

国家自然科学基金项目(51674188、51874229、51504182)

陕西省创新人才推进计划——青年科技新星项目(2018KJXX-083)

中国博士后科学基金资助项目(2015M582685)

陕西省 (15JQ5187)

陕西省 (1466)

陕西省引进高层次人才及陕西省“百人计划”启动基金项目

跨临界CO₂

循环系统的膨胀及功回收技术研究

张 波 / 著

Kua Linjie CO₂

Xunhuan Xitong De Pengzhang Ji Gong Huishou Jishu Yanjiu

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

基金项目(51674188、51874229、51504182)

推进计划——青年科技新星项目(2018KJXX-083)

中国博士后科学基金资助项目(2015M582685)

陕西省自然科学基金项目(2015JQ5187)

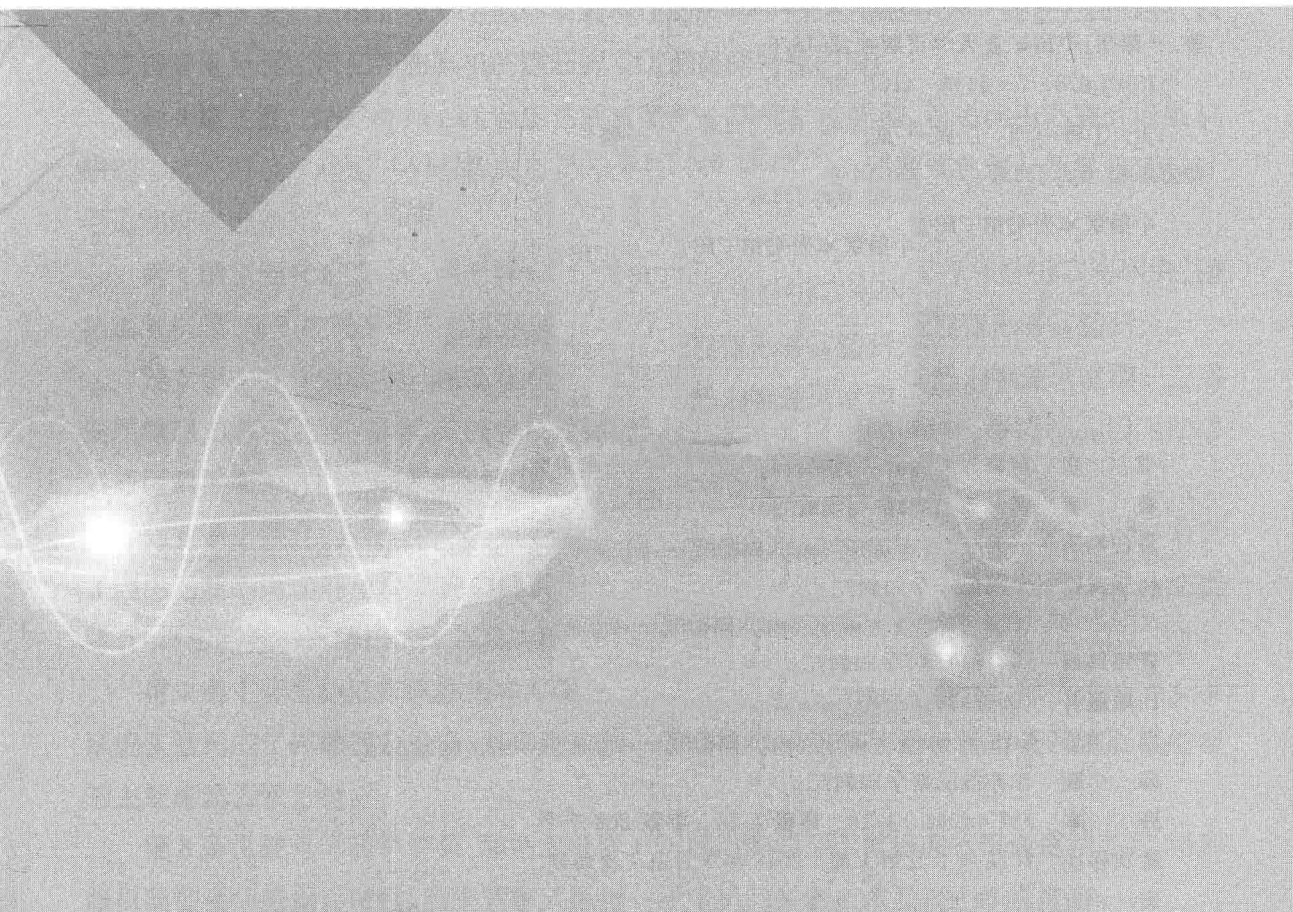
陕西省教育厅基金项目(15JK1466)

