参数的关系式：

$$\left(\frac{dT}{ds} \right)_{sat} = \left[\frac{c_v}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{dv}{dT} \right)_{sat} \right]^{-1} \quad (2-5)$$

对于饱和液体来说， $(\partial P / \partial T)_v > 0$ ， $(dv/dT)_{sat} > 0$ ，饱和液线的斜率 $(dT/ds)_{sat} > 0$ 。若液态 c_v 小，饱和液线的斜率小，节流过程损失的膨胀功减小，不可逆损失减小。

而饱和蒸汽的 $(\partial P / \partial T)_v > 0$ ， $(dv/dT)_{sat} < 0$ ， c_v 的大小将对饱和汽线的斜率 $(dT/ds)_{sat}$ 的正负有显著影响。若饱和气相 c_v 太大，会使饱和气相斜率 $(dT/ds)_{sat} > 0$ ，引起湿压缩，这对于大多数压缩机是不允许的；若饱和气相 c_v 太小，则会使绝热指数 k ($k = c_p/c_v = 1 + R/c_v$) 过高，从而使压缩机的排气温度过高，这既不利于冷凝过程，也会降低压缩机运行的安全性和使用寿命。

2.2.3 动力粘度和导热系数对循环性能与系统的影响

动力粘度和导热系数是两个重要的输运性质参数，工质的动力粘度越小，流动阻力与摩擦损失越小；而导热系数越大，工质的传热效果越好，可以提高系统的能效比。

综上所述，从基本物性的角度看，作为热泵/空调的循环工质应具有较低的标准沸点、较高的临界温度、较小的饱和液态定容热容、适中的饱和蒸汽和气相定容热容、较大的导热系数和较小的动力粘度。

2.3 理论循环分析的研究对象、计算工具及工况

2.3.1 工质的筛选原则

对于中高温热泵工质的要求，包括以下几方面：

(1) 热力学性质：在工作温度范围内有合适的压力，即希望蒸发压力不低于大气压力，冷凝压力在系统可承受的压力水平范围之内（工程上一般要求在 25bar

以下), 特别要满足热泵冷凝温度 T_{cond} 达到 100°C 甚至 160°C 以上工况的要求; 压缩比不宜过大, 以免压缩机的排气温度过高或使往复式压缩机的输气系数过低; 较小的密度, 减少系统的工质充灌量; 尽可能大的单位制冷量 q_0 和单位容积制冷量 q_v ; 较小的压缩机比功和单位容积压缩功; 尽可能低的压缩机排气温度, 以免润滑条件恶化(粘性下降、结焦)或工质本身在高温下分解。

(2) 迁移性质: 粘度小, 减小工质在系统中的流动摩擦阻力; 导热系数大, 强化传热, 减小传热面积。

(3) 物理化学性质: 无毒、不可燃、不爆炸, 使用安全; 化学稳定性和热稳定性好, 不变质、不与润滑油反应, 不腐蚀机构部件, 高温下不分解; 不破坏大气臭氧层, 温室效应低。

(4) 其它: 原料来源充足, 制造工艺简单, 价格便宜。

2.3.2 研究对象

考虑到上述要求, 本文以臭氧破坏势 (Ozone Depletion Potential, ODP) 为零的 HFCs、HCs、HFEs 类物质为研究对象, 并以 CFC114 为参照工质。表 2-1 给出其中部分工质的基本物性参数。

表 2-1 几种纯质的物性参数^[49]

	CFC114	HC600	HC600a	HFC 134a	HFC 143	HFC 152a	HFC 236fa	HFC 245fa	HFE 134
分子式	CClF ₂ - CClF ₂	CH ₃ - (CH ₂) ₂ - CH ₃	CH- (CH ₃) ₂ - CH ₃	CH ₂ F- CF ₃	CH ₂ F- CHF ₂	CH ₃ - CHF ₂	CF ₃ -CH ₂ - -CF ₃	CHF ₂ - CF ₂ -CF ₃	CHF ₂ -O -CHF ₂
Mol. Wt	170.92	58.12	58.12	102.03	84.04	66.05	152.04	134.05	118.00
$T_b, ^{\circ}\text{C}$	3.59	-0.54	-11.61	-26.07	3.70	-24.02	-1.44	14.90	4.54
$T_c, ^{\circ}\text{C}$	145.68	152.01	134.70	101.06	156.65	113.26	124.92	154.05	153.40
P_c, MPa	3.257	3.796	3.640	4.059	5.241	4.517	3.200	3.640	3.751
$\rho_c, \text{kg/m}^3$	580.0	227.8	224.2	511.9	469.0	368.0	551.3	517.0	728.4
$r^*, \text{kJ/kg}$	130.0	366.4	335.2	182.2	277.45	285.3	148.8	193.8	192.64
饱和液*									
$c_v, \text{kJ/kg.k}$	0.6955	1.718	1.698	0.905	1.040	1.130	0.8890	0.9550	0.7872
$\rho, \text{kg/m}^3$	1470	578.4	556.9	1225	968.2	912.0	1376	1352	1205
$\mu, \mu\text{Pa.s}$	394.6	166.9	159.5	210.7	180.3	171.8	270.3	431.5	205.6
$\lambda, \text{W/m.K}$	0.06203	0.1089	0.09777	0.08328	0.09582	0.1002	0.06619	0.08256	0.08452
饱和汽*									
$c_v, \text{kJ/kg.k}$	0.6429	1.569	1.557	0.8210	0.8020	0.9714	0.7849	0.8296	0.6231
$\rho, \text{kg/m}^3$	13.59	5.326	7.897	27.78	6.415	15.91	15.58	7.157	9.077
$\mu, \mu\text{Pa.s}$	10.63	7.467	7.576	11.58	8.153	10.11	10.74	10.16	9.125
$\lambda, \text{W/m.K}$	0.00999	0.01584	0.01590	0.01333	0.01368	0.01424	0.01198	0.01208	0.01342

其中: *为 20°C 的饱和状态参数

2.3.3 计算工具

循环性能分析是工质评价的依据,而循环性能分析计算是以工质热力学性质计算为基础的。工质热力学性质计算的方法,主要是基于状态方程及其混合规则和理想气体定压比热方程的余函数法^[50]。

(1) PT 状态方程

状态方程的选取,主要基于通用性和精度两方面的考虑。本文选择了通用立方型状态方程—PT 方程及其混合规则作为计算工具。

PT 方程是由 Navin C. Patel 和 Aryn S. Teja^[51]提出的一个三参数立方型状态方程,可应用于极性流体,比如水、氨、乙醇等等。其具体形式如下:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+c(v-b)} \quad (2-6)$$

式中参数由下列各式确定:

$$a[T] = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha[T_R] \quad (2-7)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-8)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (2-9)$$

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1-2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c \quad (2-10)$$

$$\Omega_b^3 + (2-3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad (2-11)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c \quad (2-12)$$

$$\alpha = \left[1 + F \left(1 - T_R^{1/2} \right) \right]^2 \quad (2-13)$$

PT 方程是在 RKS 方程、PR 方程以及 SW 方程基础上的改进,并包含了 RKS 和 PR 两个工程计算中广泛应用的方程:取 $c=b$, 式(2-6)方程就简化为 PR 方程;取 $c=0$, 式(2-6)则简化为 RKS 方程。从计算精度方面看, PT 方程除临界参数外又增加了虚拟压缩因子 ζ_c 和斜率参数 F 两个变量,可以更加准确的计算饱和液体的密度,从而提高了相平衡计算的精度。文献[52]对 PT 状态方程计算流体的热力学性质的精度问题进行了探讨,验证了 PT 方程对于目前大部分工质,包括 CFCs、HCFCs、HCs 等的热力学性质计算都有良好的计算精度,能够用于比较不同工质间的循环性能的优劣;并利用已有的物性数据求解了常用制冷剂用于 PT 状态方程的虚拟压缩因子 ζ_c 和斜率参数 F 。

(2) 混合规则

对于混合工质计算,与 PT 方程相应的混合规则为:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2-14)$$

$$a_{ij} = k_{ij} (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (2-15)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (2-16)$$

$$c_m = \sum_i x_i c_i \quad (2-17)$$

其中 k_{ij} 是二元交互作用系数, 需要从实验数据中求解得到。在计算时, 只需用混合物的常数 a_m , b_m , c_m 代替 PT 状态方程中的 a , b , c 即可。对缺乏 $PVTx$ 实验数据的混合工质, k_{ij} 取为 1, 文献[53]表明将 k_{ij} 取为 1 对于比较不同混合工质的循环性能优劣影响不大。

(3) 与 PT 状态方程相应的导出性质关系式

PT 状态方程中的导出性质余焓 $\Delta h'$ 和余熵 $\Delta s'$ 的表达式如下:

$$\Delta h'(T, P) = h^0(T, P) - h(T, P) = RT - Pv + \left(T \frac{\partial a}{\partial T} - a \right) \frac{1}{2N} \ln \frac{Z+M}{Z+Q} \quad (2-18)$$

$$\Delta s'(T, P) = s^0(T, P) - s(T, P) = R \ln \frac{1}{Z-B} + \frac{\partial a}{\partial T} \left[\frac{1}{2N} \ln \left(\frac{Z+M}{Z+Q} \right) \right] \quad (2-19)$$

$$\frac{\partial a}{\partial T} = -\Omega_a (R^2 T_c^2 / P_c) F \left[1 + F \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right] \frac{1}{\sqrt{T_c T}} \quad (2-20)$$

$$M = \left(\frac{b+c}{2} - N \right) \frac{P}{RT} \quad (2-21)$$

$$N = \left[bc + \left(\frac{b+c}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2-22)$$

$$Q = \left(\frac{b+c}{2} + N \right) \frac{P}{RT} \quad (2-23)$$

其中, $\Delta h'$ 、 $\Delta s'$ —余焓、余熵, h^0 、 s^0 —理想气体(对于纯质)或理想气体混合物(对于混合工质)的焓、熵, h 、 s —实际流体的焓、熵值; Z —压缩因子, R —气体常数。

(4) 理想气体比热

一般理想气体比热 c_p^ig 公式表示成下面的形式:

$$c_p^ig = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3 \quad (2-24)$$

本文工质的基本物性数据来自文献[54-56], 对于缺乏理想气体比热数据的纯质, 采用文献[49]的方法进行了推算。该推算方法即基团贡献法的核心是两个基本假设^[49]: (1)基团是构成物质的基本单元, 且同种基团在不同物质中对某一物性有不变的贡献值; (2)物质的某一物性为其构成基团的贡献之和。理想气体比热的推算公式如下:

$$c_p^0 = \left(\sum_j n_j \Delta a - 37.93 \right) + \left(\sum_j n_j \Delta b + 0.210 \right) T + \left(\sum_j n_j \Delta c - 3.91 \times 10^{-4} \right) T^2 + \left(\sum_j n_j \Delta d + 2.06 \times 10^{-7} \right) T^3 \quad (2-25)$$

式中, n_j 为工质分子中含有基团 j 的个数, Δa 、 Δb 、 Δc 、 Δd 为基团 j 对应的四个贡献值^[49], c_p^0 的单位为 $J/(\text{mol}\cdot\text{K})$, T 的单位为 K 。该推算方法的误差在 2% 左右^[49]。

2.3.4 计算工况

2.3.4.1 过程指定

蒸汽压缩式热泵循环中的热力过程包括蒸发与过热、压缩、冷凝与过冷、节流膨胀等基本过程, 在 T - s 图上的表示如图 2-4 所示。

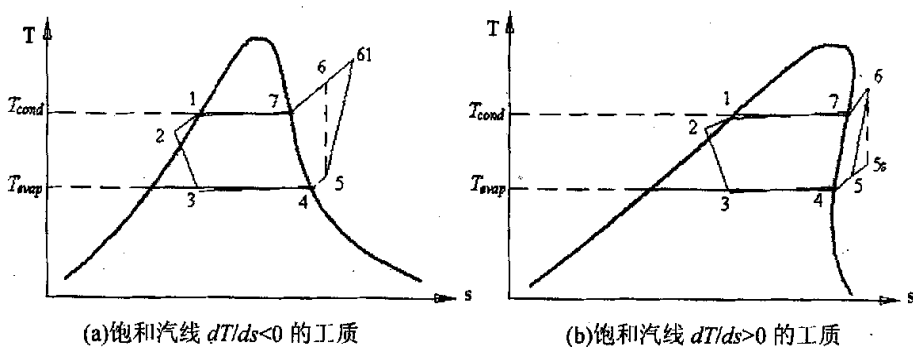


图 2-4 混合物的理论循环图

本文计算中对四个基本过程采用如下约定:

工质的冷凝、蒸发过程为定压过程, 不考虑压降的影响; 平均冷凝温度 T_{cond} 为冷凝压力下的泡、露点温度平均值, 平均蒸发温度 T_{evap} 为蒸发器进口温度与蒸发压力下露点温度的平均值;

节流前后焓不变;

压缩过程为等熵过程, 假定综合压缩效率取为 0.80。

2.3.4.2 过热度、过冷度的指定

允许有一定的过热度, 以避免出现湿压缩, 保证压缩机的安全、有效运行。饱和汽线特征不同的工质, 需要指定不同的过热度, 如图 2-4 所示。对于饱和汽线 $dT/ds < 0$ 的工质, 如图 2-4(a), 只要在蒸发器出口处为露点状态, 在等熵压缩过程中就不会出现湿压缩; 所以, 原则上无需为这类工质指定过热度。但由于实

际应用中很难控制工质在蒸发器出口处的过热度刚好为零,在计算中为更好地贴近实际,对这类工质的过热度均定为 5°C 。对于饱和汽线上 $dT/ds>0$ 的工质,当以饱和汽状态进入压缩机进行等熵压缩时,就会出现通常应避免的湿压缩现象。因此,必须为这类工质指定吸气过热度。最小的过热度,对应于使工质在压缩机出口的状态为冷凝压力下的露点状态(图2-4(b)中的7点)。考虑到实际循环中难以保证压缩机排气的状态刚好处于露点状态,这里对这类工质统一取排气过热度为 5°C ,并由此反推出各工质在蒸发器出口处的过热度。

冷凝器出口处允许一定的过冷度,一方面是考虑到实际循环中很难控制工质在冷凝器出口处的状态刚好为泡点;另一方面,可以增大工质在冷凝器侧的放热量、减小膨胀阀的不可逆损失,故在计算中各工质的过冷度均定为 5°C 。

2.3.4.3 冷凝温度区间的指定

立足于当前热泵系统的硬件条件,一般采用 HCFC22 的空调硬件系统,以及前述对中高温热泵出力高温化温度范围的认识,本文在冷凝温度为 $90\text{--}110^{\circ}\text{C}$ 的区间内进行详细的理论循环计算,循环温升(工质的冷凝温度与蒸发温度之差)取为 40°C ^[44]。

计算中的典型工况设定为冷凝温度 100°C 、蒸发温度 60°C 、过热度和过冷度均为 5°C 。

2.4 中高温热泵工质的理论循环分析

考虑到大规模地改造现有的空调/热泵设备的费用较大,而当前中高温热泵系统的硬件条件多数是由 HCFC22 空调硬件系统直接转化或改造而来的,因此在进行热泵系统的工质筛选时,期望新工质的热工特性尽可能与已有的工质接近,以便与原有系统设备兼容,直接充灌使用。

2.4.1 常温热泵工质的理论循环性能

采用 PT 方程作为计算工具,在蒸发温度 $T_{\text{evap}}=7.2^{\circ}\text{C}$,冷凝温度 $T_{\text{cond}}=54.4^{\circ}\text{C}$,过冷度 $T_{\text{sub}}=8.3^{\circ}\text{C}$,吸气过热度 $T_{\text{sup}}=11.1^{\circ}\text{C}$ 的常温水源热泵工况下对不同组成的物质进行了大量的计算,最终得到两种直接应用于 HCFC22 热泵系统的工质。它们的理论循环性能如表 2-2 所示,并与 HCFC22、R407C、R410A 的理论循环性能相比较。表中各变量分别为: P_{evap} —蒸发压力,MPa; P_{cond} —冷凝压力,MPa; π —压比; T_{dis} —压机排气温度, $^{\circ}\text{C}$; q_h —单位质量制热量,kJ/kg; q_v —单位容积

制热量, kJ/m^3 ; COP —性能系数。由于非共沸混合工质存在相变温度滑移, 计算中蒸发温度取为蒸发压力下蒸发器入口温度与露点温度的平均值, 冷凝温度取为冷凝压力下泡、露点温度的平均值。表中 $\Delta t_{\text{glide, evap}}$ —蒸发器中工质的相变温度滑移, 为工质在蒸发压力下的露点温度与蒸发器进口处温度之差, $^{\circ}\text{C}$; $\Delta t_{\text{glide, cond}}$ —冷凝器中工质的相变温度滑移, 为冷凝压力下的露点温度与泡点温度之差, $^{\circ}\text{C}$ 。

表 2-2 几种混合物在水源空调热泵工况下的循环性能

工质	P_{evap}	$\Delta t_{\text{glide, evap}}$	P_{cond}	$\Delta t_{\text{glide, cond}}$	π	T_{dis}	q_h	q_v	COP
HCFC22	0.6248	/	2.1576	/	3.45	96.7	186.7	4627.8	4.52
R407C	0.6235	4.40	2.3169	4.34	3.72	88.5	184.8	4544.1	4.33
R410A	0.9923	0.08	3.3586	0.14	3.38	95.1	180.2	6244.6	3.97
M1	0.6233	4.66	2.3165	4.65	3.72	95.6	225.2	4723.4	4.42
M2	0.6188	4.38	2.2915	4.48	3.70	101.1	208.2	4761.4	4.44

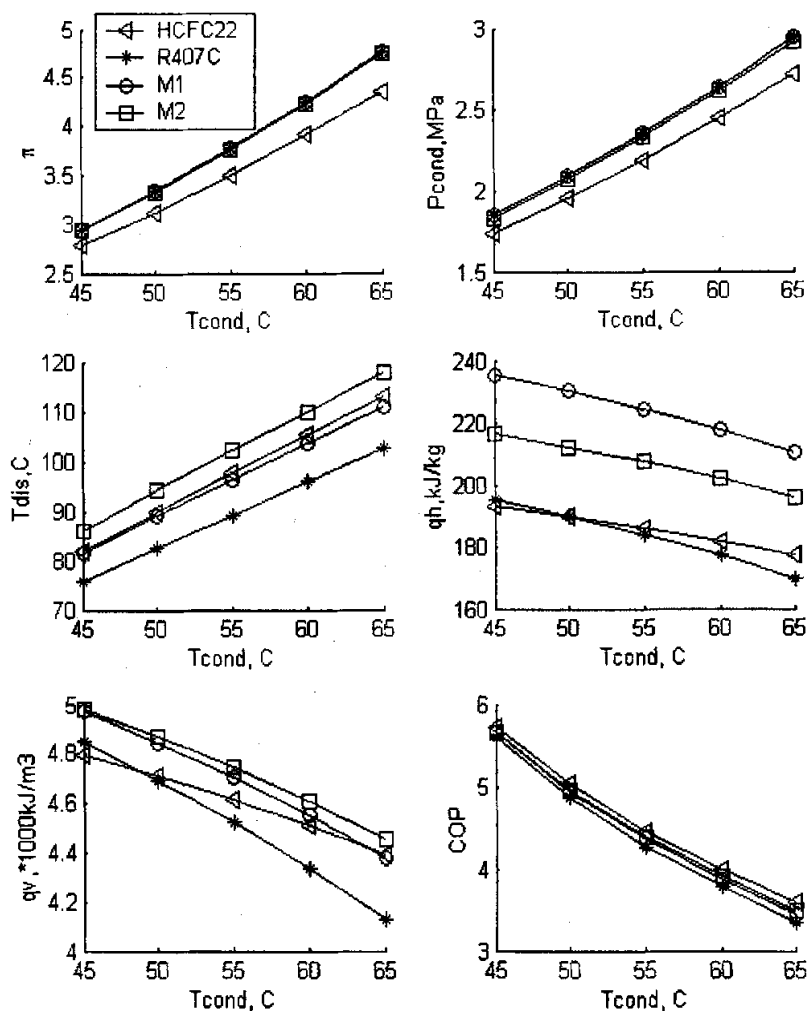
由表 2-2, 混合工质 M1 和 M2 的压力水平与 HCFC22 相近, 压比较 HCFC22 高, 不利于压缩机的运行, 但与 R407C 的循环压比相近, 说明现有系统中的压缩机可以承受; M1 的压缩机排气温度较 HCFC22 低 1.1°C , M2 的压缩机排气温度较 HCFC22 高 4.3°C ; q_h 分别较 HCFC22 大 20.6% 和 11.5%, q_v 分别较 HCFC22 高 2.1% 和 2.9%; COP 均较 HCFC22 低, 分别为 HCFC22 的 97.8% 和 98.2%。与 HCFC22 的现有主要替代物 R407C 相比, 只是两种混合物的排气温度高于 R407C, 但只略高于 HCFC22 的循环排气温度, 其它性能指标均优于 R407C。由此可见, 非共沸混合工质 M1 和 M2 的循环性能较好, 具有直接应用于 HCFC22 系统的潜力。

图 2-5 给出了冷凝温度 T_{cond} 变化时混合工质的 π 、 P_{cond} 、 T_{dis} 、 q_h 、 q_v 及 COP 相应的变化情况。由图 2-5 可以看出, 混合工质和 HCFC22、R407C 的各性能参数随冷凝温度 T_{cond} 的变化关系是趋于一致的, 即变工况工作时各工质仍有较好的循环性能。

表 2-3 给出的是这两种工质用于理论标准空调工况 (蒸发温度 $T_{\text{evap}}=7.2^{\circ}\text{C}$, 冷凝温度 $T_{\text{cond}}=54.4^{\circ}\text{C}$, 过冷度 $T_{\text{sub}}=8.3^{\circ}\text{C}$, 吸气过热度 $T_{\text{sup}}=27.8^{\circ}\text{C}$) 下的循环性能, 其中的变量同表 2-2 中, q_0 —单位质量制冷量, kJ/kg 。

表 2-3 几种混合物在空调工况下的循环性能

工质	P_{evap}	$\Delta t_{\text{glide, evap}}$	P_{cond}	$\Delta t_{\text{glide, cond}}$	π	T_{dis}	q_0	q_v	COP
HCFC22	0.6248	/	2.1576	/	3.45	114.3	150.8	3473.7	3.38
R407C	0.6235	4.40	2.3169	4.34	3.72	105.2	148.9	3399.8	3.22
R410A	0.9923	0.08	3.3586	0.14	3.38	111.8	147.2	4687.4	2.96
M1	0.6233	4.66	2.3165	4.65	3.72	112.5	181.7	3542.7	3.30
M2	0.6188	4.38	2.2915	4.48	3.70	118.3	168.1	3574.0	3.32

图 2-5 混合工质的理论循环参数随 T_{cond} 变化情况

由表 2-3 中的结果可见, M1 和 M2 用作 HCFC22 的空调系统的工质, 压力与 HCFC22 接近, q_0 和 q_v 均高于 HCFC22, 压比和排气温度均高于 HCFC22, COP 较 HCFC22 低 2-3%; 而 M1 和 M2 的各性能指标中, 除压缩机排气温度更高外, 其余均优于 R407C 的。

通过以上的理论分析可以发现, M1 和 M2 这两种非共沸混合工质适用于现有 HCFC22 常温热泵系统的直接使用, 同时也适用于空调工况下的安全运行, 即在冬季为用户提供热量的基础上, 在夏季也能够为用户提供冷量, 并且均有较高的运行效率。

2.4.2 新型中高温热泵工质的理论循环性能

以蒸发温度 $T_{evap}=60^{\circ}\text{C}$ 、冷凝温度 $T_{cond}=100^{\circ}\text{C}$ 、过冷度 $T_{sub}=5^{\circ}\text{C}$ 、吸气过热度 $T_{sup}=5^{\circ}\text{C}$ 为典型中高温热泵工况，采用 PT 方程及其混合规则对不同物质、不同组成的混合物进行了大量的计算，筛选得到的结果如表 2-4 所示。它们的变工况性能如图 2-6 所示。

表 2-4 几种中高温热泵工质的理论循环性能

工质	P_{evap}	P_{cond}	π	T_{dis}	q_h	q_v	COP
M3	0.6709	1.7004	2.53	114.0	179.9	4736.1	6.13
M4	0.7966	1.9906	2.50	117.0	163.8	5356.7	5.95
M5	0.7470	1.8673	2.50	116.2	157.1	5077.0	6.01
M6	0.7489	1.8939	2.53	114.1	195.6	5161.2	6.03
M7	0.7926	2.0169	2.54	116.0	201.5	5473.3	6.00
M8	0.7301	1.8117	2.48	114.3	161.5	4912.4	6.01
M9	0.7802	1.9523	2.50	115.7	216.7	5355.9	6.05

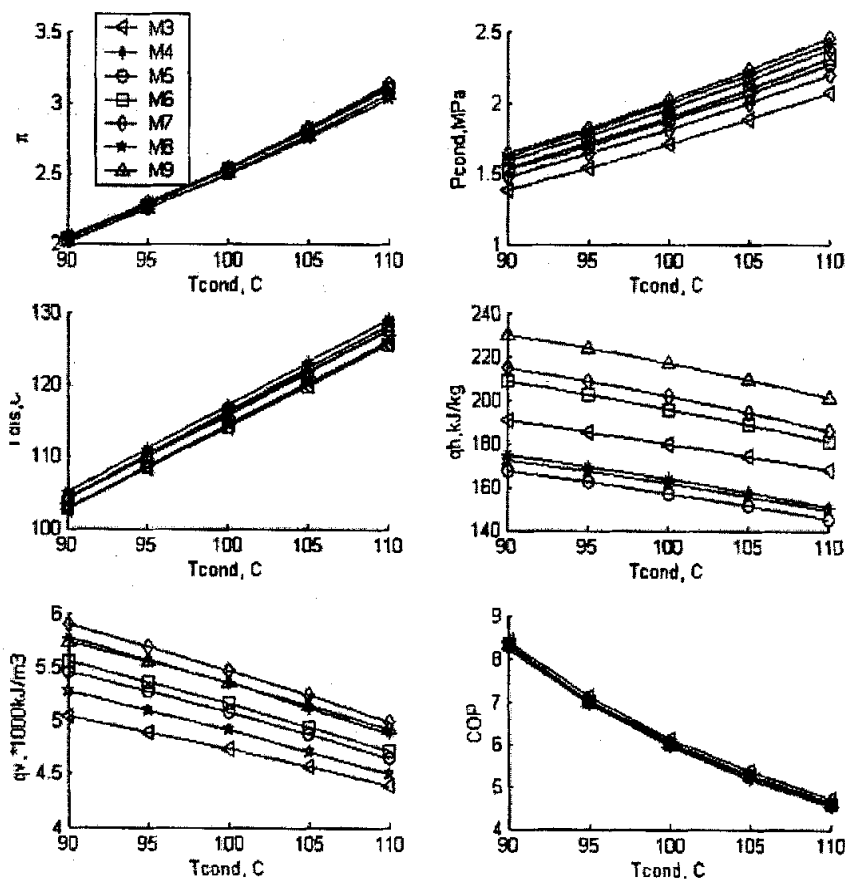
图 2-6 M3-M9 的理论循环参数随 T_{cond} 变化情况

图 2-6 给出冷凝温度变化时, 各工质的 π 、 P_{cond} 、 T_{dis} 、 q_h 、 q_v 及 COP 等循环性能参数的变化关系。由表 2-4 和图 2-6 可见, M3—M9 这七种工质的压力水平符合高温运行的要求, 即使在 $T_{cond}=110^\circ\text{C}$ 时, 均低于 2.5MPa; 在典型工况下的理论循环 q_v 达到 5000kJ/m^3 , 理论 COP 在 6 左右, 循环性能较好; 具有用作中高温热泵工质的潜力。

2.4.3 可实用化中高温热泵工质的理论循环性能

考虑到被选择的纯质均为 ODP 为零的新物质, 除 HCs 类物质的物性数据比较成熟外, 有些 HFCs 类物质在国内并没有商品化, 有些 HFEs 类物质在国外也没有商品化。因此, 本部分工作主要针对国内已经商品化的物质组成的混合物进行理论循环分析, 并与传统中高温热泵工质 CFC114 进行比较, 为后续实验做准备。计算结果如图 2-7—图 2-9。

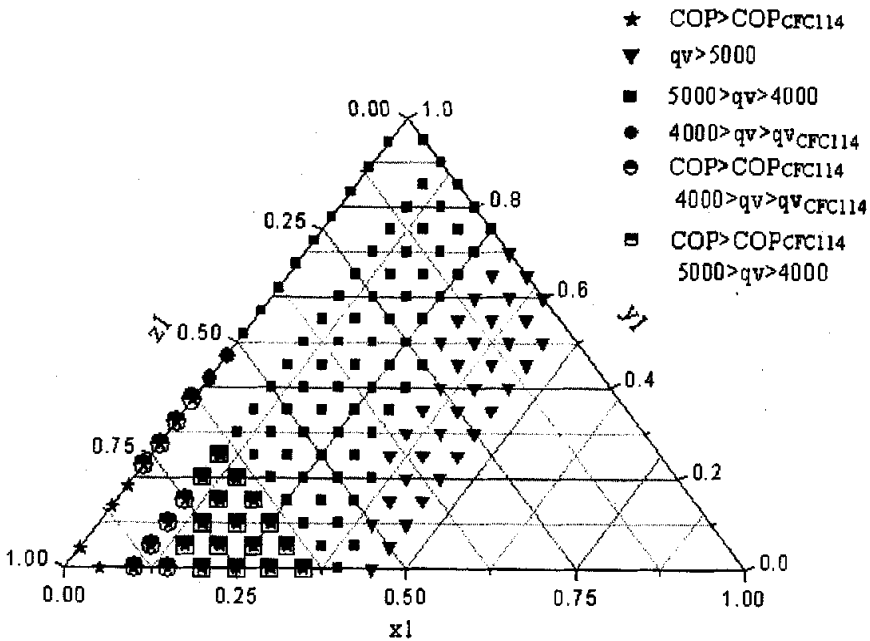


图 2-7 混合物在不同组成下的理论循环性能

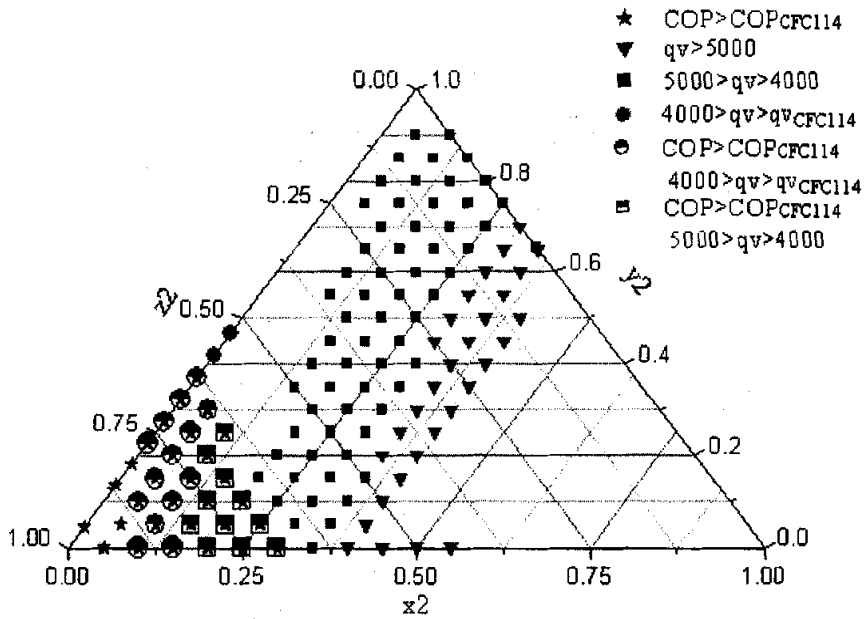


图 2-8 混合物在不同组成下的理论循环性能

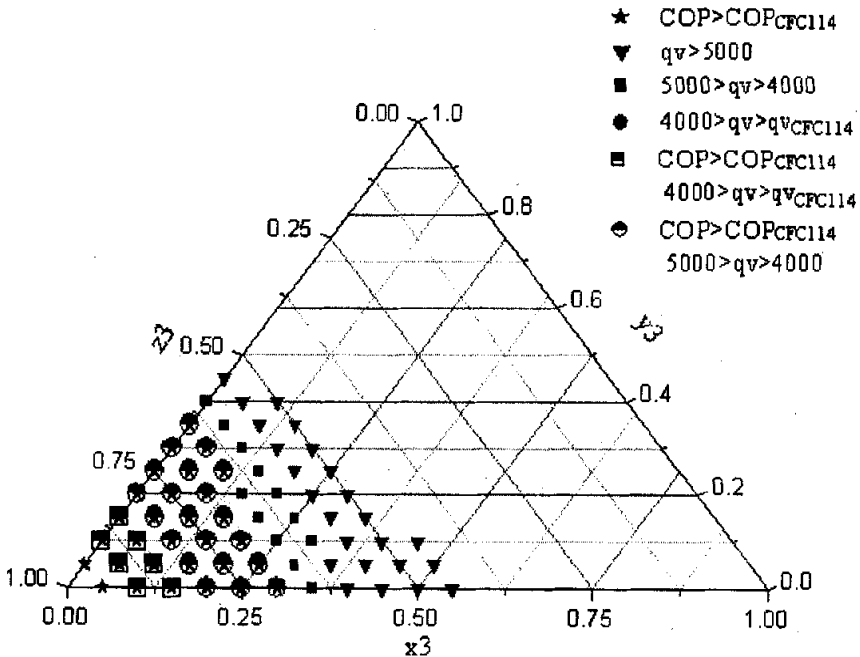


图 2-9 混合物在不同组成下的理论循环性能

图 2-7-图 2-9 在 q_v 和 COP 两方面对本文计算的工质与 CFC114 进行了比较。由图 2-7 可以看出，混合物随 z_1 组分的增加， COP 增大、而 q_v 减小；随 x_1 组

分的增加, q_v 增大、而 COP 降低。这主要和纯质的热力学性质有关。由 2.2 节中的讨论可知, 工质的标准沸点越低、循环中 q_v 越大、而 COP 较低; 临界温度越高, 循环中 q_v 较小、而 COP 越高。 z_1 的标准沸点高、临界温度高, 而 x_1 的标准沸点低、临界温度低, 因此, 混合物随 z_1 组分的增加而 COP 增大, 随 x_1 组分的增大而 q_v 增大。 y_1 的标准沸点和临界温度均居于 x_1 和 z_1 之间, q_v 和 COP 也居于两者中间, 还可以起到稳定混合物的作用^[48]。

对于图 2-8 和图 2-9 的变化规律, 与图 2-7 相近, 这里不再解释。

由图 2-7~图 2-9 中的计算结果, 综合考虑 q_v 和 COP 两个循环性能参数, 最终筛选出三种理论循环性能较好的工质 M10-M12, 用于后续的实验研究。它们在典型工况下的理论循环性能如表 2-5 所示。

表 2-5 三种混合物的理论循环性能

工质	P_{evap}	P_{cond}	π	T_{dis}	q_h	q_v	COP
CFC114	0.5783	1.4262	2.47	105.0	92.0	3672.4	5.72
M10	0.5957	1.6275	2.73	108.0	154.4	4329.6	5.823
M11	0.5661	1.5562	2.75	107.7	150.3	4152.4	5.845
M12	0.5790	1.5823	2.73	107.6	149.2	4200.7	5.821

与 CFC114 相比较, M10-M12 三种混合物的 q_0 和 q_v 均远高于 CFC114, COP 较 CFC114 的高出 1.8-2.2%; 压力略高于 CFC114, 但远低于常规设备的承压能力范围; 压比和排气温度较 CFC114 要高, 这相对来说不利于压缩机的安全运行, 但从数值上来看, 均在一般活塞式压缩机 140°C 的排温限制范围内。由此可见, M10-M12 具有较好的循环性能, 可用于 CFC114 的替代应用。

图 2-10 给出了 M10-M12、CFC114 的循环性能随冷凝温度 T_{cond} 的变化情况。由图 2-10 可以看出, 不同工质同一循环性能参数间的相对关系是不随工况改变的, 变工况工作时混合工质仍具有较优的循环性能。

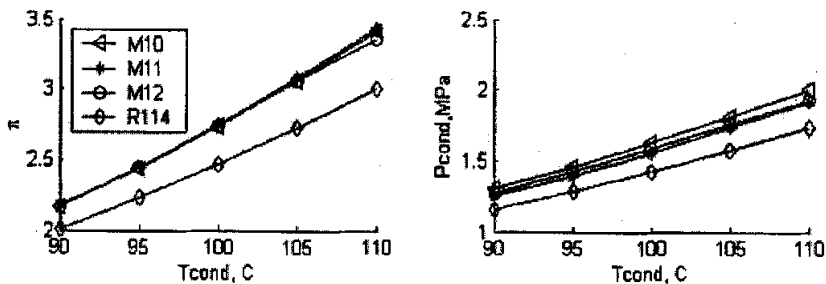


图 2-10 M10-M12 的理论循环性能参数随 T_{cond} 的变化情况

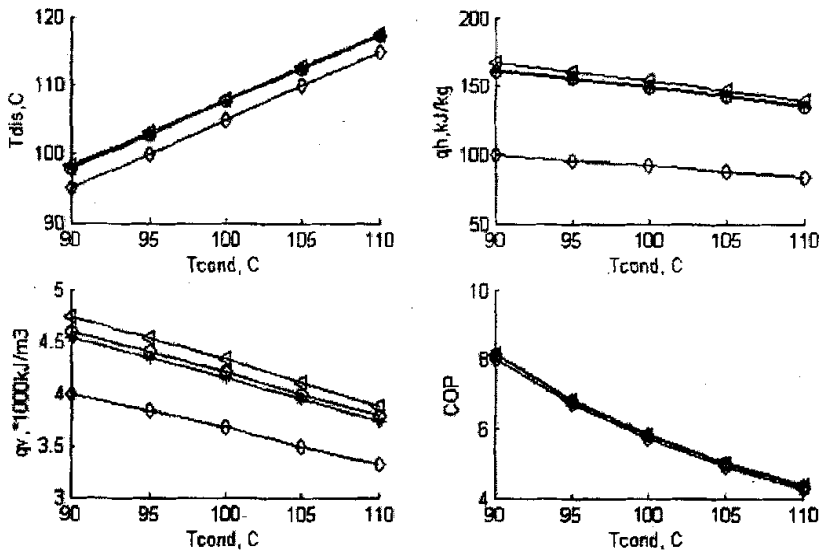


图 2-10 (续) M10-M12 的理论循环性能参数随 T_{cond} 的变化情况

表 2-6 中是 M10-M12 的基本物性参数。与 CFC114 相比较，M10-M12 的汽化潜热更大；粘度和饱和密度较小，导热系数较大，输运性质较好。

表 2-6 几种混合工质的基本物性

		CFC114	M10	M11	M12
Mol. Wt		170.92	117.05	122.2	121.3
$T_b, ^\circ\text{C}$		3.59	-0.95	1.38	0.92
$T_c, ^\circ\text{C}$		145.68	143.9	145.2	144.4
P_c, MPa		3.257	3.907	3.844	3.849
$\rho_c, \text{kg/m}^3$		580.0	489.1	499.4	497.0
$r^*, \text{kJ/kg}$		130.0	205.1	199.5	199.4
饱和 液 态 *	P_b, MPa	0.1820	0.2373	0.2216	0.2227
	$c_v, \text{kJ/kg}\cdot\text{K}$	0.6955	0.9798	0.9673	0.9695
	$\rho, \text{kg/m}^3$	1470	1261	1292	1282
	$\mu, \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	394.6	358.4	358.0	345.7
	$\lambda, \text{W/m}\cdot\text{K}$	0.06203	0.08485	0.08369	0.08324
饱和 气 态 *	P_v, MPa	0.1820	0.1566	0.1491	0.1539
	$c_v, \text{kJ/kg}\cdot\text{K}$	0.6429	0.8444	0.8359	0.8380
	$\rho, \text{kg/m}^3$	13.59	7.953	7.895	8.102
	$\mu, \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$	10.63	10.31	10.3	10.32
	$\lambda, \text{W/m}\cdot\text{K}$	0.00999	0.01250	0.01238	0.01241

*表中的饱和状态参数均为 20°C

由表 2-4 和表 2-5 可以看出，M3-M9 的理论循环性能优于 M10-M12 的理

论循环性能。其中, M10—M12 为国内商品化物质组成的混合物, 可用于实验研究和应用; M3—M9 为新物质组成的混合物, 应时刻关注它们组元的商品化, 使它们能够尽早应用于中高温热泵系统中。

2.5 相平衡计算

混合工质的汽液平衡特性, 对于循环性能研究有着非常重要的意义; 而泡、露点温度又是反映相平衡特性的重要参数。某压力 P 下的泡点温度, 是指液相溶液定压加热过程中开始出现第一个气泡时的状态对应的温度; 某压力 P 下的露点温度, 是指气相溶液定压冷却过程中开始出现第一个微小液滴, 或处于汽液平衡状态的混合物定压加热过程中最后一滴液滴消失时的状态对应的温度。

共沸混合物的相变特性与纯质相同, 即定压下的汽液相变温度恒定; 而非共沸混合物定压下的汽液相变存在泡、露点温差, 相变过程是一个变温过程, 此过程中混合物组元的汽液两相组分随温度的变化而互不相同。

图 2-11 为非共沸混合物 M10-M12 的 T - x - y 相变图。其中 M10 的相变图表现为曲线; M11 和 M12 的相变图表现为空间曲面, 在任一坐标平面上的投影, 即为第三个组元的组分为零时对应的二元混合物相图。图中每一个图形区域代表某一压力下的物系泡、露点温度曲线, 由下至上压力逐渐增加。其中上线为露点线, 下线为泡点线, 中间为汽液相平衡区。从图中可以清楚地看出, 这些混合物的泡点温度和露点温度的数值一般是不同的, 其值不单和混合物所处的压力有关, 而且和混合物成分有关系。随压力增加, 混合物的泡、露点温差减小。