陕西省引进高层次人才及陕西省“百人计划”启动基金项目

跨临界CO₂

循环系统的膨胀及功回收技术研究

张 波 / 著



中国矿业大学出版社

内 容 简 介

跨临界 CO₂ 循环系统以其独特的运行特性在对能源的高效利用和环境保护方面具有技术优势,成为热泵制冷等相关领域的研究热点。本书全面介绍了国内外及作者团队在跨临界 CO₂ 循环系统特性及其膨胀和功回收设备方面的研究成果。对典型改进跨临界 CO₂ 循环的 COP 和焓损失等方面进行了理论分析;围绕系统最优运行控制问题,研究了带膨胀机的典型 CO₂ 循环在多种工况下 COP 对控制参数高压侧压力和级间压力的敏感性。针对自由活塞式膨胀机无转动机构的特点,首次提出滑杆式膨胀机吸、排气控制机构,解决了自由活塞式膨胀机进、排气控制这一技术难题。在样机开发过程中又提出浮动活塞结构,解决了因缸体间不同轴引起的活塞摩擦力增大甚至卡死的问题。建立了热力学和动力学数值模型,搭建了跨临界 CO₂ 系统和空气实验台,对样机的工作特性进行了深入的研究。

本书通过理论分析、实验研究和数值模拟对跨临界 CO₂ 循环系统的特性及其膨胀和功回收技术进行了阐述,以期为跨临界 CO₂ 循环技术进一步发展提供一定的理论基础和实践指导。

图书在版编目(CIP)数据

跨临界 CO₂ 循环系统的膨胀及功回收技术研究/张波

著. —徐州:中国矿业大学出版社,2018.9

ISBN 978 - 7 - 5646 - 4107 - 8

I. ①跨… II. ①张… III. ①二氧化碳—循环系统—
动力工程 IV. ①TK

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 227639 号

书 名 跨临界 CO₂ 循环系统的膨胀及功回收技术研究

著 者 张 波

责任编辑 王美柱

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 江苏淮阴新华印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 7.75 字数 208 千字

版次印次 2018 年 9 月第 1 版 2018 年 9 月第 1 次印刷

定 价 30.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

在氟利昂工质替代研究中,CO₂以其优异的环保特性和良好的热物性受到广泛关注,但在普通制冷空调应用场合下必须采用的跨临界 CO₂ 制冷循环由于巨大的节流损失导致其效率远低于传统氟利昂制冷系统,因此,国内外研究者提出了许多循环改进措施。其中,用高效 CO₂ 膨胀机替代节流阀并回收膨胀功被认为是最有节能潜力的措施。本书通过数值模拟,比较了不同循环方式下的跨临界 CO₂ 系统性能特性及其变化规律,分析了带膨胀机的跨临界 CO₂ 循环中影响循环效率的主要参数及其作用规律,研制出新型的自由活塞式膨胀—压缩机,并对其热力过程和动力特性进行了深入理论分析和试验研究。全书共分为八章:

第 1 章主要介绍跨临界 CO₂ 循环系统特性及其膨胀技术的研究进展。

第 2 章主要介绍跨临界 CO₂ 循环系统特性的热力学研究,包括系统主要部件的损失、典型改善措施分析比较和带膨胀机的跨临界 CO₂ 循环的特性研究。

第 3 章主要介绍跨临界 CO₂ 自由活塞式膨胀—压缩机的研制,包括自由活塞式膨胀机研制中的关键技术问题分析和解决方案、单作用和双作用自由活塞式膨胀—压缩机的设计与运动规律分析。

第 4 章主要介绍双作用跨临界 CO₂ 自由活塞式膨胀—压缩机工作特性的实验研究,包括膨胀机吸、排气控制原理的验证和膨胀机的工作频率、膨胀腔内压力变化等实验研究。

第 5 章主要介绍双作用跨临界 CO₂ 自由活塞式膨胀—压缩机的热力学理论模型。应用变质量热力学、工程热力学、传热学及流体力学等理论,考虑泄漏、摩擦、传热和孔口流动阻力等因素的影响,建立了较为完善的热力学模型。