在蒸发温度 $T_{evap}=60^{\circ}\text{C}$ 、冷凝温度 $T_{cond}=100^{\circ}\text{C}$ 、过冷度 $T_{sub}=5^{\circ}\text{C}$ 、吸气过热度 $T_{sup}=5^{\circ}\text{C}$ 的典型工况下, 计算得到上述 M10—M12 在蒸发压力和冷凝压力下的相变温度滑移, 见表 2-7。

表 2-7 三种混合物的相变温度滑移

物 质	蒸发压力下			冷凝压力下		
	Δt_{bub}	Δt_{dew}	$\Delta t_{glide, evap}$	Δt_{bub}	Δt_{dew}	$\Delta t_{glide, cond}$
M10	54.05	62.33	8.28	97.02	102.99	5.97
M11	54.55	61.98	7.43	97.29	102.71	5.42
M12	54.83	61.96	7.13	97.44	102.56	5.12

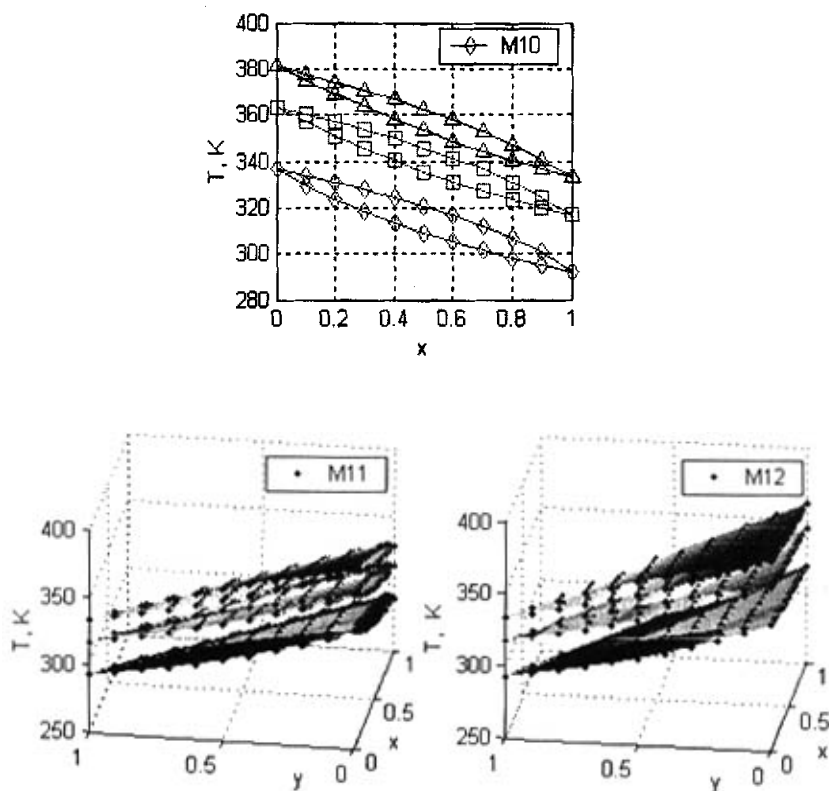


图 2-11 三种混合物定压下、不同组分的相变图

由计算数据得到, M10-M12 有 5-8°C 的相变温度滑移, 并且相变温度滑移随温度的升高而变小。考虑到蒸发器进口的工质处于节流后的两相状态, 温度高于相同压力下的饱和泡点温度, 因此在蒸发器中的温度滑移要小于工质的相变温度滑移。在实际系统应用中, 可根据外部变温热源的约束条件, 选用适宜的非共沸混合工质及其配比, 或根据某一配比下的混合工质的相变温差合理设定外部变温流体的温度变化及流量, 实现内外温度变化的匹配。

2.6 本章小结

1、由理论分析可知, 作为热泵/空调的循环工质在基本物性方面应具有较低的标准沸点、较高的临界温度、较小的饱和和液态定容热容、适中的饱和蒸汽定容热容和气相定容热容、较大的导热系数和较小的动力粘度。

2、以非共沸混合物为研究对象, 采用 PT 状态方程及其混合规则进行热泵工况下的理论循环性能分析, 得到的结论有:

两种直接用于 HCFC22 的热泵/空调系统的非共沸混合工质 M1、M2, 具有

4-6°C 的相变温度滑移, 在常温热泵和理论标准空调工况下的理论循环性能均优于 R407C;

七种由新物质组成的中高温热泵非共沸混合工质 M3-M9, 在 $T_{\text{evap}}=60^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{\text{cond}}=100^{\circ}\text{C}$ 的工况下, 理论 q_v 接近 $5000\text{kJ}/\text{m}^3$ 、理论 COP 在 6 左右;

三种由国内已商品化物质组成的中高温热泵非共沸混合工质 M10-M12, 在 $T_{\text{evap}}=60^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{\text{cond}}=100^{\circ}\text{C}$ 的工况下, 理论 q_0 、 q_v 和 COP 均优于传统中高温热泵工质 CFC114。

3、根据相平衡分析, M10-M12 的相变温度滑移为 6-8°C, 可利用该相变温度滑移与变温热源匹配, 减小蒸发器和冷凝器中的传热温差。

由此可见, M10-M12 具有作为中高温热泵工质的潜力; 它们的实际循环性能有待于实验的进一步验证。

第三章 中高温热泵工质的实验研究

循环性能实验研究，综合了工质热力学性质、输运性质、流动特性、换热性能及其它实际因素的影响，可对工质作出更为全面也更具说服力的评价。理论筛选出的不同工质的实际循环性能如何，最终应通过循环性能实验研究来判定。所以在前期工作的基础上，本章将开展中高温热泵循环性能实验研究。

本文实验研究将立足于实验室已有的小型热泵/空调循环性能实验台^[44,52]，进行中高温热泵工况下工质循环性能的对比实验测量和评价。

3.1 实验系统及测量工具

3.1.1 实验系统说明

本实验室已有的小型热泵/空调实验系统包括工质循环系统和水循环系统两部分。系统简图、测量仪表和主要设备如图 3-1 所示。

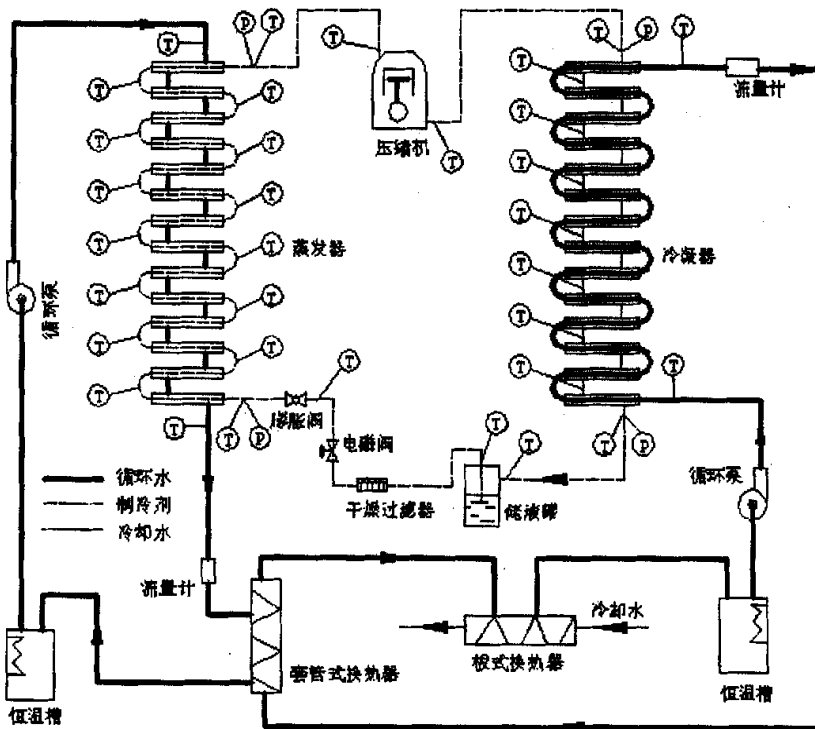


图 3-1 实验系统简图

工质循环系统采用蒸汽压缩式循环,压缩机为 HCFC22 全封闭活塞式压缩机(泰康, AJ5515E), 额定制冷量 3.5kW, 采用矿物润滑油; 蒸发器和冷凝器均为套管式逆流换热器, 内、外管分别为 $\Phi 19 \times 2\text{mm}$ 、 $\Phi 25 \times 2.5\text{mm}$ 的铜管, 其中冷凝器内管走水、环道走工质, 蒸发器内管走工质、环道走水; $\Phi 2$ 热力膨胀阀, 设计工质为 HCFC12, 最大试验压力 2.4MPa, 工作区间-40~10°C。

水循环回路中包括两个恒温槽用以调控进口水温, 两个水泵, 一个蒸发器回水/冷凝器回水换热器用以节省蒸发器水侧恒温槽的加热电能、降低冷凝器侧回水温度, 还设有一个板式换热器用于进一步冷却冷凝器侧的回水。

测量系统包括热电偶、机械式压力表、玻璃转子流量计、玻璃温度计、功率表等, 具体说明见表 3-1。

表 3-1 热泵实验台测量设备明细表

待测量	项目				说明
	仪表或传感器	量程	精度	等级	
温度	热电偶+ 数据采集器	0-200°C			自制铜-康铜, 实验标定<0.2°C Fluke NetDAQ2645A
	玻璃温度计	0-50°C	0.1°C	二级	铂电阻标定, 符合要求
	玻璃温度计	50-100°C	0.1°C	二级	铂电阻标定, 符合要求
压力	机械式压力表	0-4 MPa	0.02 MPa		
	机械式压力表	0-2.5 MPa	0.01MPa		
流量	浮子流量计	20-160L/h	4L/h		称重法标定, 误差<5%
功率	单相功率表	6kW	0.04kW	0.25 级	GB776-76
质量	电子秤	0.1-15Kg	0.005Kg		上海寺冈电子有限公司:DS-671

3.1.2 测量参数

在工质的循环性能实验中, 需要测量的参数有: 蒸发器工质侧的进出口压力 P'_{evap} 、 P''_{evap} 和蒸发温度, 水侧的进出口温度 $t'_{w, evap}$ 、 $t''_{w, evap}$ 和水流量 $\dot{m}_{w, evap}$; 冷凝器工质侧的进出口压力 P'_{cond} 、 P''_{cond} 和冷凝温度, 水侧的进出口温度 $t'_{w, cond}$ 、 $t''_{w, cond}$ 和水流量 $\dot{m}_{w, cond}$; 压缩机的功率 \dot{N} ; 压缩机的排气温度 t_{dis} 。具体的测量手段如下:

(1) P'_{evap} 、 P''_{evap} 、 P'_{cond} 和 P''_{cond} 的测量

在蒸发器和冷凝器的工质侧进出口各布置一块压力表, 监控并测量蒸发器和冷凝器进出口压力; 并用于监测系统运行是否正常, 压力示数过高或过低均应及时停机。

(2) $t'_{w, evap}$ 、 $t''_{w, evap}$ 、 $t'_{w, cond}$ 和 $t''_{w, cond}$ 的测量

在蒸发器和冷凝器的水侧进出口各焊接了一个竖铜管, 内置玻璃温度计并加入导热油, 使玻璃温度计的感温包直接接触铜管壁测量进出口水温。

(3) $\dot{m}_{w, \text{evap}}$ 和 $\dot{m}_{w, \text{cond}}$ 的测量

蒸发器和冷凝器的水循环回路中，各并联装有两个 LZB 玻璃转子流量计用以测量水流量；流量计上带有阀门，可用以调节水流量。

(4) 压缩机功率 \dot{N} 的测量

由置于循环回路中的功率表直接读出。

(5) 工质侧沿程温度的测量

在蒸发器内管弯头处外壁、冷凝器外管外壁、以及高低压管路上布置了铜-康铜热电偶，用于测量工质的沿程温度，包括蒸发温度、冷凝温度、以及压缩机排气温度等；测量数据经数据采集器连接计算机记录。

3.2 实验步骤及实验工况设定

3.2.1 实验步骤

步骤 1，对系统抽真空，采用一台冰箱用小压缩机进行。将大压机的维修口与小压机的吸气口连接后，打开循环回路中的电磁阀，启动小压缩机，排出系统内的空气。抽气过程中观察压力表（允许一定的真空度），当其示数大约低于大气压 4000Pa 左右、并在小压机出气口涂肥皂水并无气泡冒出时即可。一般抽真空过程需两小时。

步骤 2，进行工质的充灌，具体操作有：

(a) 根据系统运行工况、系统内容积、以及贮液罐容积等因素，估算工质的最小充灌量和最大充灌量，取其平均值作为其实际充灌量。因为本循环系统中含有储液罐，只要工质充灌量不是明显偏多或偏少，储液罐可调节循环过程中的工质循环量，能够满足要求。

(b) 连接好水路，开启水泵，蒸发器和冷凝器水温设定以较低为好，这样管路中压力较低，利于充灌；

(c) 连接工质瓶出口和小压缩机，开启小压缩机，排净管路中空气；

(d) 待小压缩机和工质瓶的连接管路中接近真空（出气口涂肥皂水并无气泡冒出）时，微微打开钢瓶阀门，在小压缩机的出气口有工质流出时，与循环系统中压缩机的维修口阀门相连接，旋开系统压机的维修口阀门并打开电磁阀，充入工质。同时观察压力表示数是否正常变化。

(e) 待置于电子天平上的工质瓶内工质的减少量和估算的充灌量相等时，停止充灌。此时的操作为：关闭工质瓶阀门、略等几秒关闭大压机维修阀门、同时停止小压机运行。

在进行混合物的充灌时应注意,充灌步骤同纯质,各组分的充灌顺序为压力依次升高,即先充灌低压工质,再充灌高压工质。

充灌完成后,即可以开始实验。

步骤3,实验,具体操作为:

(a)设定、打开水路 设定自动恒温槽的加热温度后,开启恒温槽;待恒温槽内水温基本达到设定值时,开启水泵并设定一定的水流量,在实验过程中可调节玻璃转子流量计来实现水流量的调节。

(b)调节热力膨胀阀 控制新工质蒸发器出口的过热度。

(c)启动循环系统 在水循环系统基本稳定后,即可开启电磁阀和压缩机,开始进行实验;同时观察压力表、功率表示数的变化情况,其示数异常时及时停机。整个实验过程中,通过数据采集器连接计算机来监测工质侧的沿程温度。这样做一方面可观察到工质的蒸发器和冷凝器沿程的温度分布、过冷与过热情况,另一方面它是调节热力膨胀阀的依据,以使蒸发器出口的工质有一定的过热度,既有效地利用蒸发器面积又避免湿压缩。

(d)数据的记录 在设定的实验工况基本稳定后,记录相应的温度、压力、流量值,并采集沿程温度分布数据,用于具体的分析。

(e)重新设定不同的工况,按(a)–(d)步骤进行。

3.2.2 实验内容

文献 [44]研究表明,新工质 HFC245fa 有良好的环境特性,在冷凝温度不超过 140°C 时压力水平适中、理论 COP 高。本文将对理论筛选出的混合工质 M10 和 HFC245fa 进行对比循环性能实验研究,考察变工况下 COP 、冷凝器出口水温 $t_{w,cond}^*$ 、压缩机排气温度 t_{dis} 和制热量 Q_h 等循环性能参数的变化情况。

3.2.3 实验工况

热泵技术是在蒸发器侧有效利用余热资源,余热资源的流量和温度一般是一定的;在冷凝器侧向用户提供满足要求的热量或热水,进口水温和水流量决定了输出水温。因此,在本次实验中,通过调节恒温槽温度和水流量来控制外部水侧参数,选定蒸发器侧进口水温、蒸发器侧水流量、冷凝器侧进口水温和冷凝器侧水流量为变量参数,保持四个中的三个不变,观察各循环性能参数随另一参数的变化情况。

具体内容包括:

对于新型纯工质 HFC245fa:

(1)保持蒸发器水流量($\dot{m}_{w, \text{evap}}$)、冷凝器水流量($\dot{m}_{w, \text{cond}}$)不变,在蒸发器进口水温($t'_{w, \text{evap}}$)50°C 时、冷凝器进口水温($t'_{w, \text{cond}}$)以 5°C 的间隔从 65°C 改变到 80°C;在蒸发器进口水温($t'_{w, \text{evap}}$)60°C 时,冷凝器进口水温($t'_{w, \text{cond}}$)以 5°C 的间隔从 75°C 改变到 90°C;

(2)保持 $t'_{w, \text{evap}}$ 、 $\dot{m}_{w, \text{cond}}$ 不变, $\dot{m}_{w, \text{evap}}$ 分别在 170L/h 和 250L/h 时, $t'_{w, \text{cond}}$ 以 5°C 的间隔从 75°C 改变到 90°C;

对于 HFC245fa 和非共沸混合工质 M10:

(3)保持 $t'_{w, \text{cond}}$ 、 $\dot{m}_{w, \text{cond}}$ 和 $\dot{m}_{w, \text{evap}}$ 不变, $t'_{w, \text{evap}}$ 以 5°C 的间隔从 45°C 改变到 60°C;

(4)保持 $t'_{w, \text{evap}}$ 、 $\dot{m}_{w, \text{evap}}$ 和 $\dot{m}_{w, \text{cond}}$ 不变, $t'_{w, \text{cond}}$ 以 5°C 的间隔从 75°C 改变到 90°C;

(5)保持 $t'_{w, \text{cond}}$ 、 $\dot{m}_{w, \text{cond}}$ 和 $t'_{w, \text{evap}}$ 不变, 以 $\dot{m}_{w, \text{evap}}$ 40L/h 的间隔从 250L/h 改变到 170L/h。

3.3 实验结果

3.3.1 实验结果整理

实验测量的温度、压力、流量值如表 3-2 所示。

将实验结果整理后,得到图 3-2-图 3-11。其中 COP 由制热量/压缩机输入功率(\dot{N})得到,制热量由冷凝器水流量、进出口水温差得出,功率由功率表直接读取。

图 3-2 和图 3-3 为纯质 HFC245fa 的实验循环性能,其中图 3-2 为 HFC245fa 在 $\dot{m}_{w, \text{evap}}=170\text{L/h}$ 、 $\dot{m}_{w, \text{cond}}=190\text{L/h}$, $t'_{w, \text{evap}}=50^\circ\text{C}$ 、不同的 $t'_{w, \text{cond}}$ 下, COP、 $t''_{w, \text{cond}}$ (冷凝器出口水温)、 t_{dis} 、 Q_h 等循环性能参数的变化情况和 $t'_{w, \text{evap}}=60^\circ\text{C}$ 、不同的 $t'_{w, \text{cond}}$ 下系统各性能参数的变化情况;图 3-3 为 HFC245fa 在 $t'_{w, \text{evap}}=60^\circ\text{C}$ 、不同 $\dot{m}_{w, \text{evap}}$ 、 $\dot{m}_{w, \text{cond}}$ 下, COP、 $t''_{w, \text{cond}}$ 、 t_{dis} 、 Q_h 等循环性能参数的变化情况。由图 3-2 可见, HFC245fa 循环的 COP 随 $t'_{w, \text{evap}}$ 的升高而增大,制热量也增大,但压缩机排气温度也升高;图 3-3 显示了 HFC245fa 的系统性能随 $\dot{m}_{w, \text{evap}}$ 的增大而更优, COP 增大、制热量增大,但两种工况下的冷凝器出水温度相差不多。本文下面的实验均在大 $\dot{m}_{w, \text{evap}}$ 的工况下进行。