第 6 章主要介绍双作用跨临界 CO₂ 自由活塞式膨胀—压缩机的动力学理论模型,研究了自由活塞的运动规律及其受力情况和控制滑杆的运动规律以及压缩机的阀片的运动规律,计算出膨胀—压缩机的效率及内部摩擦功耗和碰撞功耗。

第 7 章主要介绍双作用跨临界 CO₂ 自由活塞式膨胀—压缩机的研究,包括跨临界 CO₂ 系统实验台的工作原理及设备、双作用膨胀—压缩机样机的热动力模型验证和膨胀机性能的主要影响因素分析。

第 8 章主要介绍研究结果,包括跨临界 CO₂ 循环的典型改善措施的最佳适用范围、带膨胀机典型循环的运行特性、自由活塞式膨胀—压缩机的关键技术及其工作特性等。

本书撰写过程中,参考了大量国内外的著作和科技文献等资料,在此谨向相关文献资料

的作者表示衷心的感谢！感谢西安科技大学姬长发教授、刘浪副教授和张小艳副教授等长期对作者的帮助和指导。

本书虽然在跨临界 CO₂ 循环系统的膨胀和功回收技术研究方面取得了一定的成果，但是仍有许多内容有待进一步深化、拓展和完善。由于笔者的水平所限，书中难免出现不妥之处，敬请各位专家和读者批评指正。

著 者

2018 年 4 月

目 录

1 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 自然工质 CO ₂	5
1.3 跨临界 CO ₂ 循环技术	7
1.4 跨临界 CO ₂ 循环膨胀技术的研究现状	11
1.5 主要研究内容	16
2 跨临界 CO ₂ 循环系统的热力学研究	18
2.1 跨临界 CO ₂ 基本循环	18
2.2 跨临界 CO ₂ 基本循环的主要损失分析	19
2.3 跨临界 CO ₂ 循环性能的典型改善措施	22
2.4 跨临界 CO ₂ 循环系统的热力学模型	26
2.5 跨临界 CO ₂ 循环典型改善措施的计算结果	29
2.6 带膨胀机的跨临界 CO ₂ 循环的特性研究	34
2.7 本章小结	48
3 跨临界 CO ₂ 自由活塞式膨胀—压缩机的研制	50
3.1 跨临界 CO ₂ 膨胀机型式的确定	50
3.2 自由活塞式膨胀机研制中的关键问题	51
3.3 单作用自由活塞式膨胀—压缩机	53
3.4 双作用自由活塞式膨胀—压缩机	58
3.5 本章小结	66
4 双作用自由活塞式膨胀—压缩机工作特性的实验研究	67
4.1 实验装置	67
4.2 实验结果及分析	68
4.3 本章小结	71

5	双作用自由活塞式膨胀—压缩机的热力学模型	73
5.1	控制容积内工质的能量方程	73
5.2	控制容积内工质的质量变化	74
5.3	孔口流动模型	75
5.4	泄漏模型	76
5.5	传热方程	78
5.6	膨胀机和压缩机的耦合求解	80
5.7	本章小结	82
6	双作用自由活塞式膨胀—压缩机的动力学模型	83
6.1	活塞受力分析	83
6.2	活塞的运动模型	83
6.3	膨胀—压缩机的气阀运动模型	84
6.4	膨胀—压缩机的效率和功耗分析	86
6.5	本章小结	87
7	双作用自由活塞式膨胀—压缩机的研究	88
7.1	实验台系统	88
7.2	膨胀—压缩机的实验及计算结果分析	98
7.3	本章小结	103
8	结论	104
	参考文献	106

1 绪 论

1.1 研究背景

自 20 世纪 70 年代以来,随着经济和技术的快速发展,人们对生活质量的要求日益提高,制冷业在改善人们的居住环境和提高生活品质方面有其他行业所无法替代的地位。文献[1]列出的国际制冷学会提供的数据显示,全球有二百万人在从事制冷行业,年销售额估计在 2 000 亿美元左右,全球制冷设备的使用量巨大(表 1-1)。但是,制冷行业方便和改善人们生活的同时所带来的环境问题也日益加剧,由此引发的臭氧层破坏和全球变暖问题成为全球关注的热点。

表 1-1 全球制冷设备的使用量^[1]