表 3-2 实验测量结果

物 质	P'_{cond} (MPa)	P''_{cond} (MPa)	P'_{evap} (MPa)	P''_{evap} (MPa)	$t'_{w,cond}$ (°C)	$t''_{w,cond}$ (°C)	$t'_{w,evap}$ (°C)	$t''_{w,evap}$ (°C)	\dot{N} (W)	$\dot{m}_{w,cond}$ (L/h)	$\dot{m}_{w,evap}$ (L/h)
	0.709	0.660	0.262	0.261	64.2	73.4	49.9	41.6	688	188	172
	0.780	0.740	0.263	0.261	68.5	76.1	50.1	41.6	756	191	172
	0.880	0.840	0.279	0.276	74.1	80.5	50.0	42.9	772	184	172
	0.940	0.902	0.289	0.285	78.2	83.9	49.9	44.0	800	184	172
HFC	0.900	0.940	0.338	0.332	73.7	83.2	60.5	49.0	836	200	172
245fa	1.035	0.980	0.355	0.35	78.1	88.0	60.8	50.6	928	190	172
	1.155	1.105	0.370	0.365	83.6	92.4	60.9	51.7	952	196	172
	1.270	1.220	0.382	0.380	88.2	96.51	60.8	52.8	992	192	172
	0.781	0.740	0.270	0.269	72.6	76.9	45.0	42.1	756	208	252
	0.856	0.810	0.300	0.299	73.31	80.2	49.6	45.6	792	208	252
	0.902	0.850	0.325	0.320	73.6	83.0	55.3	48.1	860	205	248
	0.941	0.879	0.369	0.360	73.7	84.8	60.1	52.2	916	201	247
	1.022	0.961	0.375	0.370	78.3	87.6	60.0	52.9	928	204	246
	1.130	1.077	0.382	0.379	82.8	91.4	60.0	53.5	952	201	246
	1.249	1.185	0.393	0.390	88.2	95.5	59.8	54.4	992	205	245
	1.175	1.155	0.310	0.305	73.5	81.9	45.1	39.3	920	200	251
	1.205	1.180	0.360	0.355	73.9	83.3	49.8	42.7	956	201	252
	1.181	1.160	0.370	0.360	74.1	82.7	50.3	43.1	956	246	252
M10	1.240	1.200	0.360	0.358	73.8	85.6	49.8	42.9	968	170	252
	1.260	1.219	0.407	0.399	73.7	85.7	55.0	46.3	1036	200	252
	1.309	1.296	0.460	0.450	73.9	87.1	60.1	49.9	1116	200	248
	1.420	1.380	0.465	0.455	78.4	91.3	59.7	50.5	1160	200	248
	1.550	1.510	0.470	0.460	83.1	95.1	59.5	51.0	1196	202	248
	1.670	1.610	0.470	0.460	86.9	98.4	59.5	51.4	1236	202	248

图 3-4—图 3-6 给出 HFC245fa 和混合工质 M10 的对比实验循环性能。图 3-4 为 $t'_{w,evap}=60^{\circ}\text{C}$ 、 $\dot{m}_{w,evap}=250\text{L/h}$ 、 $\dot{m}_{w,cond}=200\text{L/h}$ 时，不同的 $t'_{w,cond}$ 下， COP 、 $t''_{w,cond}$ 、 t_{dis} 、 Q_h 的变化情况；图 3-5 为 $t'_{w,cond}=75^{\circ}\text{C}$ 、 $\dot{m}_{w,evap}=250\text{L/h}$ 、 $\dot{m}_{w,cond}=200\text{L/h}$ 时，不同 $t'_{w,evap}$ 下系统的循环性能；图 3-6 为 $t'_{w,cond}=75^{\circ}\text{C}$ 、 $t'_{w,evap}=50^{\circ}\text{C}$ 、 $\dot{m}_{w,evap}=250\text{L/h}$ 时，不同的 $\dot{m}_{w,cond}$ 下系统各循环性能参数的变化情况。

由图 3-4 可见，M10 循环在 $t'_{w,cond}=75^{\circ}\text{C}$ 时 COP 低于 HFC245fa，而在其它 3 个实验点上均高于 HFC245fa；由图 3-5 同样可见，M10 在 $t'_{w,evap}=60^{\circ}\text{C}$ 时 COP 低于 HFC245fa，在其它 3 个实验点上均高于 HFC245fa。M10 循环的制热量，远大于 HFC245fa 循环的。M10 循环的 $t''_{w,cond}$ 比 HFC245fa 高出 4°C （图 3-4 中高 3°C ），实验中 M10 循环的 $t''_{w,cond}$ 最高达到了 98°C （注意到这一结果是在 $\dot{m}_{w,cond}=200\text{L/h}$ 的正常水流量下取得的）。M10 循环的 t_{dis} 比 HFC245fa 高 $9\text{--}17^{\circ}\text{C}$ （图 3-4 中高 $7\text{--}25^{\circ}\text{C}$ ），最高排温为 114.6°C ；由表 3-2 可见，实验中 M10 的最

高冷凝压力为 1.7MPa, 均远低于一般活塞式压缩机的允许值。由以上结果可以看出, 混合工质 M10 的循环性能优良, 且其 COP 和制热量优于 HFC245fa; 热力参数也完全符合中高温热泵系统的温度压力限制。

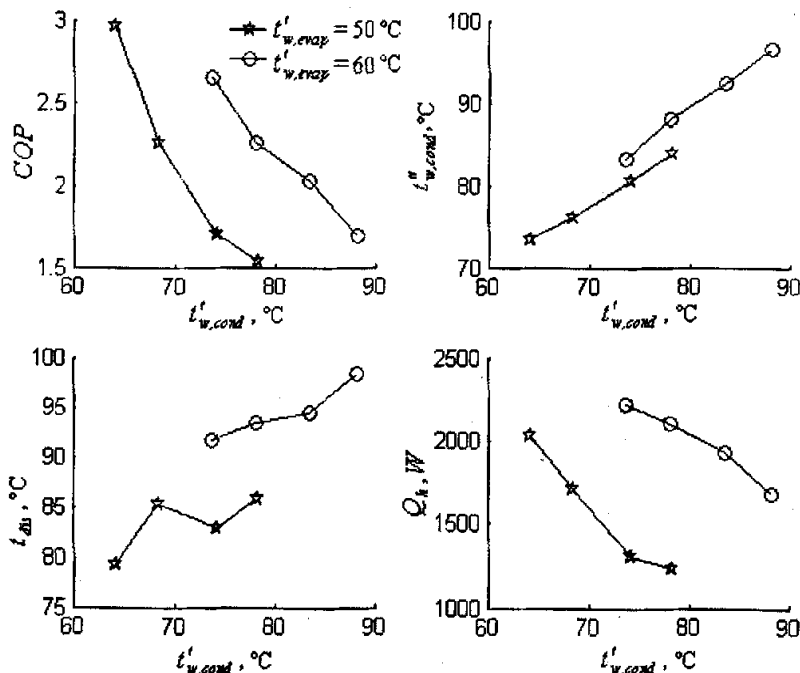


图 3-2 HFC245fa 在不同 $t'_{w,cond}$ 下的系统性能

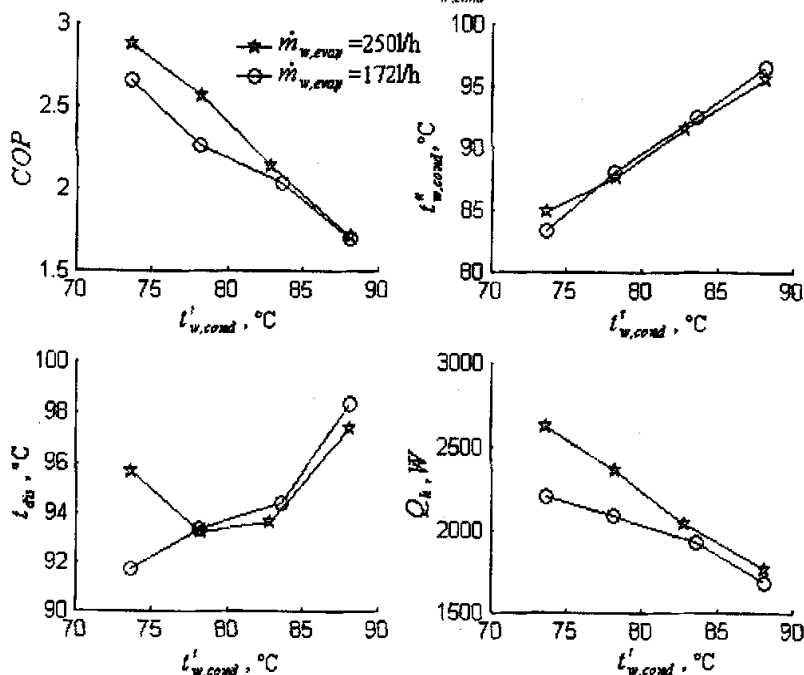


图 3-3 HFC245fa 在不同 $\dot{m}_{w,evap}$ 下的系统性能

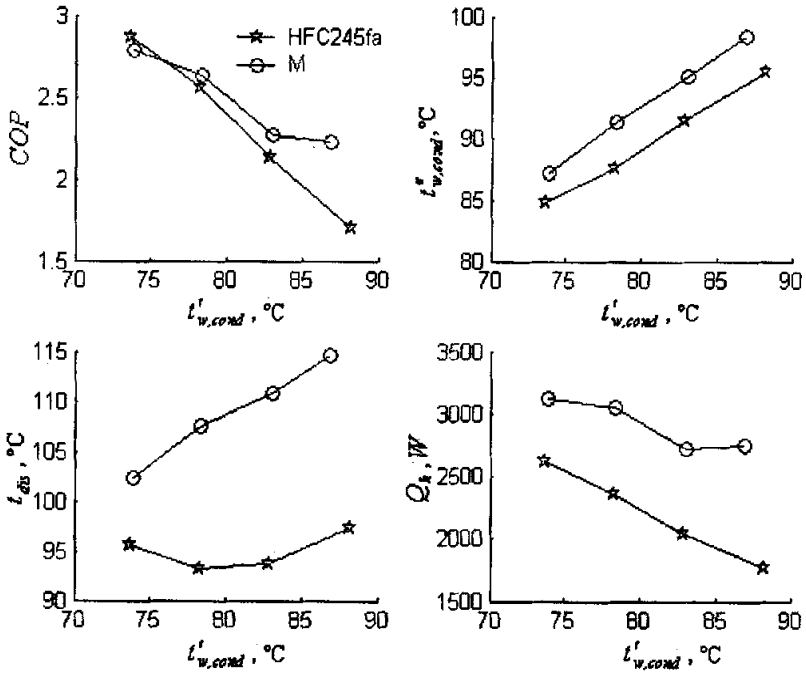


图 3-4 HFC245fa 和 M10 在 $t'_{w, evap} = 60^\circ\text{C}$ 时的系统性能

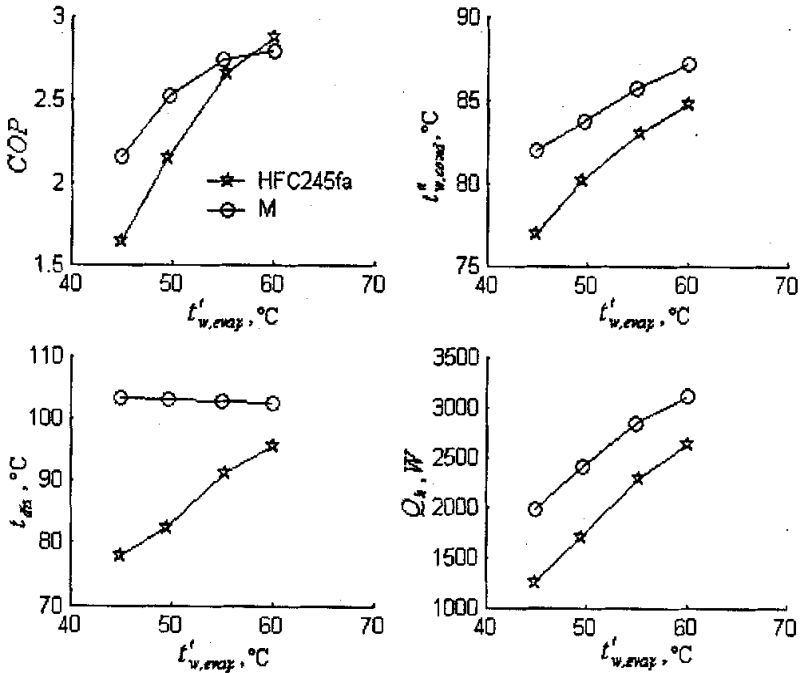


图 3-5 HFC245fa 和 M10 在 $t'_{w, cond} = 75^\circ\text{C}$ 时的系统性能

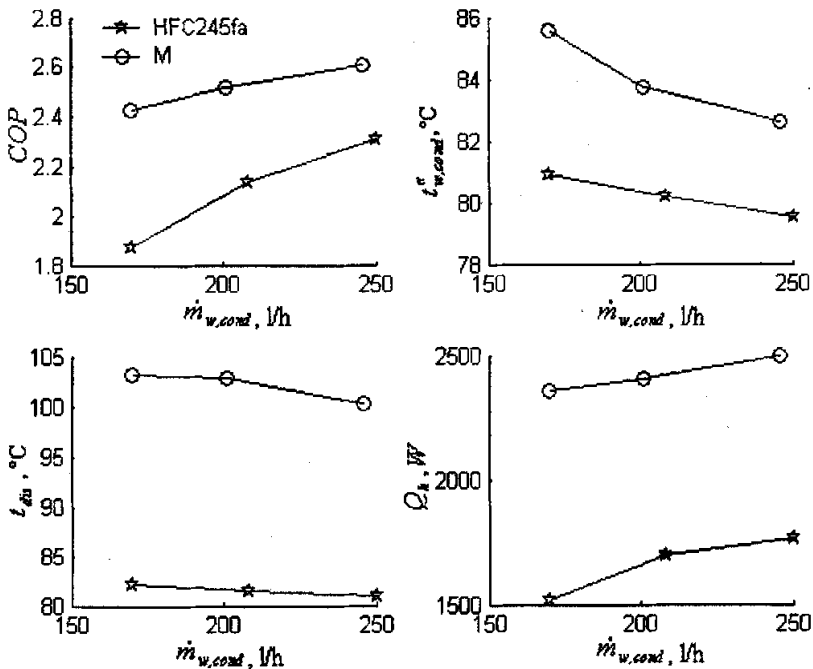


图 3-6 HFC245fa 和 M10 在 $\dot{m}_{w,cond}$ 变化时的系统性能

图 3-7、图 3-8 为 HFC245fa 和 M10 在 $t'_{w,evap}=60^\circ\text{C}$ 、 $t'_{w,cond}=75\text{--}90^\circ\text{C}$ 时蒸发器和冷凝器内工质的沿程温度分布情况。图中的折线表示 $t'_{w,cond}$ 从下到上依次增大。由图可以看到，HFC245fa 在蒸发器中的沿程温度略有波动，而在冷凝器中存在小的温度滑移，这主要是因为存在沿程压降；M10 在蒸发器和冷凝器中均有相变温度滑移，约为 $6\text{--}8^\circ\text{C}$ 。

图 3-9—图 3-11 为 M10 在 $t'_{w,evap}=60^\circ\text{C}$ 、 $\dot{m}_{w,evap}=250\text{L/h}$ 、 $\dot{m}_{w,cond}=205\text{L/h}$ 时， $t'_{w,cond}$ 从 85°C 升至 90°C 的过程中，进出口工质侧参数的瞬态变化情况。由图可以看出，改变过热度、即蒸发器出口温度，压缩机进口工质侧温度几乎同步变化，而冷凝器出口和蒸发器进口的温度变化并不明显。

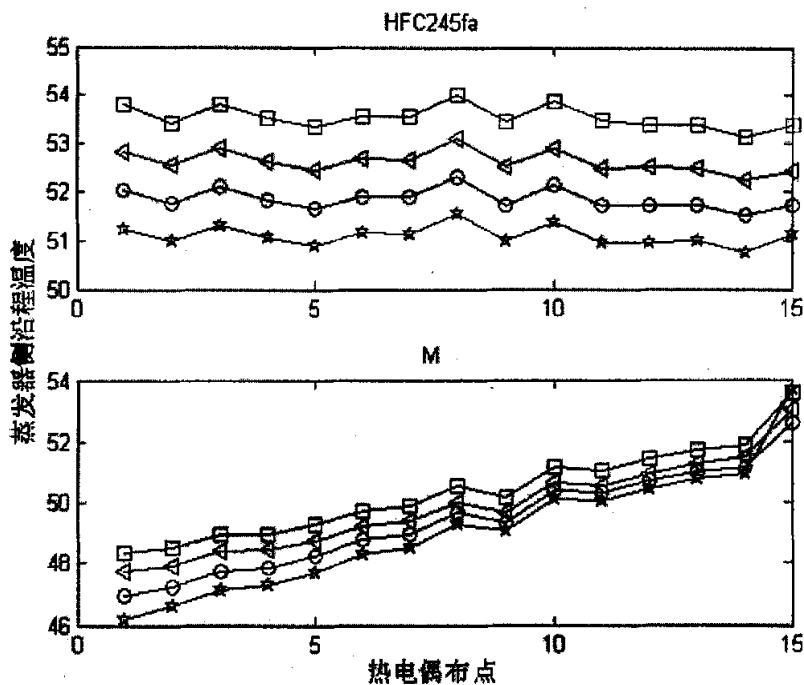


图 3-7 蒸发器侧沿程温度分布

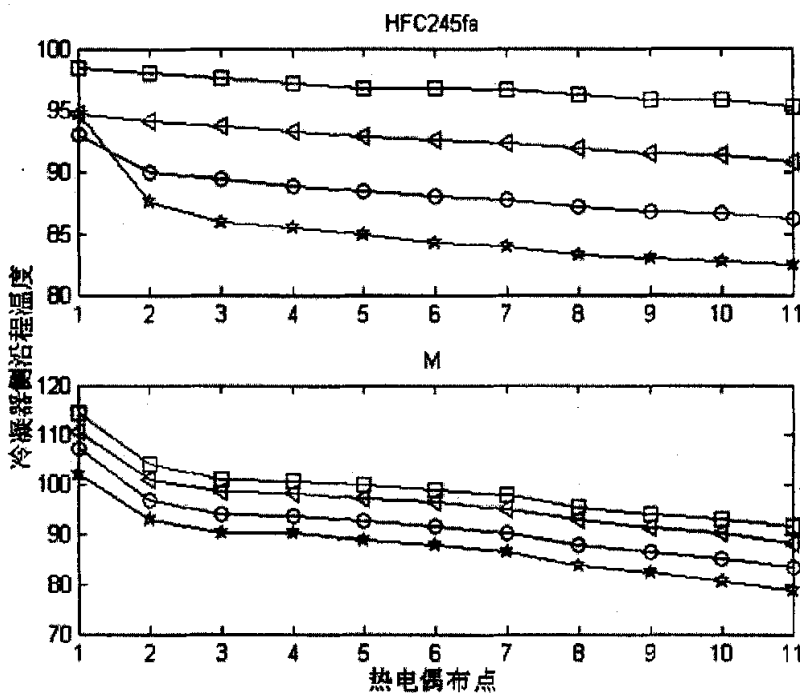


图 3-8 冷凝器侧沿程温度分布

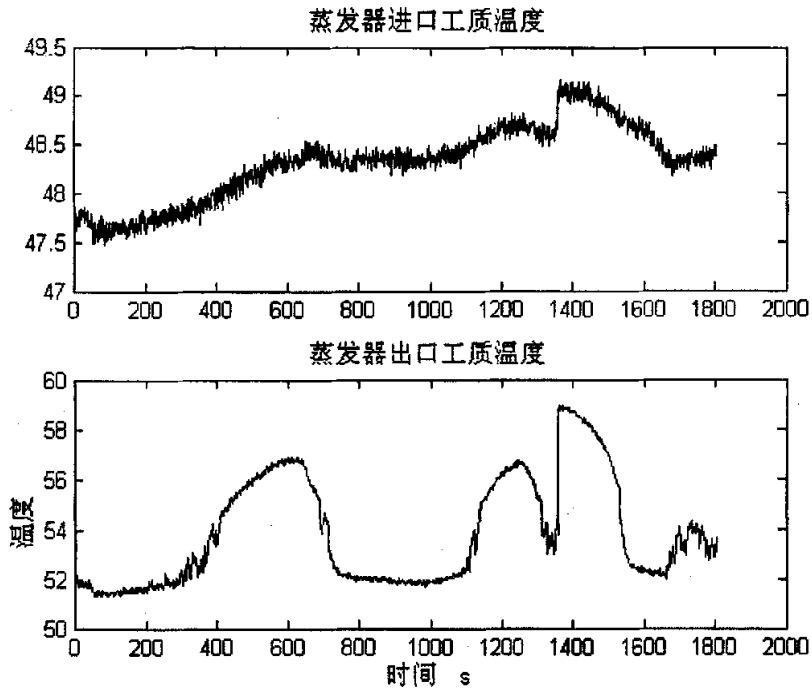


图 3-9 蒸发器进出口工质温度随时间的变化情况

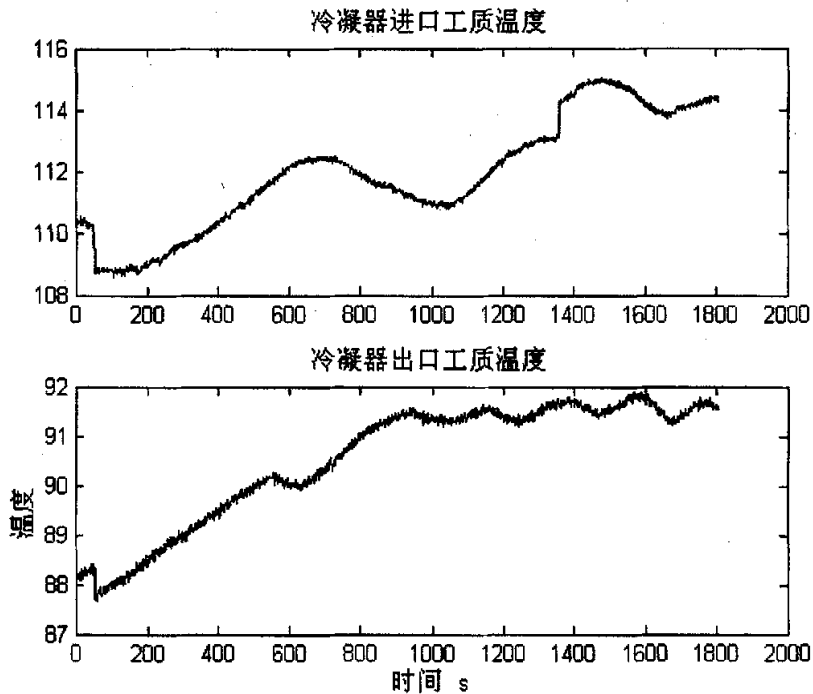


图 3-10 冷凝器进出口工质温度随时间的变化情况

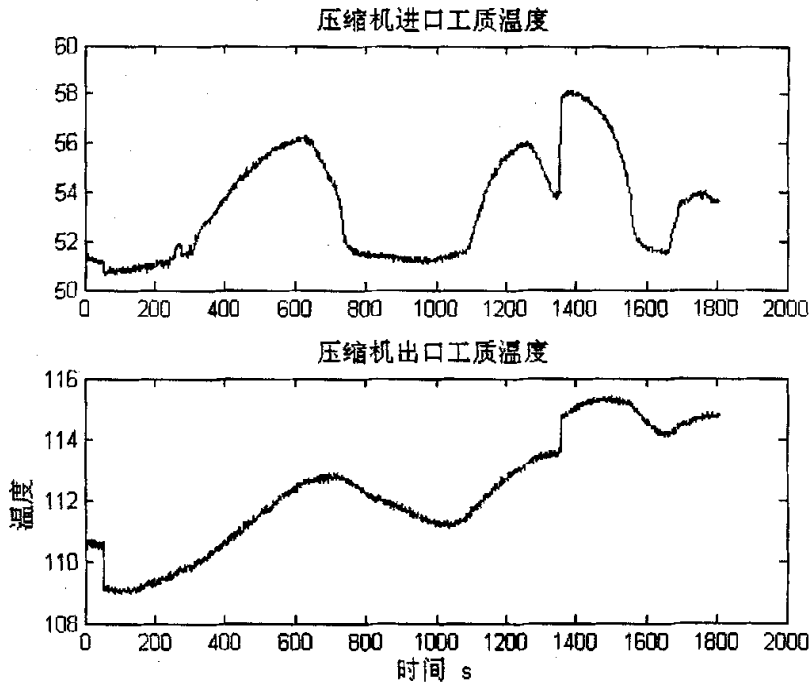


图 3-11 压缩机进出口工质温度随时间的变化情况

3.3.2 实验中的现象与问题

(1) 冷凝器中的压降较大

两器中存在沿程压降，尤其是冷凝器的流道为水走内管、工质走环路，因环路的流通截面积较小，工质侧沿程压降为 0.08-0.09MPa；蒸发器的流道为水走环路、工质走内管，工质侧沿程压降约为 0.006MPa。压降的存在使压缩机消耗功率增大，以克服沿程的流动阻力，系统循环效率降低。

(2) 热量散失较大

由实验结果可以看出，系统的制热量和制冷量相差不多，而压缩机耗电约为 800-1200W，这说明有相当一部分热量损失掉了。分析其中的原因，一方面本次实验是在高温工况下进行的，冷凝器、压缩机内的工质温度高达 90-100°C，由于保温不够造成的蒸发器、冷凝器、压缩机的热量散失较大；另一方面，HFC245fa 和 M10 的单位容积制热量较小，造成总的制热量不够大，使得热损失相对值增大。这样导致了系统的制热 COP 较低。

3.3.3 可用能分析

可用能是在热力学第二定律的基础上发展起来的,它是指一定形式的能量或一定状态的物质,经过完全可逆的变化过程(传热、传质、化学反应等)达到与环境完全平衡的状态的过程中,所能做的最大功。若 T_0 和 T 分别为环境温度和系统温度, q 为热(冷)量,则热量可用能表示为:

$$e = (1 - T_0/T)q \quad (3-1)$$

由式 3-1 可见,热量中仅有 $(1 - T_0/T)q$ 这一部分可以转化为有用功,而另一部分 $(T_0/T)q$ 则以热的形式损失掉了。系统温度 T 愈接近环境温度 T_0 , 可用能所占的比例愈小;而且可用能参数不仅与物系的状态有关,还与环境的状态有关。对同一状态的物系,规定的环境状态不同,可用能值也不同。

可用能效率是系统热力过程中被利用的可用能与消耗的可用能的比值,用 η_e 表示,即

$$\eta_e = \frac{\text{系统收益的可用能}}{\text{系统消耗的可用能}} \quad (3-2)$$

可用能效率是衡量系统热力学完善程度的一个指标,可用能效率越接近于 1,表明系统的热力学完善程度越好,可用能损失越小。

对如图 3-12 所示的简化空调/热泵系统进行可用能分析,进入系统的各种可用能之和等于离开系统的各种可用能与内部损失之和,得到热泵工况下的可用能平衡方程为

$$w + e_{q_{\text{冷}}} = e_1 + e_{q_{\text{热}}} \quad (3-3)$$

其中, w — 压缩机输入功率, $e_{q_{\text{冷}}}$ — 输入系统的冷量可用能, $e_{q_{\text{热}}}$ — 系统输出的热量可用能; e_1 — 系统各部件内部的不可逆可用能损失, $e_1 = e_{1,1-2} + e_{1,2-3} + e_{1,3-4} + e_{1,4-1}$, 依次为压缩机、冷凝器、膨胀阀、蒸发器内部的可用能损失。

将系统中每一热力过程均看作稳态过程,忽略动能和势能的影响,现以压缩机为例进行可用能分析。每单位质量工质进入压缩机的可用能为 e_1 , 压缩后离开时的可用能为 e_2 , 消耗功率 w , 内部可用能损失 $e_{1,1-2}$, 则有

$$e_1 + w = e_2 + e_{1,1-2} \quad (3-4)$$

根据热力学第一定律,压缩机绝热压缩时, $w = h_2 - h_1$, 而且稳定流动工质可用能的计算式 $e = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$, 则有

$$e_{1,1-2} = T_0(s_2 - s_1) \quad (3-5)$$

按此分析方法可得到其它部件的可用能损失,具体计算式见表 3-3。其中 h 为单位质量工质的焓值, s 为单位质量工质的熵值, T_H 为冷凝器侧外部流体的平均温

度，定义为 $T_H = \frac{T''_{w,cond} - T'_{w,cond}}{\ln \frac{T''_{w,cond}}{T'_{w,cond}}}$ ， T_L 为蒸发器侧外部流体的平均温度，定义为

$$T_L = \frac{T'_{w,evap} - T''_{w,evap}}{\ln \frac{T'_{w,evap}}{T''_{w,evap}}}$$

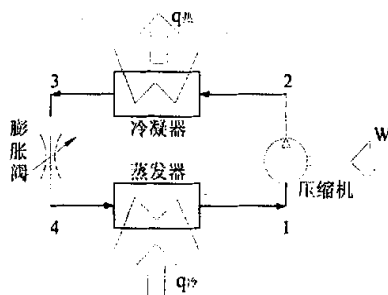


图 3-12 热泵循环示意

表 3-3 热泵系统各过程的可用能计算

名称	代号	计算公式
压缩机可用能损失	$e_{1,1-2}$	$T_0(s_2 - s_1)$
冷凝器可用能损失	$e_{1,2-3}$	$q_{th} \frac{T_0}{T_H} - T_0(s_2 - s_3)$
膨胀阀可用能损失	$e_{1,3-4}$	$T_0(s_4 - s_3)$
蒸发器可用能损失	$e_{1,4-1}$	$T_0(s_1 - s_4) - \frac{T_0}{T_L} q_{c}$
总可用能损失	e_i	$w \frac{T_0}{T_L} + q_{th} \left(\frac{T_0}{T_H} - \frac{T_0}{T_L} \right)$
总可用能效率	η_e	$\left(1 - \frac{T_0}{T_L} \right) - \frac{q_{th}}{w} \left(\frac{T_0}{T_H} - \frac{T_0}{T_L} \right)$

结合表 3-2 和图 3-6，这里只分析其中的一组，具体的测量数据如表 3-4 所示。分析结果如表 3-5 所示。

由表 3-5 可见，在系统实际运行中，压缩机的可用能损失最大，约占到输入可用能的一半，这和压缩机效率的高低有直接关系；冷凝器、蒸发器和膨胀阀的可用能损失相对较小。考虑到系统的热量损失问题，由实验结果可以看出制热量几乎等同于制冷量，所以上面的计算结果具有不确定性，有待于进一步修正。

表 3-4 M10 的实验参数

P'_{cond} (MPa)	P''_{cond} (MPa)	P'_{evap} (MPa)	P''_{evap} (MPa)	$t'_{w,cond}$ (°C)	$t''_{w,cond}$ (°C)	$t'_{w,evap}$ (°C)	$t''_{w,evap}$ (°C)	\dot{N} (W)	$\dot{m}_{w,cond}$ (L/h)	$\dot{m}_{w,evap}$ (L/h)
1.181	1.160	0.370	0.360	74.1	82.7	50.3	43.1	956	246	252
蒸发器工质侧沿程温度分布(°C)										
38.86	39.56	39.71		40.13	40.54	41.29		41.36		41.98
41.77	42.82	42.66		43.14	43.32	43.57		44.47		
压缩机进出口工质温度(°C)										
45.08	100.33									
冷凝器工质侧沿程温度分布(°C)										
99.70	87.68	85.40		85.13	83.58	82.19		80.46		77.99
76.92	76.02	75.16								

表 3-5 可用能计算结果

M10			
压缩机耗功(W)		956.0	
制冷量(W)		2279.7	
COP		2.38	
制热量(W)		2495.5	
COP _h		2.61	
可用能损失值	绝对值(W)		相对值(%)
	压缩机	532.1	55.66
	冷凝器	39.3	4.11
	膨胀阀	55.8	5.84
	蒸发器	39.6	4.14
	总可用能损失	666.8	69.75
	循环可用能效率	30.25	

3.4 实验结果的分析与讨论

3.4.1 实验 COP 值与理论 COP 值的差异

比较实验结果与理论值可以看到，实测 COP 值远小于理论循环值。由于硬件方面的原因和存在各种损失、以及传热等因素的影响，实际循环的 COP 小于相同蒸发、冷凝温度下理论循环的 COP 是正常的；但本实验系统确实存在 COP 测量值过低的缺陷。硬件方面的原因主要有两点：一是所用压缩机的效率偏低，二是冷凝器中环路截面积过小导致工质压降过大；这一缺陷虽影响各工质 COP 的绝对值，却不妨碍不同工质的对比实验研究，可以理解为系统偏差。

损失因素主要是热量损失，如前所述，因保温不够造成高温工况下蒸发器、冷凝器、压缩机的热量散失较大；以及采用 HCFC22 压缩机造成的热损失相对值

增大。在优化匹配设计后的循环系统上，新工质的循环性能将会有很大改进。

3.4.2 实际 COP 值排序与理论 COP 值排序的差异

理论计算的 HFC245fa 循环 COP 高于 M10 的，而 M10 循环的实际 COP 一般高于 HFC245fa 的。这种不一致也是正常的，因为理论 COP 仅由热力学性质得出，而实际 COP 还包含了工质输运性质和系统部件性能等实际因素的影响。

首先从实验值上看，M10 循环的制热量和功耗都大于 HFC245fa 的，但制热量大出的更多。这主要可能是实际循环中 M10 的输运性能和传热性能比 HFC245fa 更好；而 M10 的实际传热性能更好，可能与溶油性有关，也可能与其在两器中的沿程温度变化与水侧温度变化的匹配程度较好有关。

结合表 3-2 和图 3-7、3-8，进行总传热系数的计算：

$$K = \frac{q}{A\Delta T_m} \quad (3-6)$$

其中， $\Delta T_m = \frac{T' - T''}{\ln \frac{T'}{T''}}$ ， q —换热量， A —换热面积，本实验系统中 $A=0.668\text{m}^2$ ， T' 为 $(T'_{w,cond} - T''_{w,evap})$ 与 $(T''_{w,cond} - T'_{w,evap})$ 中较大值， T'' 为 $(T'_{w,cond} - T''_{w,evap})$ 与 $(T''_{w,cond} - T'_{w,evap})$ 中较小值。

蒸发器进口水温 60°C、冷凝器进口水温 75-90°C 工况下的平均传热系数的结果如图 3-13 所示。在图 3-13 中，传热系数的变化规律性并不明显，混合工质 M10 的传热系数在蒸发器中小于 HFC245fa，而在冷凝器中大于 HFC245fa。分析其中一个具体工况：冷凝器进口水温为 90°C 时，蒸发器和冷凝器的进出口水温、工质侧的沿程温度分布如表 3-6。

在相同的外部工况下，因为 M10 的换热量大，在相同的进口水温和水流量下，M10 循环的蒸发器出口水温较 HFC245fa 低 3°C、冷凝器出口水温较 HFC245fa 高 3°C，同时 M10 的平均冷凝温度高于 HFC245fa、而平均蒸发温度低于 HFC245fa。虽然 M10 循环的平均冷凝温度高，但其接近 8°C 的相变温度滑移与水温变化相匹配，使得冷凝器中的传热平均温差减小；而在蒸发器中，尽管 M10 循环的相变温度滑移与水温变化相匹配，但是因为平均蒸发温度相比 HFC245fa 循环的降低了 3°C，传热温差反而增大。在此也反映出了这样的问题：在换热面积相同的硬件设备上进行不同工质的循环性能实验，制热量大的工质的热量要通过大的传热温差才能传出去，文献[52]中讨论了相关的问题。

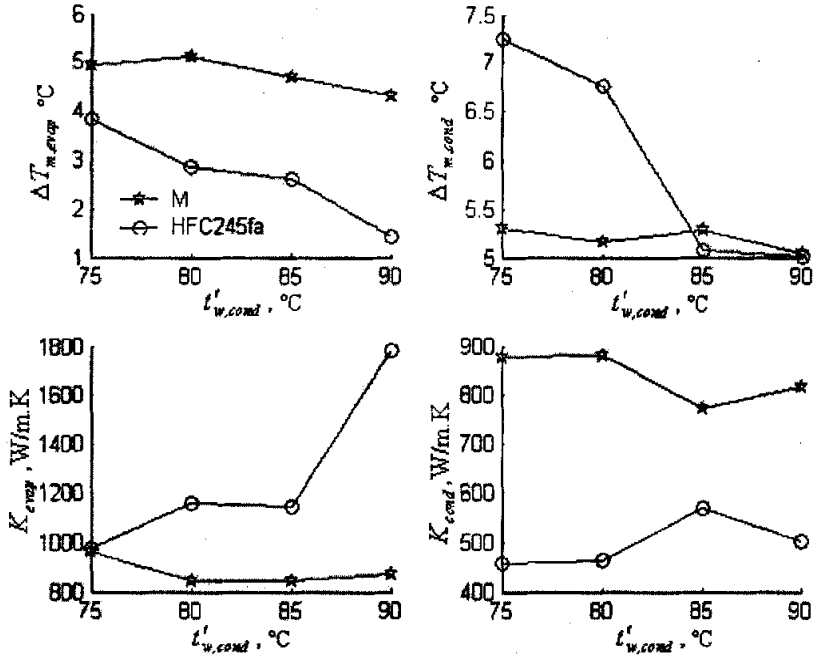


图 3-13 M10 和 HFC245fa 的循环温差和传热系数

表 3-6 M10 和 HFC245fa 的温度参数

M10							
蒸发器进出口水温(°C)							
59.5	51.4						
蒸发器沿程侧工质温度(°C)							
48.35	48.50	48.94	48.96	49.29	49.75	49.89	50.54
50.14	51.18	51.06	51.45	51.71	51.87	53.56	
冷凝器进出口水温(°C)							
86.9	98.4						
冷凝器沿程侧工质温度(°C)							
114.20	103.83	101.01	100.67	99.69	98.83	97.59	95.44
94.06	93.04	91.57					
HFC245fa							
蒸发器进出口水温(°C)							
59.8	54.4						
蒸发器沿程侧工质温度(°C)							
53.81	53.43	53.79	53.51	53.34	53.57	53.57	54.01
53.45	53.87	53.48	53.40	53.38	53.16	53.39	
冷凝器进出口水温(°C)							
88.2	95.5						
冷凝器沿程侧工质温度(°C)							
98.35	97.96	97.62	97.17	96.77	96.73	96.54	96.14
95.82	95.80	95.67					

3.5 本章小结

在小型空调/热泵循环性能实验台上对 HFC245fa 和 M10 进行了对比循环性能实验, 考察了变工况下 COP 、 $t_{w,cond}''$ 、 t_{dis} 和 Q_h 等循环性能参数。实验结果表明, M10 循环的实际循环性能优于 HFC245fa; 在正常水流量下, M10 循环的平均蒸发温度达到了 50°C 、平均冷凝温度达到了 100°C , 获得了 98°C 的冷凝器出水温度。

实验 COP 值与理论 COP 值相比过低, 对循环系统进行的可用能分析结果也表明压缩机的可用能损失很大, 说明具体实验台的压缩机压缩效率低、热量损失大;

由实验测得的 M10 的压力水平可以看出, 只要系统硬件的承压能力允许, M10 仍具有进一步提高出力温度的空间; 采用该工质和优化设计的系统, 循环性能将更好。

第四章 中高温热泵工质的应用性能分析

理论分析与实验结果表明,新工质 M10 的循环性能较优。本章将分析该工质的可燃性、溶油性、输运性质等方面的性能,以及不同工质的电子膨胀阀变工况性能,从而为该工质的应用提供理论基础。

4.1 实用化性能分析

4.1.1 组分变化对循环性能的影响

对于非共沸混合工质,由于各组分沸点不一,相变过程中的气相和液相组成也不相同。若此时发生工质的泄漏,系统中工质的成分将发生改变,导致系统性能如制热量、性能系数等的变化。M10 为非共沸混合工质,有 6-8°C 的相变温度滑移。在前文所述的典型工况下,本节对 M10 进行了详细的计算,图 4-1 给出了混合工质组分变化对制热性能 COP 和 q_v 的影响。

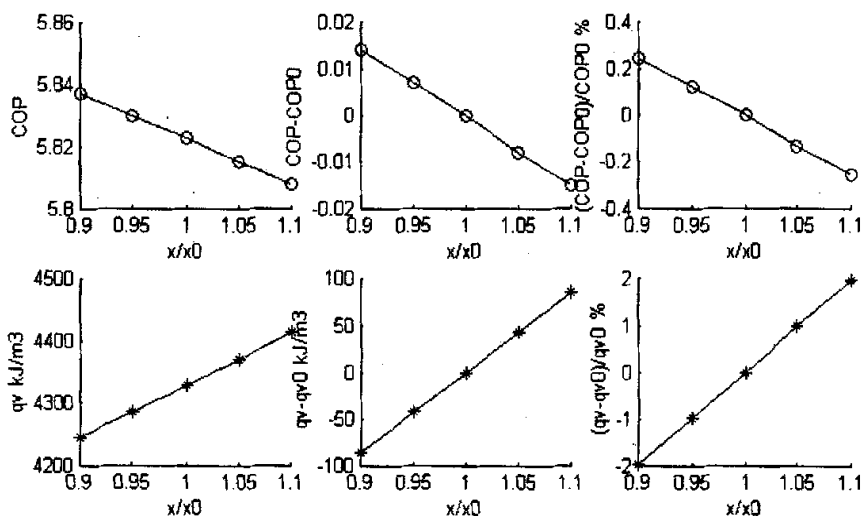


图 4-1 M10 的组分变化对循环性能的影响

在图 4-1 中, x_0 、 COP_0 和 q_{v0} 表示的是 M10 在典型工况下的组分和循环性能,其中组分的变化范围为 -10%—10%。在 M10 中组元 x 的变化为 10% 时,对应的 COP 的变化为 0.2%、 q_v 的变化为 2%。可见,组分的变化对循环性能的影响不大。

4.1.2 可燃性

可燃性 (flammability) 是制约工质能否安全使用的一个重要因素。

对于可燃性, 有两个指标: LFL (lower flammabile level) 和 UFL (upper flammabile level)。LFL 为燃烧下限, 它是在特定试验条件下, 可燃制冷剂在它与空气的均匀混合气中能够维持火焰传播的最小浓度, 一般以制冷剂在空气中的体积分数表示; UFL 为燃烧上限, 它是在特定试验条件下, 可燃制冷剂在它与空气的均匀混合气中能够维持火焰传播的最高浓度。可燃制冷剂在空气中可燃的范围为从 LFL 到 UFL, 其浓度低于 LFL 或高于 UFL, 都不能维持火焰传播, 即不可燃。

欧洲标准 (EN378-1991) “制冷系统和热泵—安全和环境要求”根据在大气压力和室外条件的可燃性下限, 将制冷剂分为以下三组^[57]:

等级 1—空气中任何浓度的制冷剂均不燃;

等级 2—当制冷剂与空气混合时, 其 LFL 等于或大于 3.5% (体积分数);

等级 3—当制冷剂与空气混合时, 其 LFL 小于 3.5% (体积分数)。

本文筛选出的混合物 M10 中含有可燃组元, 其可燃性需通过标准实验确定。鉴于缺少实验设备, 这里采用文献[58]中的方法进行估算。

由文献[58]的计算方法得到新工质在空气中的燃爆下限和上限分别为 19%和 27%, 属于 A2 等级。若混合物发生均相泄漏, 整个混合物微燃; 若发生非均相泄漏, 则在液相情况下, 泄漏部分中不可燃组元含量增大, 不可燃; 在气相情况下, 泄漏部分中可燃组元含量增大, 气相最危险泄漏点在冷凝器终止凝结点^[59], 即冷凝压力下的泡点。在 2.4 节中计算工况的冷凝压力下泡点状态, 此时泄漏部分在空气中的燃爆下限和上限分别为 11%和 25%, 可燃性增大。假设一个面积为 15m²、高 2.9m 的房间内, 安装一台 2.5kW 的热泵型空调器, 其制冷剂充灌量为 0.5kg。如果制冷剂在最危险的工况下全部泄漏在房间内, 容积浓度为 0.15%, 远低于该工质在空气中的爆炸极限。因此, M10 的使用是安全的。

现有热泵/空调系统的部件设计也为系统的安全运行提供了保证, 如采用双层换热管, 可使系统的工质泄漏量大大减少; 对泄漏工质可能达到爆炸浓度区域的电器件进行防爆的设计^[60]; 利用卤素检漏仪等仪器随时监测工质是否泄漏。这些更加保证了可燃工质使用的安全性。

4.1.3 温室效应

多数氟化物一般为相当稳定的化合物, 在大气中有很长的寿命, 可以吸收某

些波长的红外线,使其不散布到空间从而造成温室效应。因为工质会通过泄漏、设备维修等排放到大气中去,所以在选择热泵工质时应当考虑其温室效应,要求所选工质的 GWP 值较低。

(1) GWP (Global Warming Potential)

国际上最先使用 GWP 来衡量气体对全球变暖的影响,即工质本身的直接温室效应。 CO_2 的 GWP 值被定为 1,所有其他物质都有一个相对于 CO_2 的值。表 4-1 给出几种工质的 GWP 值。

表 4-1 几种工质的环境特性^[57]

	CFC114	HFC134a	HFC152a	HFC236fa	HC600	HC600a
大气寿命(年)	300	13.8	1.4	220	/	/
ODP	0.85	0	0	0	0	0
GWP(100 年)	9800	1300	140	9400	3	3

(2) TEWI (Total Equivalent Warming Impact)

随着对气候变化研究的深入,在评价替代工质对全球气候变暖的影响时,除了要考虑上面提到的直接温室效应,还要考虑间接温室效应,即考虑设备因耗电而引起的间接影响,采用 TEWI 综合指标^[61]。直接效应取决于制冷剂的全球变暖潜能 GWP、气体释放量和考虑的时间框架长度;间接效应取决于运行过程的效率(即需要多少能量)以及能量来自何处(即每千瓦小时产生多少二氧化碳)。

$$TEWI = \text{直接效应} DE + \text{间接效应} IE$$

$$DE = GWP \times L \times N + GWP \times m \times (1 - a_{rec}) \quad (4-1)$$

$$IE = N \times E_{ann} \times \beta$$

式(4-1)中, m 代表设备内制冷剂量, kg; a_{rec} 代表制冷剂回收份额; L 代表制冷剂年损失量, kg/年; N 代表设备运行时间, 年; E_{ann} 代表年能耗, kW.h/年; β 代表提供每 kW.h 能量引起的 CO_2 排放量, $\text{kgCO}_2/\text{kW.h}$, 与电厂效率有关。

(3) LCCP (Life Cycle Climate Performance)

LCCP 全面考虑了寿命期内温室气体引起的直接效应、间接效应、以及生产温室气体时所伴随的影响,即应该考虑下列两个因素^[62]:

第一,生产氟烃化合物及其原料时的耗能(如电能和各种燃料)所伴随的影响。这种影响称为“蕴含能量”(Embodied Energy) E ;

第二,生产过程排放的作为温室气体的任何副产品所产生的影响。这种影响称为“不易收集的排放”(Fugitive Emissions) F 。

所以, LCCP 的计算公式为:

$$LCCP = N \times E_{ann} \times \beta + (GWP + E + F) \times (L \times N + m \times (1 - a_{rec})) \quad (4-2)$$

除蕴含能量 E 与不易收集的排放 F 外,式(4-2)中的各符号均与式(4-1)相同。

HFC134a 实际生产过程中的“不易收集的排放”率约为 0.1-0.3%,“不易收集

的排放”值 F 按上限(即 0.3%)乘以 GWP(1300)得出。其它各种 HFC 类物质的“不易收集的排放”值是按 HFC134a 生产过程中“不易收集的排放”率的上限(即 0.3%)乘以各自的 GWP 值得出的,其中它们的蕴含能量值均与 HFC134a 相同,为 9kgCO_2 。表 4-2 给出一些常用制冷剂生产过程的相对影响。

表 4-2 一些常用制冷剂生产过程的相对影响^[62]

物质	CO ₂ 当量影响 (100 年), [kgCO ₂ /kg]		
	蕴含能量 E	不易收集的排放 F	合计
CFC114	3	30	33
HFC134a	9	4	13
HFC152a	9	1	10
HFC236fa	9	28	37
HFC245fa	9	3	12

假设: 1)工质充灌量 1kg, 每年因泄漏和维修造成的工质损失量占总充灌量的 5%; 2)设备寿命 15 年; 3)设备年耗电量 2000kW.h/年, 热泵性能系数 COP 为 4.5; 4)由于耗电而引起的 CO₂ 排放量为 $0.7\text{kgCO}_2/\text{kW.h}$ 。计算得到 M10 的环境特性, 如表 4-3 所示: M10 的 GWP 值远小于 CFC114, 也小于 HFC245fa; TEWI 和 LCCP 也较 CFC114 小, 可见 M10 的温室效应较小、ODP 为零, 环境特性较好。

表 4-3 混合物的环境特性参数

	CFC114	HFC245fa	M10
GWP	9800	950	833
TEWI	28350	21713	21627
LCCP	28375	21721	21636

同时注意到, TEWI 和 LCCP 的差值要较 GWP 的差值小很多。这说明在 TEWI 中 DE 值只占小部分, 间接效应对 TEWI 的影响要比直接效应大得多。对于某一特定的系统, TEWI 和 LCCP 指标的最有效的用途是确定直接温室效应和间接温室效应何者更为重要, 尤其对于以火力发电为主的国家、而现有机组的泄漏率又远低于以前的设备。在选择制冷剂时, 不能只关注 GWP 值的大小, 减小制冷剂生产的能耗才是关键因素。

4.1.4. 溶油性分析

在蒸汽压缩式制冷系统中, 润滑油对压缩机的性能指标、工作可靠性和耐久性都有着重要的作用和影响, 具体表现为:

(1) 润滑 使制冷压缩机互相摩擦的表面完全被油膜隔开, 以降低摩擦表面

的磨损、摩擦阻力及摩擦热，提高压缩机的机械效率，使其零件耐用和运转可靠；

(2)冷却 带走摩擦热量，使摩擦零件的温度保持在允许范围内；

(3)密封 润滑油充满在密封机构的间隙中，避免制冷剂泄漏，提高压缩机的输气系数；

(4)清净 不断地冲洗金属摩擦表面，带走磨屑，保持零件表面光洁度，减轻磨损，提高压缩机运转的稳定性。

为达到上述作用，润滑油必须具备下面的性能：

适中的粘度：粘度过大会增加沿程阻力，使传热性能降低、功率消耗增加。而粘度太低又会加速运动部件的磨损、起不到润滑的作用；低酸性：避免在高温部件（如压缩机体气缸及出口等）处与系统中存在金属、橡胶等物质发生氧化反应，一般要求其酸值小于 0.4mgKOH/g；低水份：避免在低温部件（如蒸发器内及毛细管出口）处引起冰堵、以及引起系统部件的腐蚀、材料性能退化等，一般将其控制在 50-100ppm 之间；低倾点：即标准条件下冷却至开始流动的温度、或冷却时还能倾注的最低温度较低；高闪点：液体挥发的蒸汽与空气形成混合物遇火源能够闪燃的最低温度较高；与制冷剂优良的互溶性，优良的热稳定性、水解稳定性；与压缩机结构材料优良的相容性、本身优良的绝缘性、润滑性等。

对于 HFCs、HFEs 类物质而言，它们并不能很好地与矿物油及烷基苯润滑油互溶。表 4-4 给出了几类目前用于 HFCs、HFEs 类物质的润滑油^[63]：

表 4-4 几种类型的润滑油

润滑油	优点	不足	发展前景
PAG(polyalkyleneglycos)聚烷撑二醇油	粘度随温度波动变化不大，低温下润滑性能好	吸水性很强，绝缘性差，不适用于全封闭式压缩机	推荐在采用 R134a 的汽车空调压缩机中使用
POE(polyol ester)多元醇酯类油	具有较好的化学稳定性	价格昂贵，低温润滑油较差，吸水性较强，水解稳定性差	开发具有较高水解稳定性的 POE 油，如 HSPOE(Hydrolytically stable POE)润滑油
PVE(polyvinyether)聚乙烯醚类油	优良的润滑性和较高的水解稳定性、电绝缘性		推荐在 HFC 制冷剂 and 空调器中使用，有待于进一步开发
AB(alkylbenzene)烷基苯类油	耐磨性能优良	与制冷剂不互溶，可能产生回油问题	可用于 HFC 空调器
PET(polyethylene terephthalate)聚乙烯对二苯甲酸盐类油	压缩机寿命测试中，油的迅速恶化温度较高	粘度较低	有待于进一步开发
新型润滑油 HB-SL	极好的水解稳定性、化学稳定性和润滑性能		推荐在 R407C、R410A 系统中使用

Wahlstrom Asa 等^[64]测试了 303-363K 温度范围内、0.07-2.1MPa 压力范围内 HFC134a、HFC143a、HFC152a 等工质在季戊四醇四烷基酯和季戊四醇戊酸酯中的溶解性，溶解度的大小依次为 HFC152a、HFC134a、HFC32、HFC125 和 HFC143a。西交大^[65]关于 HFC152a 与润滑油互溶性的实验研究表明：(1)R152a 与聚脂类油在各种油浓度和整个实验温度范围内是完全互溶的，呈现清晰透明状态；(2)R152a 与矿物油在整个实验温度范围内都不互溶，呈现黑色沉淀，不透明；(3)R152a 与聚烯烃类合成油也是完全不互溶的，出现絮状沉淀，半透明。关于新工质 HFC245fa、HFC236fa 等的溶油性问题，并未见相关的文献报导。

本实验台的压缩机为 HCFC22 全封闭活塞式压缩机，内置润滑油为矿物油。实验过程中没有更换润滑油，系统运行正常，并没有出现温度、压力波动等异常现象。但这并不意味着原有润滑油就适合于新工质的应用。新工质与现有润滑油是否相溶、哪种润滑油更适合于新工质的应用等问题需要实验的进一步验证。因此，工质溶油性的问题将是以后工作的一个方面。

4.2 输运性质分析

动力粘度和导热系数是两个重要的输运性质参数。工质的动力粘度越小，流动阻力与摩擦损失越小；而导热系数越大，工质的传热效果越好，可以提高系统的能效比。

4.2.1 粘度

流体由于其分子间的相互碰撞和分子间引力场的综合作用，在宏观上产生了一种抵抗剪切变形及维持其平衡状态的能力，这种能力即为通常所说的粘度（主要指动力粘度系数），其定义为

$$\eta = \frac{\tau}{du/dx} \quad (4-3)$$

其中， dx 是流体微层的厚度， τ 是剪切力， du 是流体上下层间的速度梯度。

流体粘度可由理论方法、经验和半经验方法、实验方法及计算机模拟方法等得到，准确数据还是来源于实验数据。常用的实验测量方法为相对测量，即指实验测量值同已知粘度的标准流体进行比较而得出被测流体的粘度。常用的粘度计型式主要有毛细管粘度计、振荡体粘度计、振动粘度计、落体粘度计、旋转圆筒粘度计等。文献^[66-69]给出 HFC236fa、HFC245fa 等新工质的实验粘度值，并在实验结果的基础上拟合出计算式。

在缺乏实验数据的情况下，混合物的粘度可以利用纯质的实验值结合与之相

应的混合规则得到。文献[49]中给出了计算混合物输运性质的混合规则。

(1) 低压下气体混合物粘度计算的混合规则

Reichenberg 方法、Wilke 方法及 Herning 和 Zipperer 的近似 ϕ_j 方法，是采用动能定理、利用纯质的粘度计算混合物的气相粘度，即为插入式方程(Interpolative Equation)。其中 Reichenberg 方法的精度较高，但需要温度 T 、摩尔组分 y_i 、纯质的粘度 η_i 、临界压力 P_c 、临界温度 T_c 、分子量 M 、偶极矩 μ 等参数；后两种方法的计算精度较低一些。当纯质的粘度值不可知时，可采用 Lucas 和 Chung 等给出的状态方程计算式，计算的误差较前述三种方法大，一般在 $\pm 5\%$ 之内。

Reichenberg 方法的计算式如下

$$\eta_m = \sum_{i=1}^n K_i \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{i-1} H_{ij} K_j + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1, k \neq i}^n H_{ij} H_{ik} K_j K_k \right) \quad (4-4)$$

其中，

$$K_i = \frac{y_i \eta_i}{y_i + \eta_i \sum_{k=1, k \neq i}^n y_k H_{ik} [3 + (2M_k / M_i)]}$$

$$H_{ij} = H_{ji} = \left(\frac{M_i M_j}{32(M_i + M_j)^3} \right)^{1/2} (C_i + C_j)^2 \frac{[1 + 0.36 T_{rij} (T_{rij} - 1)]^{1/6} F_{Rij}}{(T_{rij})^{1/2}}$$

$$C_i = \frac{M_i^{1/4}}{(\eta_i U_i)^{1/2}}, \quad U_i = \frac{[1 + 0.36 T_{ri} (T_{ri} - 1)]^{1/6} F_{Ri}}{(T_{ri})^{1/2}}$$

$$F_{Ri} = \frac{T_{ri}^{3.5} + (10\mu_{ri})^2}{T_{ri}^{3.5} [1 + (10\mu_{ri})^2]}, \quad F_{Rij} = \frac{T_{rij}^{3.5} + (10\mu_{rij})^2}{T_{rij}^{3.5} [1 + (10\mu_{rij})^2]}$$

$$T_{rij} = \frac{T}{(T_{ci} T_{cj})^{1/2}}, \quad \mu_{rij} = (\mu_{ri} + \mu_{rj})^{1/2}, \quad \mu_r = 52.46 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2}$$

(2) 低压下液体混合物粘度计算的混合规则

几乎所有的计算液体混合物粘度的方法都是已知其组成纯质的粘度内插得到的。在 National Engineering Laboratory 的一个比较报告中，Irving 采用文献中的实验数据评估了 25 种可能的方程，他建议：除了水合物的计算外，Grunberg-Nissan 方程应用较广泛，精度也较高。

Grunberg-Nissan 方程的形式如下

$$\ln \eta_m = \sum_i y_i \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j G_{ij} \quad (4-5)$$

其中 G_{ij} 为组元的相互作用系数，当 $i = j$ 时为零，具体求算方法见文献[49, P9.78]。

对于二元混合物，

$$\ln \eta_m = y_1 \ln \eta_1 + y_2 \ln \eta_2 + y_1 y_2 G_{12} \quad (4-6)$$

文献[49,P9.80]给出的 UNIFAC-VISCO 方法的计算精度也较高, 误差约为 5-10%, 但它只限于文献[49]表 9-13 中给出的几种物质, 适用范围很窄。

4.2.2 导热系数

导热系数是表征物质导热性能优劣的参数, 即是一种物性参数, 单位 W/m.K。它的定义式由傅立叶定律的数学表达式给出:

$$\lambda = - \frac{\mathbf{q}}{\frac{\partial t}{\partial n} \mathbf{n}} \quad (4-7)$$

数值上, 它等于在单位温度梯度作用下物体内部所产生的热流密度矢量的模。

工程计算采用的各种物质的导热系数的数值都是用专门实验测定出来的, 瞬态热线法是测量流体导热系数的较为精确的方法之一。文献[70-72]采用瞬态热线法测量了 HFC236fa、HFC134a 等工质的导热系数。

(1) 低压下气体混合物导热系数计算的混合规则

Wassilijewa 方程和 Mason & Saxena 方程^[49]是两种内插式方程, 用于计算混合物的气相导热系数。其中前者更适用于非极性分子组合, 误差在 3-4%; 而对于极性-非极性、极性-极性的分子组合而言, 还没有一种计算精度较好的方法, 误差一般都在 5-8%。应注意的是, 当混合物的两种组分的极性、分子大小相差不多时, 采用摩尔加权平均估算是可以接受的。同时在文献[49,P10.32]也给出了状态方程计算式, 此种计算方法的精度都要低于内插式方程的结果。

Wassilijewa 方程的形式如下

$$\lambda_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (4-8)$$

其中,

$$A_{ii} = 0, \quad A_{ij} = \frac{\varepsilon [1 + (\lambda_{mi}/\lambda_{mj})^{1/2} (M_i/M_j)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}}, \quad \frac{\lambda_m}{\lambda_{mj}} = \frac{\eta_i M_j}{\eta_j M_i}, \quad \text{而}$$

$\frac{\lambda_{mi}}{\lambda_{mj}} = \frac{\Gamma_j \exp(0.0464T_{ri}) - \exp(-0.2412T_{ri})}{\Gamma_i \exp(0.0464T_{rj}) - \exp(-0.2412T_{rj})}$ 只适用于非极性分子组成的混合物,

$$\Gamma = 210 \left(\frac{T_c M^3}{P_c^4} \right)^{1/6} \quad \varepsilon = 1$$

(2) 低压下液体混合物导热系数计算的混合规则

多数有机物液体在正常沸点之下的导热系数在 0.1-0.17W/m.K 之间, 但水、氨和其它高极性物质的液体导热系数要高出几倍。到现在, 还没有成功的理论计算液体混合物的导热系数, 一般只是近似计算。文献[49,P10.56]的 10-12 节介绍了五种计算混合物的液体导热系数的方法, 其中 Rowley 法和 Power Law 法可用于计算多组分混合物, 其它三种只能用于二元混合物的计算。在计算精度上, 这几种方法相差不多, 误差不超过 5%。

Filippov 方程的形式如下

$$\lambda_m = \lambda_1\omega_1 + \lambda_2\omega_2 - 0.72\omega_1\omega_2(\lambda_2 - \lambda_1) \quad (4-9)$$

ω_1 、 ω_2 为质量组分。

Jamieson 等的拟合式为

$$\lambda_m = \lambda_1\omega_1 + \lambda_2\omega_2 - \alpha(\lambda_2 - \lambda_1)(1 - \omega_2^{1/2})\omega_2 \quad (4-10)$$

α 为组元间的交互作用系数, 在没有实验数据时可取为 1。

4.2.3 实验工质的输运性质

结合实验数据及上述给出的混合规则, 计算得到混合工质 M10 的饱和态输运性质如表 4-5 所示。

表 4-5 HFC245fa 和 M10 的输运性质

温度 (K)	饱和液相粘度(mPa.s)		饱和气相导热系数(mW/m.K)	
	HFC245fa ^[66]	M10 ^[57]	HFC245fa ^[57]	M10 ^[57]
290.97	0.4427	0.3923	0.01184	0.01224
295.05	0.4214	0.3738	0.01223	0.01267
300.04	0.3910	0.3486	0.01263	0.01310
305.05	0.3664	0.3275	0.01303	0.01354
310.10	0.3430	0.3074	0.01344	0.01398
315.05	0.3195	0.2875	0.01385	0.01444

由表中结果可以看出, M10 的饱和液相粘度小于 HFC245fa 的粘度; M10 的饱和气相导热系数大于 HFC245fa 的导热系数。粘度小, 意味着流动阻力小; 导热系数大, 说明工质的传热性能更好。因此, M10 的输运性质较 HFC245fa 更好。

4.3 电子膨胀阀的流量特性

4.3.1 电子膨胀阀的工作原理

电子膨胀阀按电脑系统设置的要求进行过热度的调节,具有信号传递快、调节反应迅速、调节范围宽、控制精度高等优点,广泛应用于家用空调器、商业冷柜、大型制冷装置、汽车空调系统等系统中。