使用范围	运行中的设备和装置数量
家用制冷	$(700 \sim 1\,000) \times 10^6$ 台(1996 年)
商用制冷	
超级市场	117 000 台(估计)
冷凝机组	2 850 000 台(1999 年价格估计)
独立式展示柜	10 000 000 台(1998 年)
其他	13 250 000 台(全球冷库容量的 1/20)
农业-食品	
散装牛奶冷却器	5 000 000 台(1996 年)
工业制冷	
冷库	$300 \times 10^6 \text{ m}^3$ (1997 年)
空调(风冷系统)	
房间空调器	79×10^6 (1998 年)
无风道单元式及分体式空调器	89×10^6 (1998 年)
有风道分体式系统	55×10^6 (1998 年)
商用单元式空调系统	16×10^6 (1998 年)
空调(冷水机组)	856 000 台(1998 年)
冷藏运输	
海运集装箱	410 000 个(1997 年估价估计)
冷藏船	1 088 艘(1998 年)

续表 1-1

使用范围	运行中的设备和装置数量
冷藏运输	
冷藏铁路车厢	80 000 个(1998 年)
公路运输	1 000 000 台(1998 年)
商船队	30 000 艘(2000 年)
公交车与大客车	320 000 个(1998 年)
汽车空调	
小轿车和商用车辆	380×10^6 (1999 年)
热泵	
家用热泵	110×10^6 (2001 年)
商用及公用热泵	15106 (2001 年)
工业热泵	30 000 (2001 年)

1.1.1 臭氧层的破坏^[2-6]

众所周知,大气臭氧层是地球的一道天然屏障,它能够吸收太阳光中波长为 $300\ \mu\text{m}$ 以下的紫外线,使地球上的人类和动植物免受紫外线的伤害。根据联合国环境规划署(UNEP)提供的资料,臭氧层每减少 1%,对动物有伤害的紫外线辐射量会增加 2%。因此,臭氧层的破坏,对人类身体健康与生物的生长会产生非常严重的后果。

1974 年,美国加利福尼亚大学的 Rowland 教授和 Molina 博士在发表的论文中首次指出,排放出的 CFCs 和 HCFCs 类物质具有非常稳定的化学性质,会长时间滞留在大气中,当到达大气平流层时,在太阳紫外线的照射下,游离出的氯原子会与臭氧分子发生连锁反应,分解臭氧分子。一个 CFC 分子游离出的氯原子,可以分解 10 万个臭氧分子,从而造成臭氧层的严重破坏。1985 年,科学家首次发现了南极上空的臭氧层空洞,证实了 Rowland 教授和 Molina 博士的预言。由此引发了人们对由于人造化合物中氯和溴元素引起的臭氧层变薄的关注。

经过商讨,国际上于 1985 年缔结了《保护臭氧层维也纳公约》,1987 年缔结了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,限制生产和销售消耗臭氧层物质,如 R12 等 CFCs 类物质,开始了全球合作保护地球臭氧层的行动。1990 年缔约国通过了《伦敦修正案》,规定了逐步削减和禁用 CFCs 类和哈龙类物质的要求和时间表,但对 HCFCs 类物质没有提出相应的限制要求。因此,缔约国于 1993 年又通过了《哥本哈根修正案》将 HCFCs 类物质纳入受控物质名单,并规定了相应的逐步削减与禁用时间表。规定以 1989 年 CFCs 消耗量的 3.1%加上 1989 年 HCFCs 消费量(以 ODP 加权计算)作为“基准”,在此“基准”上,所有国家的 HCFCs 类物质生产量,于 1996 年 1 月 1 日起冻结,并于 2004 年 1 月 1 日消减 35%,2010 年 1 月 1 日消减 65%,2020 年 1 月 1 日消减 99.5%(0.5%仅用于现有设备的维修),到 2030 年全面停用。1997 年通过的《蒙特利尔议定书》进一步将发达国家原定的 HCFCs 类物质最后禁用时间从 2030 年提前到 2020 年,并把“基准”从原来 1989 年 CFCs 消费量的 3.1%改为 2.8%。对发展中国家,规定 2016 年 1 月 1 日冻结在 2015 年的消费水平上,并于 2030 年 1 月 1 日起禁止生产和使用。1999 年的《北京修正案》决定发达国家于 2004 年将其