电子膨胀阀按阀位是否连续变化分为双位式和连续式两种。双位式是指阀只有开、关两种状态,如脉冲电磁式双位阀,其流量控制依靠改变每个控制周期(约为6-8秒)中阀的开关状态时间比PWM(Pulse Width Modulation)来实现。连续式的电子膨胀阀是比较常用的形式,主要有普通线性型与急开型两种,如图4-2所示。普通线性与热力膨胀阀相似,但较热力膨胀阀有更好的线性控制。急开型电子膨胀阀的设计更为灵活,后段的陡峭区是为了瞬间急需增大阀开度的工作方式而设计的。

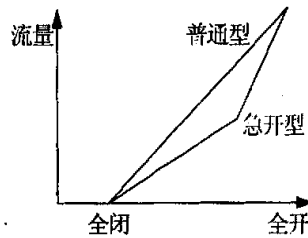


图 4-2 连续式电子膨胀阀两种常用型式的流量特性

连续式电子膨胀阀按驱动方式的不同可分为热电式驱动结构、参考压力型 PRS 系统、电磁式、电动式四种。热电式驱动结构是利用电能产生的热力驱动,用双金属片等在不同电流下的热变形的大小差异来推动阀的动作,驱动方式是改变加在双金属片上电流的大小。参考压力型 PRS 系统的结构与热力膨胀阀相似,不同在于热力膨胀阀介质压力变化由感温包感温来实现,而参考压力型电子膨胀阀则控制介质中电加热部件中电流大小来实现压力变化。电磁式电子膨胀阀是通过控制电压的大小来改变电磁力,调整阀的开度,它的优点是结构简单、动作响应快;但工作时需要一直为它提供控制电压。电动式电子膨胀阀是靠微电脑发出的脉冲信号来控制步进电机正、反转,调节阀杆上下移动,改变阀针开度,调节制冷剂流通截面面积,来实行流量调节。

目前广泛使用的电动式膨胀阀是利用步进电机驱动,其工作原理及接线图分别如图 4-3、图 4-4 所示。电机转子采用永久磁铁,由转子感应的磁极与定子绕

组感应的磁极之间产生的磁场力使转子旋转带动阀杆移动。步进电机通过单片机控制，按照一定的预设程序发出脉冲信号，在电机定子绕组上施加脉冲信号，驱动转子动作。指令信号序列反向时，电子转动亦反向，所以脉冲信号可以控制电机正反两个方向自由旋转，调节阀杆上、下移动，改变阀针开度，实现流量调节。

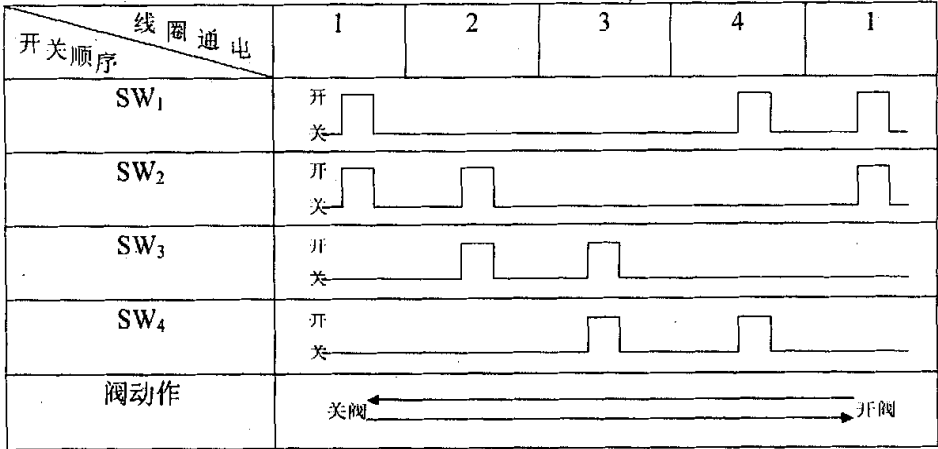


图 4-3 电动式膨胀阀动作原理

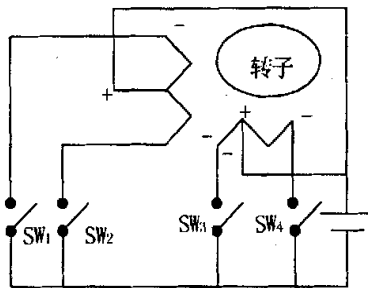


图 4-4 步进电机接线图

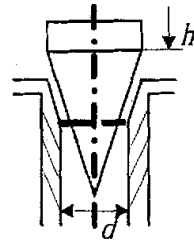


图 4-5 阀体通道结构简图

4.3.2 电子膨胀阀的流量特性分析

通常，对于电子膨胀阀流量特性的研究，是采用试验方法来获得压力—流量特性和流量—开度特性。鉴于缺少现成的实验装置，本节在理论上对电子膨胀阀的流量特性进行分析，为新工质的应用提供理论基础。

对于如图 4-5 所示的圆锥型电动式电子膨胀阀，由于其节流结构与热力膨胀阀相同，故仍采用热力膨胀阀的数学模型，沿用水力学公式来描述电子膨胀阀的流量特性^[41]。

$$m = C_d A \sqrt{2\rho(P_1 - P_2)} \quad (4-11)$$

其中, m —制冷剂流量 kg/s ; C_d —流量系数; A —阀的流通面积, m^2 ; ρ —进口制冷剂液体密度, kg/m^3 ; P_1 —制冷剂进口压力, Pa ; P_2 —制冷剂出口压力, Pa 。

美国 Detroit 公司 D.D.Wile 研究了热力膨胀阀的制冷剂流量特性后, 认为制冷剂进口密度和出口比体积决定了膨胀阀的流量系数, 并提出了流量系数的经验公式^[41]:

$$C_d = 0.02005\sqrt{\rho} + 0.634v \quad (4-12)$$

其中, ρ —膨胀阀进口处液态制冷剂密度, kg/m^3 ; v —膨胀阀出口处制冷剂比容, m^3/kg 。

本文分别对以 M10 和 HFC245fa、CFC12、HFC134a、HCFC22 为工质的圆锥型电子膨胀阀的变工况性能进行分析比较。采用第二章所述的 PT 状态方程计算各工质的热力学性质。

(1) 流量系数随运行工况变化的关系

根据模型可知, 对于给定型式的电子膨胀阀, 其流量系数与膨胀阀的结构参数没有关系; 图 4-6 是孔径为 1mm、针阀锥角为 36° 、200 脉冲时流量系数随工况变化的关系。

图 4-6 中 HCFC22、CFC12、HFC134a、HFC245fa-30 和 M-30 的运行工况为: 蒸发温度 $T_{\text{evap}}=30^\circ\text{C}$ 、冷凝温度 $T_{\text{cond}}=70^\circ\text{C}$, HFC245fa-60 和 M-60 的运行工况为: $T_{\text{evap}}=60^\circ\text{C}$ 、 $T_{\text{cond}}=100^\circ\text{C}$, 其中过冷度 T_{sub} 的变化范围为: $0\text{--}10^\circ\text{C}$ 。后面分析中的运行工况均为上述工况。由图中可以看出, 几种工质的流量系数 C_d 都随蒸发温度及冷凝温度的升高而下降, 但受蒸发温度变化的影响程度很小, 受冷凝温度变化的影响比较大。随过冷度的增加, 流量系数 C_d 也增加, 并且变化程度比较大。

在结构参数相同的情况下, HFC245fa 的流量系数最大, M10 的次之, HCFC22 的最小; 当温度工况升高时, M10 和 HFC245fa 的流量系数均变小, 但 HFC245fa 的仍是最大的, M10 的流量系数小于 CFC12 的。由此可见, 不同的工质具有不同的电子膨胀阀流量系数, 不同温度工况下的电子膨胀阀的流量系数也不同。

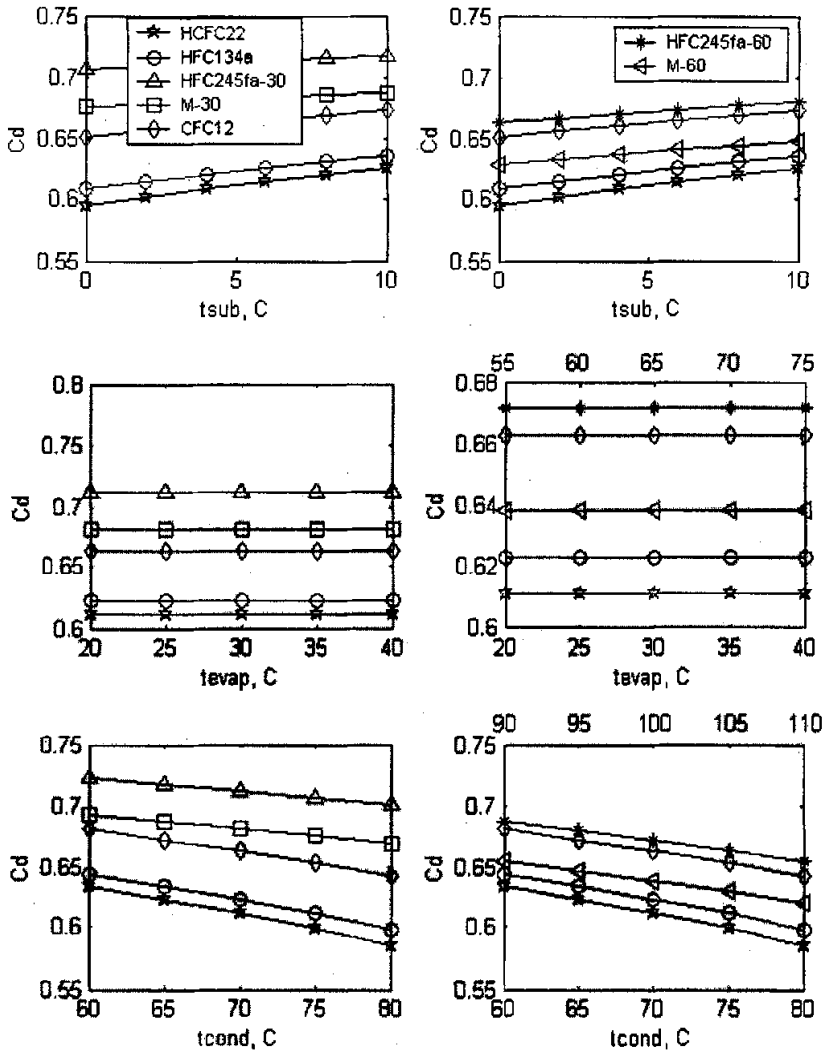


图 4-6 电子膨胀阀的流量系数随运行工况的变化关系

(2) 给定工况下工质流量随结构参数变化的关系

图 4-7 表示运行工况 ($T_{evap}=30/60^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{cond}=70/100^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{sub}=5^{\circ}\text{C}$) 不变时，工质流量随结构参数的变化情况。由计算结果可知，当孔径增大时，流量也增加，并且增加幅度越来越大；在针阀锥角增大时，流通面积减小，因此流量减小；但针阀锥角对制冷剂的流量影响比较小。当孔径和锥角不变时，流量随脉冲数的增加而增大，但增加的幅度越来越小。其中 HCFC22 的流量最大，CFC12 和 HFC134a 的流量相近；M10 和 HFC245fa 的流量相近。随着温度工况的升高，M10 和 HFC245fa 的流量增大；但在数值上仍是最小的，在相同结构下只为 HCFC22 的 60-70%，为 HFC134a 和 CFC12 的 70-75%。

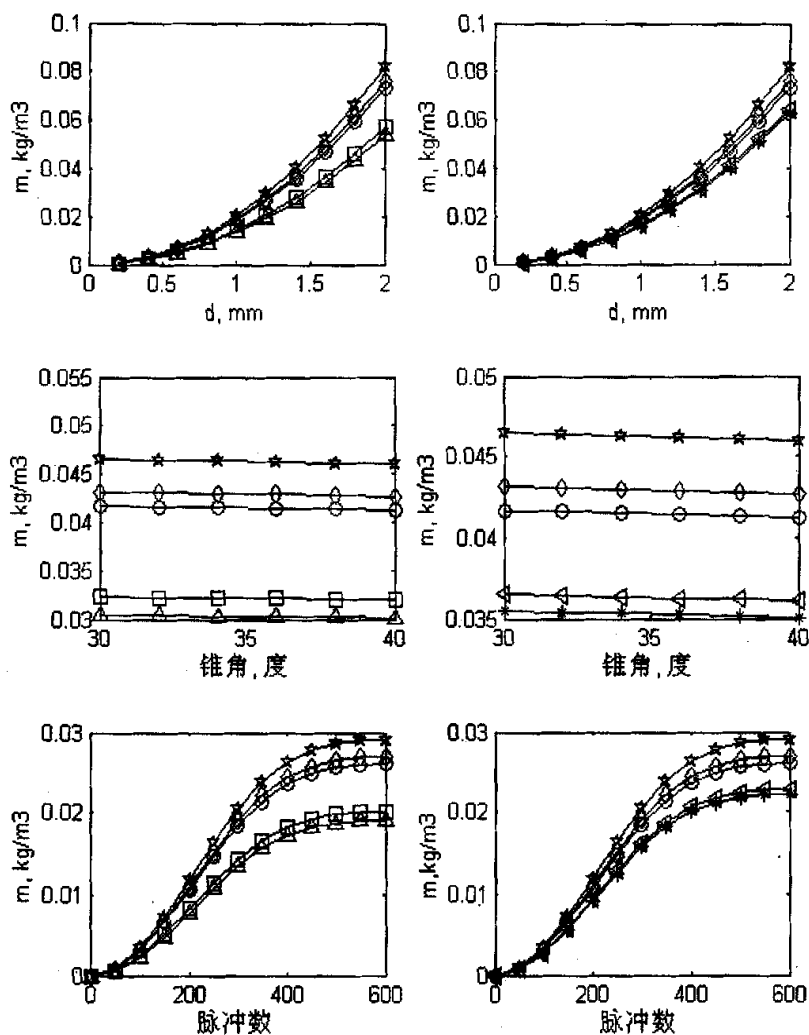


图 4-7 工质流量随结构参数的变化关系

(3) 工质流量随运行工况变化的关系

图 4-8 表示电子膨胀阀的结构参数一定，工质流量随运行工况的变化情况。此时，这几种工质的膨胀阀流量都随蒸发温度的升高而减小；随冷凝温度的升高而增大；随过冷度的增加而增大，但变化量相对较小。其中 HCFC22 的流量最大；HFC245fa 的流量最小，只为 HCFC22 的 60-70%、HFC134a 和 CFC12 的 70-80%；M10 的流量较 HFC245fa 大 5-10%，为 HCFC22 的 70-75%、HFC134a 和 CFC12 的 80-85%。

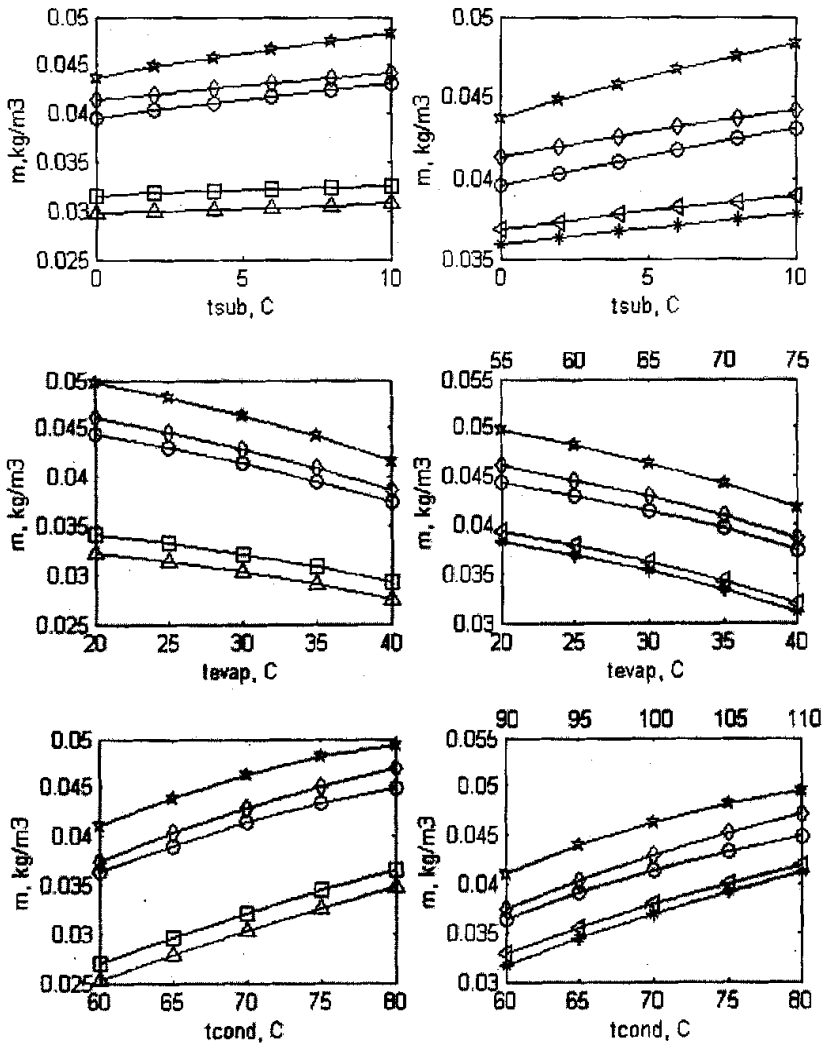


图 4-8 工质流量随运行工况的变化关系

由图 4-7 和图 4-8 可以看出，电子膨胀阀的结构参数中，流量对孔径 d 的变化和施加的脉冲数较为敏感，锥角的影响程度较小。而在相同结构参数下，不同工质的电子膨胀阀的流量是不同的，M10 的工质流量较 HFC245fa 大 5.17%、为 HFC134a 的 81.5%、为 CFC12 的 77.9%、为 HCFC22 的 73.9%；随温度工况的升高，M10 和 HFC245fa 的电子膨胀阀流量均增大。因此，对于不同的工作流体，要根据不同的流量要求选择合适的电子膨胀阀，尤其考虑到孔径的选择。如本文的分析中，若想获得与 HFC134a 相同的电子膨胀阀的工质流量，M10 的电子膨胀阀的孔径应为 HFC134a 的 1.1 倍。

(4) 电子膨胀阀容量随运行工况变化的关系

图 4-9 表示电子膨胀阀容量与运行工况的关系。

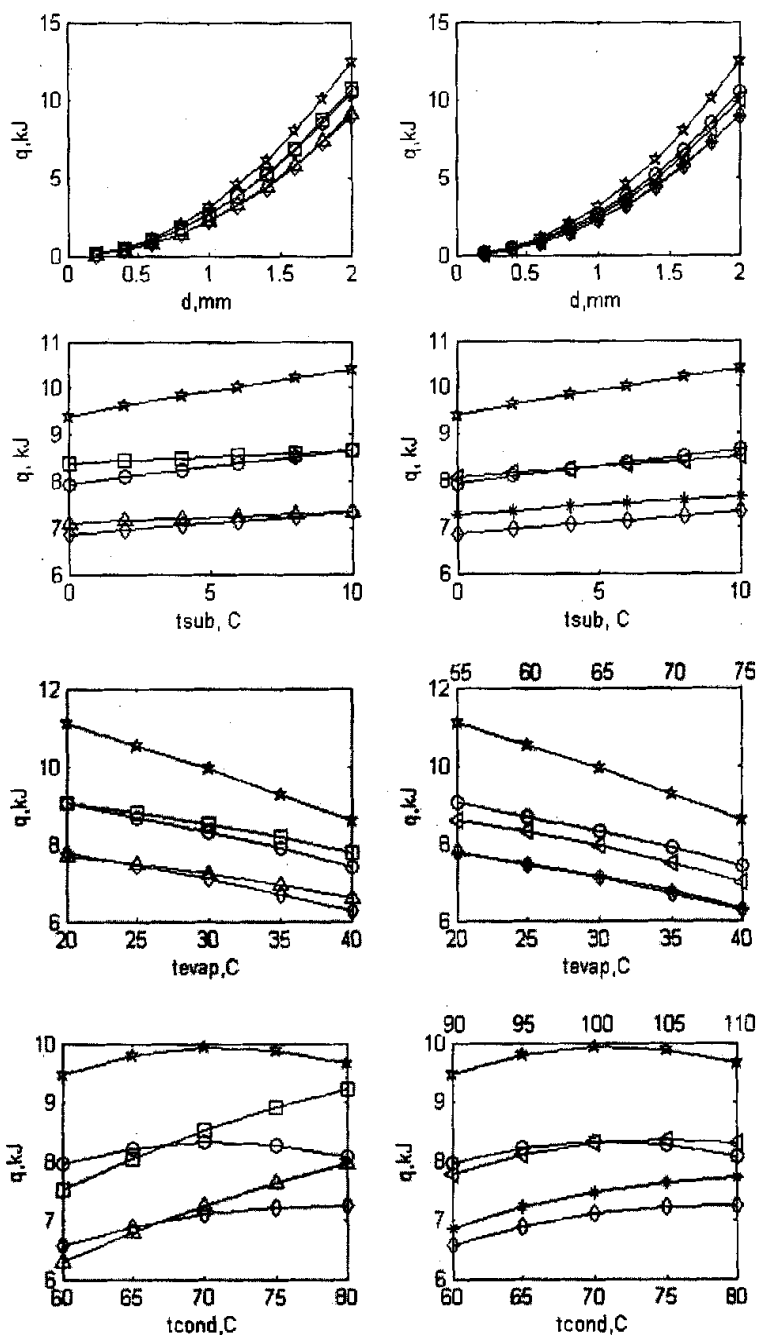


图 4-9 电子膨胀阀容量随运行工况的变化关系

通常所说的膨胀阀容量都是指一定压差下的额定容量，即阀门全开时，所流

过的工质流量在一定蒸发温度下完全蒸发所具有的制冷能力。由图 4-9 可知, 电子膨胀阀容量随结构参数的变化情况与电子膨胀阀的工质流量的变化情况相近, 对孔径变化的敏感度是最大的。在孔径为 2mm、其它结构参数相同的情况下, HCFC22 的膨胀阀容量最大, M10 和 HFC134a 的相差不多, HFC245fa 和 CFC12 的也很相近。运行工况的变化对这几种工质的影响程度基本相同。它们的电子膨胀阀容量随过冷度的增大而增加, 但过冷度变化的影响并不大; 随蒸发温度的升高而增加; 随冷凝温度的升高先增加后略有下降, 其中 HCFC22、CFC12、HFC134a 均在 $T_{cond}=70^{\circ}\text{C}$ 时膨胀阀容量最大, 而 M10 是在 $T_{cond}=105^{\circ}\text{C}$ 时膨胀阀容量最大, HFC245fa 的膨胀阀容量一直随冷凝温度升高而增大。