HCFCs 类物质生产冻结在其 1989 年生产和消费的水平上,并在其后可以生产不超过其冻结水平的 15%来满足其国内基本需要,发展中国家于 2016 年将其 HCFCs 类物质生产冻结在其 2015 年生产和消费水平上,并在其后可以生产不超过其冻结水平的 15%来满足国内基本需要^[2]。

为了保护臭氧层,我国于 1991 年 6 月加入了《议定书》,并根据规定从 1999 年开始逐步消减并最终停止消耗臭氧层物质的生产和使用。因此,1999 年,国务院批准了《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案(修正案)》,规定了相关行业消耗臭氧层物质的淘汰计划和淘汰目标。为了保证在规定期限内实现 CFCs 物质的淘汰,2004 年国家环境保护总局颁布了《关于禁止生产、销售以全氯氟烃为制冷剂的工商制冷用压缩机及其相关产品的公告》,规定自 2005 年 1 月 1 日起,任何企业不得生产,7 月 1 日起不得销售,以 CFCs 物质为制冷剂的工商制冷用压缩机及其相关产品。

1.1.2 全球变暖^[7-14]

自 19 世纪工业革命以来,随着人类活动的加剧,排放的温室气体与日俱增,其中 CO₂ 增加了约 30%,N₂O 增加了 13%,CH₄ 和 CFCs 也显著增加,导致全球气候逐渐变暖。数百位科学家组成的“政府间气候变化委员会”(IPCC) 2001 年公布的具有权威性的全球气候变化评估显示:全球表面温度自 1861 年起开始上升,在 20 世纪已增加 0.6±0.2℃;20 世纪 50 年代后期以来,近地球 8 km 内大气温度,每 10 年增加 0.1℃;雪盖范围自 20 世纪 60 年代后期以来可能减少了 10%;北半球中、高纬度地区每年的河、湖冰盖期大约减少 2 周,北极地山区冰川出现大范围退缩现象;全球平均海平面上升了 0.1~0.2 m。此外,IPCC 对 1990~2100 年全球气候变化的预测也是不容乐观。全球变暖会使地球降水量重新分配,冰川和冻土消融,海平面上升,危害自然生态系统的平衡,从而威胁人类的食物供应和居住环境。因此,全球变暖是继臭氧层破坏之后,世界各国关注的另一个主要环境问题。

为了人类免受气候变暖的威胁,1997 年 12 月《联合国气候变化框架公约》第 3 次缔约方大会在日本京都召开。149 个国家和地区的代表通过了旨在限制发达国家温室气体排放量以抑制全球变暖的《京都议定书》。常规制冷剂氯氟烃(CFCs),氢氯氟烃(HCFCs)和一度认为是最理想的替代工质氢氟烃(HFCs)均被认为会产生温室气体而被列为受控物质。我国也于 1985 年签署了该协议。

制冷剂通过温室效应使全球气候变暖,为了衡量其对全球气候变暖的影响,通常用全球变暖潜能值 GWP(Global Warming Potential)表示,以 CO₂ 的值为基准,规定为 1。表 1-2 列出了一些典型的制冷剂对环境的影响。

表 1-2 制冷剂对环境的影响^[13]

制冷剂		ODP	GWP(100 年)
CFCs	CFC-11	1	4 000
	CFC-12	1	8 500
HCFCs	HCFC-22	0.055	1 700
	HCFC-141b	0.11	630
	HCFC-142b	0.065	2 000

续表 1-2

制冷剂		ODP	GWP(100 年)
HFCs	HFC-134a	0	1 300
	R-407C (HFC-32/125/134a)	0	1 600
	R-410A (HFC-32/125)	0	2 200
自然工质	Carbon dioxide (R-744)	0	1
	Ammonia (R-717)	0	0
	Isobutane (HC-600a)	0	3
	Propane (HC-290)	0	3
	Cyclopentane	0	3

制冷系统采用一种制冷剂运行时,需要消耗能源,并且据文献[14]和[1]所述,制冷、空调和热泵这些设备所消耗的能源在总的能源消耗中占有相当大的比例。多数情况下,这些能源来自于电力或化工燃料的直接消耗。煤、石油和天然气燃烧产生电力时都会产生 CO₂, CO₂ 是温室气体,从而间接造成温室效应。因此,对于制冷系统来说,应该考虑总的温室效应,即制冷剂排放的直接温室效应 DGWP(Direct Global Warming Potential)和能源消耗产生 CO₂ 引起的间接温室效应 IDGWP(Indirect Global Warming Potential),这就是总当量温室效应 TEWI(Total Equivalent Warming Impact)。

对于具体的制冷系统,制冷工质的总当量温室效应应为^[12]:

$$TEWI = \text{直接排出 CO}_2 \text{ 相当量} + \text{间接排出 CO}_2 \text{ 相当量} \quad (1-1)$$

$$\text{直接排出 CO}_2 \text{ 相当量} = (GWP)LN + (GWP)M(1 - \alpha) \quad (1-2)$$

$$\text{间接排出 CO}_2 \text{ 相当量} = NE\beta \quad (1-3)$$

式中 GWP ——1 kg 制冷工质 100 年期间的全球变暖潜能,kg CO₂/kg;

L ——制冷系统制冷工质的年泄漏量,kg/a;

N ——制冷系统的运行年数;

M ——制冷系统中制冷剂的充注量,kg;

α ——制冷系统废弃时制冷剂的回收率;

E ——制冷系统年均消耗功率,(kW · h)/a;

β ——1 kW · h 的发电量对应的 CO₂ 排放量,kg CO₂/(kW · h)。

制冷系统不同,总的温室效应中直接温室效应(DGWP)和间接温室效应(IDGWP)的所占比例也不一样。表 1-3 列出了典型的制冷系统的 DGWP 和 IDGWP 的百分比。从表 1-3 可以看出,制冷系统中间接温室效应(IDGWP)要比直接温室效应(DGWP)大得多。因此,在进行工质替代时不但要考虑直接温室效应(DGWP),还要尽量提高系统效率,降低能耗,以减小间接温室效应(IDGWP)。

表 1-3 不同制冷设备中 DGWP 和 IDGWP 的百分比^[13] %

制冷设备	冰箱	汽车空调	商业制冷	单元式空调	冷水机组
DGWP	4	30	44	4	1
IDGWP	96	70	56	96	99

1.2 自然工质 CO₂

由于制冷行业广泛采用的 CFCs 和 HCFCs 对臭氧层有破坏作用以及会产生温室效应,为了适应《蒙特利尔协定书》和《京都议定书》的要求,CFCs 和 HCFCs 的替代已经成为当前国际上广泛关注的问题。在寻找合适制冷剂时,应该考虑以下几点因素:(1) 与环境的相容性;(2) 替代物系统的效率;(3) 与现有制造设备材料和润滑油的相容性;(4) 成本问题。

在过去的十多年中,为寻找合适的替代工质,制冷行业已经作了积极的响应,在全球范围内进行了广泛的研究,研制出许多新的制冷工质。人工合成的制冷工质虽然开始对环境没有影响,但是随着在制冷行业中广泛的使用,每年将会有上百万吨的人工合成的制冷剂泄漏到大气中,对环境可能产生不可预知的影响。因此,从环境的长期安全性来看,欧洲的一些发达国家主张尽量避免使用人工合成的制冷工质,而采用自然界本来就存在的工质作为制冷剂,如水、CO₂、NH₃、碳氢化合物(HCs)、空气及惰性气体等。每种工质都有着自己最为适合的应用领域,在低温领域一般采用氨和空气作为工质,高温热泵的最理想的替代工质则是水,对于人们最为熟悉的常规制冷领域(温度范围在-40~10℃),合适的自然工质有氨、丙烷和 CO₂。而 CO₂ 以其优良的安全性和热物性成为最有希望的替代工质^[15]。

1.2.1 CO₂ 制冷剂的历史与复兴

CO₂ 作为制冷剂对人们并不陌生,早在 100 多年前,人们就开始在制冷装置中使用,由于 CO₂ 无毒且不可燃,在民用和船用制冷上有着巨大的优势,20 世纪 30 年代时被广泛使用,成为当时最重要的制冷工质。

1834 年, Jacob Perkins^[15] 首次提出蒸气压缩制冷循环以来,人们就开始开发不同种类的制冷剂。1866 年,美国人 Thaddeus S. C. Lowe^[16] 将 CO₂ 成功用于制冰系统,开发出世界上第一台 CO₂ 制冰机,揭开了人们使用 CO₂ 作为制冷剂的时代。1886 年德国人 Windhausen^[17] 设计出 CO₂ 压缩机,并获得了英国专利,该专利被英国的 J&E Hall 公司收购,将其改进后于 1890 年开始投入生产,并用于船舶制冷机中取代了原先使用的空气压缩机。1897 年, Kroeschell Bros 锅炉公司^[16] 在美国芝加哥成立了分公司,称为 Kroeschell Bros 制冰机械公司,开始批量生产 CO₂ 制冷设备,开始广泛应用 CO₂ 制冷剂。