采用相同的电子膨胀阀和不同的工作流体, 获得的电子膨胀阀容量是不同的。对于 M10 的循环系统, 采用 HFC134a 的电子膨胀阀即可获得与 HFC134a 相同的电子膨胀阀容量; 而应采用大于 HCFC22 电子膨胀阀孔径的电子膨胀阀, 才能获得与 HCFC22 相同的电子膨胀阀容量。

4.4 本章小结

1、通过分析 M10 组分变化对循环性能的影响、可燃性、溶油性、环境特性等方面的性能, 可得到如下结论:

由于泄漏等原因导致 M10 组分改变时, 系统的 COP 和 q_v 的变化很小;

M10 微燃, 在空气中的燃爆下限和上限分别为 19%和 27%;

润滑油对工质的循环性能有一定影响, 其相溶性有待于实验的验证;

M10 的 TEWI 和 ICCP 值均低于 CFC114, 环境特性好。

2、借鉴文献中的实验值和计算公式, 计算得到 M10 的饱和液相粘度和饱和气相导热系数。M10 的粘度小于 HFC245fa 的、导热系数大于 HFC245fa 的; 因此 M10 的输运性能较 HFC245fa 更好。

3、对采用不同工质的电子膨胀阀的变工况性能进行了分析研究, 结果表明: 电子膨胀阀的流量系数与它本身的结构参数无关, 而与工质的热力学性质关系密切, 采用不同的工质, 其流量系数差别较大; 应根据具体工质的热物性参数, 选择合适孔径的电子膨胀阀, 以获得所需要的电子膨胀阀流量和电子膨胀阀容量。

第五章 结论与建议

着眼于余热资源利用、节能与环保,以及适应热泵高效率化、出力高温化的要求,本文在 90-110°C 的冷凝温度范围内,进行了 ODP 为 0 的新型中高温热泵混合工质的循环性能理论与实验研究。

主要结论如下:

1.从基本物性的角度看,适宜的热泵/空调工质应具有较低的标准沸点、较高的临界温度、较小的饱和液态定容热容、适中的饱和蒸汽定容热容和气相定容热容、较大的导热系数和较小的动力粘度。

2.两种用于常温热泵/空调系统的非共沸混合工质 M1、M2,具有 4-6°C 的相变温度滑移;在常温热泵和空调的理论标准工况下,理论循环性能均优于 HCFC22 的现有替代物 R407C;

七种由新物质组成的中高温热泵非共沸混合工质 M3-M9,在 $T_{\text{evap}}=60^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{\text{cond}}=100^{\circ}\text{C}$ 的工况下,理论 q_v 接近 $5000\text{kJ}/\text{m}^3$ 、理论 COP 在 6 左右;

三种由国内已商品化的物质组成的中高温热泵非共沸混合工质 M10-M12,具有 6-8°C 的相变温度滑移;在 $T_{\text{evap}}=60^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{\text{cond}}=100^{\circ}\text{C}$ 的工况下,理论 q_0 、 q_v 和 COP 均高于传统中高温热泵工质 CFC114。

3.非共沸混合工质 M10 与纯工质 HFC245fa 的对比循环性能实验测量表明,M10 的综合性能优于 HFC245fa,正常水流量下冷凝器出水温度达到了 98°C。实验 COP 与理论值相比过低,可用能分析表明原因在于压缩机的可用能损失和系统的热量损失过大。

4.对组分变化、可燃性、环境特性等方面的分析表明,M10 的组分变化对系统的循环性能的影响很小;M10 在空气中的燃爆下限和上限分别为 19%和 27%;M10 的环境特性好。借鉴已有文献中的运输性质实验值和计算式,分析得到 M10 的饱和液相粘度小于 HFC245fa 的、饱和气相导热系数大于 HFC245fa 的,M10 的运输性能好于 HFC245fa 的。

5.对采用不同工质时电子膨胀阀的变工况性能研究表明:流量系数与电子膨胀阀的结构参数无关,而与工质的热力学性质关系密切;采用不同的工质,其流量系数差别较大;应根据具体工质的热物性参数,选择合适孔径的电子膨胀阀,以获得所需要的电子膨胀阀流量和电子膨胀阀容量。

后续工作建议:

1.继续关注中高温热泵工质研究的国内外发展动向,及时更新物质的基本物性数据;对循环性能优良的工质进行 PVT_x 实验研究,开展输运性质、工质-润滑油的相溶性和物性等各方面的实验研究,填补新物质和混合工质的相关实验数据空白,为工质循环性能研究和后继应用提供基础数据。

2.对包含可燃组元的混合工质进行可燃性研究。

3.改进循环性能实验系统,包括采用性能较好的压缩机、改进保温设计、采用电子膨胀阀、改进系统的自动控制调节、实现系统的自动测量等。

参考文献

- [1] J.W.J.Bouma, 热泵技术的国际发展趋势, 制冷技术, 1998, (3): 19-21
- [2] T.Saito, T.Yshii. Regional reports-Asia and Pasipic. 7th International EnergyAgency Conference on Heat Pump Technologies. 2002, 1: 38-46
- [3] 龙惟定, 白玮等, 中国住宅空调的未来发展, 2001 年全国热泵和空调技术交流会论文集
- [4] 李新国, 中、高温热泵及其用压缩式制冷机的研究: [硕士学位论文], 天津: 天津大学, 1989
- [5] Honjo K, et al. Current status of super heat pump energy accumulation systems, Heat pumps for Energy Efficiency and Environmental Progress, 1993: 553-561
- [6] Mottal R., Heat pump technology and working fluids, XIXth International Congress of Refrigeration, Holland, 1995, B4: 1334-1341
- [7] 刘南希, 史琳等, 中高温热泵工质及试台研究, 工程热物理学报, 2003, 24(1): 6-8
- [8] 陈东, 压缩式中高温热泵低环害循环工质的理论和实验研究: [博士学位论文], 天津: 天津大学, 1997
- [9] 赵力, 中高温地热热泵循环工质及系统智能调控的研究: [博士学位论文], 天津: 天津大学, 2001
- [10] 李廷勋, 郭开华等, 混合工质高温水源热泵计算机模拟工程热物理学报, 2002, 23(5): 543-546
- [11] 李廷勋, 郭开华等, 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
- [12] M.I.Molina, F.S.Rowland, Nature, 1974, 249:810
- [13] James M. Calm and David A. Didion, Trade-offs in refrigerants selections: past, present, and future, Int. J. Refrig., 1998, Vol.21, No.4: 308-321
- [14] 中国保护臭氧层行动, 污染控制, 1999.6
- [15] JPCC, Summary for Policymakers, A Report of Working Group 1 of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001
- [16] 中国制冷空调工业协会, 中国制冷空调, 2001, 6
- [17] 张焕芬, 高效的节能装置—热泵、地热能, 2002, (2): 13-15
- [18] Akio Miyara, Shigeru Koyama, Int. J. Refrig., 1992, 15(1): 35-40
- [19] Leon Liebenberg, Josua P Meyer. ASHARE Trans., 1998, 104(1): 418-429
- [20] Vance Payne W, Pritr A, Domanski, Jaroslaw Muller. NISTIR report (No. 6330).1996

- [21] Kazuo Nakatani, Mitsubiro Ikoma, Koji Arita, Yuji Yoshida. National Technical Report, 1989, 35(6):12-16
- [22] B. Rakhesh et al, Performance comparison of HFC227 and CFC114 in compression heat pumps, Applied Thermal Engineering, 2003, 23: 1559 - 1566
- [23] S. Devotta and V. Rao Pendyala, Thermodynamic screening of some HFCs and HFEs for high-temperature heat pumps as alternative to CFC114, Int. J. Refrig., 1994, 17: 338-342
- [24] S. Devotta, Alternative Heat pump working fluids to CFCs, Heat Recovery Systems & CHP, 1995, 15 (3): 273-279
- [25] Bare J C, Simulation of performance of chlorine-free fluorinated ethers and fluorinated hydrocarbons to replace CFC-11 and CFC-114 in chillers, ASHRAE Trans., 1992, 99: 397-407
- [26] Bare J C, Identifying and evaluating alternatives to CFC-114 for navy shipboard chillers, ASHRAE J., 1996, (1): 44-46
- [27] S. Devotta, S. Gopichand and V. Rao Pendyala, Comparative assessment of some HCFCs, HFCs, and HFEs as alternatives to CFC11, Int. J. Refrig., 1994, 17(1): 32-39
- [28] Kazachki G S, Gage C C, et al, Calorimeter performance tests of HFC-245ca and HFC-245fa as CFC-11 replacement, Proc. of the International CFC and Halon alternatives Conference, Washington DC, October, 1996
- [29] Sukumar, Devotta, V. Rao Pendyala, Thermodynamic Screening of Some HFCs and HFEs for High-temperature Heat Pumps as Alternative to CFC114, Int. J. Refrig., 1994, 17: 338-342
- [30] Göktun, Selahattin, Selection of working fluids for high-temperature heat pumps Energy 1995, 20(7): 623-625
- [31] Defibaugh, Dana R., Moldover, Michael R., Compressed and saturated liquid densities for 18 halogenated organic compounds, Journal of Chemical and Engineering Data, 1997, 42(1): 160-168
- [32] J. V. Widiatmo, Y. Morimoto, and K. Watanabe, Measurements of Bubble-Point Pressures and Liquid Densities of Binary Mixtures: Trifluoromethyl Methyl Ether (HFE-143m) + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a), and Trifluoromethyl Methyl Ether (HFE-143m) + Pentafluoroethane (HFC-125), J. Chem. Data, 2002, 47(5): 1246-1252
- [33] Tomohiro Sotani, Hironobu Kubota, Vapor pressures and PVT properties of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC245fa), Fluid Phase Equilibria, 1999, 161: 325-335

- [34] Giovanni Di Nicola, Giuliano Giuliani and Fabio Polonara, Saturated Pressure and P-V-T Measurements for 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane(R236fa), J. Chem. Eng. Data 1999,44:696-700
- [35] Laesecke Arno, Defibaugh Dana R, Viscosity of 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane and 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane at saturated-liquid conditions from 262K to 353K, Journal of Chemical and Engineering Data, 1996, 41(1): 59-62
- [36] Perkins R, Cusco L., etc, Thermal conductivities of alternatives to CFC-11 for foam insulation, Journal of Chemical and Engineering Data, 2001, 46(2): 428-432
- [37] 朱瑞琪, 孙毅刚、刘国华, 制冷空调设备的变频能量调节, 制冷技术, 1995, 20
- [38] Itoh H. Improvement of a heat pump room air-conditioner by use of pulse-motor-driver expansion valve, ASHRAE Transactions, 1986, 192: 164-172
- [39] Mitsui M. Improvement of Refrigerant Flow Control Method in Automotive Air-conditioners, SAE Trans, 1987, 196, Section1: 67-78
- [40] Thuesen S.E. et. al., Improved control of liquid injection into display case evaporators, ASHRAE Transactions, 1985, 91, Part 1A, 2861: 80-91
- [41] 翁文兵等, 电子膨胀阀的制冷剂流量特性的试验研究, 流体机械, 1998, 26(10): 58-61
- [42] Gabrieli C and Vamling L, Changes in optimal distribution of heat exchanger area between the evaporator and suction gas heat exchanger when replacing R22 with R407C, Int. J. R., 1998, 21(6): 44-451
- [43] Gabrieli C and Vamling L, Changes in optimal design of a dry-expansion evaporator when replacing R22 with R407C, Int. J. R, 1998, 21(7): 518-534
- [44] 马利敏, 新型中高温热泵工质的研究: [硕士学位论文], 天津: 天津大学, 2003.6
- [45] David A. Diddion, Donald B. Bivens, Role of refrigerant mixtures as alternatives to CFCs, Int.J.Refrig., 1990, 13: 163-175
- [46] M.Högberg, L.Vamling, Calculation methods for comparing the performance of pure and mixed working fluids in heat pump applications, Int.J.Refrig., 1993, 16: 403-412
- [47] Marine Högberg and Thore Berntsson, Non-azeotropic mixtures as working fluids in two-stage economizer-type heat pump, Int.J.Refrig., 1994, 17(6): 417-429
- [48] W.J.Mulroy, P.A.Domanski, Glide matching with binary and ternary zeotropic refrigerant mixtures. Part 1. An experimental study, Int. J. Refrig. 1994, 17(4): 220-230
- [49] Poling, Bruce E., The properties of gases and liquids, 5th, New York: McGraw-Hill, c2001

- [50] J.M. Smith, Introduction to chemical engineering thermodynamics, 6th ed., Boston: McGraw-Hill, c2001.
- [51] Navin C. Patel and Aryn S. Teja, A new cubic equation of state for fluid and fluid mixtures, Chem. Eng. Science, 1982, 37(3): 463-473
- [52] 郑臣明, CF3I 的热力学性质与制冷、空调循环性能研究: [硕士学位论文], 天津: 天津大学, 2003.12
- [53] 李海龙, 空调系统中碳氢化合物阻燃剂混合工质替代 HCFC22 的研究: [硕士学位论文], 天津: 天津大学 2002.1
- [54] Sukumar Devotta and V. Rao Pendyala. Thermodynamic screening of some HFCs and HFEs for high-temperature heat pumps as alternative to CFC114. Int. J. Refrig. 1994. 17(5): 338-342
- [55] Mark O. McLinden. Thermodynamic properties of CFC alternatives: A survey of the available data. Rev. Int. Froid. 1990, 13: 149-161.
- [56] Duan-Yuanyuan and Shi-Lin. Thermophysical Properties of Trifluoroiodomethane(CF₃ I). Journal of Tsinghua University. 1999, 20(2): 133-138.
- [57] J.M.Calm. Refrigerant Data Summary, Engineered System, 2001, 18(11):74-88
- [58] 田贯三, 可燃制冷剂爆炸理论与燃烧爆炸抑制机理的研究: [博士学位论文], 天津: 天津大学, 2000.6
- [59] 杨昭, 马一太等, 热泵空调系统含可燃组元混合物的最危险泄漏工况和泄漏点, 太阳能学报, 1999, 20 (1): 81-86
- [60] 俞炳丰, 制冷与空调应用新技术, 北京: 化学工业出版社, 2002
- [61] Steven K. Fischer. Total equivalent warming impacts: a measure of the global warming impact of CFC alternatives in refrigerating equipment, Int. J. Refrig, 1993, 16(6): 423-428
- [62] 朱明善, 史琳, 从 LCCP 的观点展望制冷剂的应用和发展趋势, 第十四届中国制冷展报导, 北京, 2003
- [63] 王军荣, HCFC22 替代物的理论研究及 R407C 气相粘度的实验研究: [硕士学位论文], 西安: 西安交通大学, 2001.5
- [64] Asa Wahlstrom, Lennart Vamling, Solubility of HFCs in pentaerythritol tetraalkyl esters: Journal of Chemical and Engineering Data, 2000, 45(1): 97-103
- [65] 葛芊, 阴建民, 何茂刚、刘志刚, 替代工质 R152a 与 R152a/R22 的溶油性研究, 西安交通大学学报, 1996, 30 (5): 12-16
- [66] Laesecke Arno, Richard F.Hafer, Viscosity of fluorinated propane isomer. 2. Measurements of three compounds and model comparisons, Journal of Chemical and Engineering Data, 1998, 43: 84-92

- [67] Assael, M.J. Polimatidou, S.K., Measurements of the viscosity of refrigerants in the vapor phase, *International Journal of Thermophysics*, 1997, 18(2): 353-366
- [68] Van der Gulik, P.S., Viscosity of the refrigerant 1,1-difluoroethane along the saturation line(R152a): *International Journal of Thermophysics*, 1993, 14(4): 851-864
- [69] Oliveira C.M.B.P., Wakeham, W.A. Viscosity of liquid R134a, *International Journal of Thermophysics*, 1993, 14(1): 33-4
- [70] Perkins, R., Cusco, L., Howley, J., Laesecke A., Thermal conductivities of alternatives to CFC-11 for foam insulation, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2001, 46(2): 428-432
- [71] Dohrn Ralf, Treckmann Rolf, Heinemann Torsten, Vapor-phase thermal conductivity of 1,1,1,2,2-pentafluoropropane, 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, 1,1,2,2,3-pentafluoropropane and carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 158-160: 1021-1028
- [72] U.Gross, Y.W.Song, Thermal Conductivity of the New Refrigerant: R134a, R152a, and R123 Measured by the Transient Hot-Wire Method, *Int.J.Thermophys.*, 1992, 13: 957-983

发表论文和科研情况说明

发表论文:

- [1] 张宇, 王怀信, 马利敏, 一种新的中高温热泵工质, 中国工程热物理工程热力学与能源利用学术会议论文集, 西安, 2004: 636-640
- [2] 张宇, 王怀信, 马利敏, 一种新的中高温热泵工质, 工程热物理学报, 已录用
- [3] 张宇, 王怀信, 马利敏, 一种空调工况下 HCFC22 的混合工质替代物, 已投制冷学报
- [4] 王怀信, 张宇, 郑臣明, 马利敏, CF_3I 作为冰箱制冷剂的理论循环分析, 制冷学报, 已录用

专利:

- [1] 一氯二氟甲烷的混合工质替代物, 申请号: 200410019859.3
- [2] 一组热力膨胀阀组件, 专利号: ZL 03 2 57687.0
- [3] 二氯二氟甲烷的混合工质替代物, 已经申报

符号表

P	压力	v	比容
T	温度	t	温度
A	换热面积	Δt	温差
ρ	密度	π	压比
q_h	单位质量制热量	q_v	单位容积制热量
\dot{Q}_h	制热量	COP	循环性能系数
μ	粘度	λ	导热系数
c_p	定压比热	R	气体常数
h	比焓值	s	比熵值
e	可用能	K	传热系数
\dot{m}	质量流量		

下标

$evap$	蒸发	$cond$	冷凝
sup	过热	sub	过冷
ij	某组元	dis	排气
r	对比态	sat	饱和态
w	水	c	临界态

上标

'	进口	"	出口
v	汽相	l	液相

致 谢

驻足回望，在北洋园已经七个年头了，熟悉了这里的路、这里的物和这里的人，记忆了其中的酸甜苦辣。

三年前，从师于我的导师，王怀信教授的门下。王老师科学严谨的治学态度、富于创新的科研精神、渊博的知识和坦荡的为人处事方式都使我受益匪浅。承蒙王老师的一次次教诲，尤其一年前准备选题时的煞费苦心，我今天如期完成了硕士论文。在此对王老师三年来的细微关心与耐心指导表示衷心的感谢！

赵力副教授，如师如友；有对学习和论文工作提出的宝贵意见，也有闲暇时间的侃侃而谈、破喉歌唱。郑宗和高级工程师、李惟毅教授、诸凯高级工程师、李汛副教授、李立新老师等诸位师长在求学期间给予了多方面的关心与帮助，在此对各位老师表示感谢！

马利敏、杨强、王继霄、王建栓、还有远在他乡的郑臣明，感谢他们创造了和谐、团结、友爱的集体氛围，使我的论文能够顺利完成。大学七载的同窗挚友李慧玲以及王兴刚、杜瑞建等众多好友，生活三载的室友宋颖、胡晓莉、张新画，还有九八热能的所有兄弟姐妹，正是因为有了他们，我的学生生活才变得如此的丰富多彩！感谢朋友之间的真诚情谊！

感谢我的家人二十几载的关爱与教诲、十二载车站送别时的唠叨与叮咛；感谢我的男朋友在身边无微不至的关照，仅以此文献给他们！