CO₂ 用于空调制冷系统出现在 19 世纪末,当时 CO₂ 并不是唯一被使用的制冷剂,氨和二氧化硫的使用也较为普遍,但是由于其毒性或可燃性,通常被用于工业制冷中,因此,在食品工业和民用的空调制冷领域,CO₂ 制冷装置占据了主导地位。

CO₂ 制冷剂曾经达到很辉煌的程度。据统计,1930 年时,全世界有 80% 的船舶采用 CO₂ 制冷机,但是当时由于技术水平低,CO₂ 循环属于亚临界循环,效率比较低^[17],因此,20 世纪 30 年代,由于碳氟化合物的出现,CO₂ 制冷迅速被淘汰。

20 世纪末,由于人们发现 CFCs 和 HCFCs 对环境的危害,并且研制出的许多新型的制冷剂都不太符合环保的最终要求,因此,将目光放在了本身就存在于自然界中的工质范畴。前国际制冷学会主席,挪威 NTH 大学的 G. Lorentzen 教授^[18] 认为,采用自然工质是解决 CFCs 和 HCFCs 对环境影响的最终解决方案。

作为一种已经被使用过并已经证明对环境无害的制冷工质,CO₂ 重新引起了人们的重

视。G. Lorentzen 教授在文献[15]和[19]中特别提出,CO₂具有许多优良的特性,是一种接近理想的自然工质,认为 CO₂工质是彻底解决环境问题的关键。

1.2.2 CO₂制冷剂的优势^[15,17-24]

CO₂是少数几种无毒,无可燃性的工质之一。自 G. Lorentzen 教授倡导重新使用 CO₂工质进行制冷后,许多学者对其进行了深入的研究,发现在制冷空调领域中,CO₂具有独特的优势,表 1-4 列出了几种典型的制冷剂的性质,通过比较可归纳 CO₂的优点如下:

表 1-4 制冷剂性质^[15,19,20]

制冷剂	CFC-12	HCFC-22	HFC-134a	NH ₃ R717	C ₃ H ₈ R290	CO ₂ R744
自然工质	否	否	否	是	是	是
ODP	1.0	0.05	0	0	0	0
GWP(100 年)	7100	1500	1200	0	0	1.0
GWP(20 年)	7100	4100	0	0	0	1.0
可燃或爆炸	否	否	否	是	是	否
空气中可燃极限/%	—	—	—	15.5/27	2.2/9.5	—
分解有毒或刺激性产品	是	是	是	否	否	否
相对价格	1	1	3~5	0.2	0.1	0.1
相对分子质量	120.92	86.48	102.03	17.03	44.1	44.01
临界温度/℃	112	96	101	132.44	96.83	31.4
临界压力/kPa	4 115.63	4 977.50	4 066.67	112.77	4 256.97	7 377.65
0℃单位容积制冷量/(kJ/m ³)	2 740	4 344	2 860	4 360	3 870	22 600
理论循环的 COP	5.62	5.55	5.49	5.73	—	2.78

(1) 优良的环境性能。CO₂是自然界天然存在的物质,除空气和水外,是与环境最为友善的制冷工质,不会对环境的长期安全性产生无法预测的影响。如表 1-4 所列,其臭氧层破坏潜能(ODP)为零,温室效应远远小于常规制冷剂(GWP=1)。考虑到所用的 CO₂多为化工工业的副产品,如炼油和生产氨气,回收了原本要排放的废气,CO₂的净温室效应应该为零。

(2) 良好的安全性和化学稳定性。CO₂安全无毒,不可燃,由于是碳的最高氧化状态,具有非常好的化学稳定性,即便在高温下也不分解产生有害气体。

(3) 与常用的润滑油和常规的机械零部件材料具有良好的兼容性。CO₂与水混合时呈弱酸性,对碳钢等普通金属稍有腐蚀性,但不腐蚀不锈钢和铜类金属。当 CO₂比较干燥(含水率小于 8×10⁻⁶)时,可以采用普通碳钢。制冷系统中常用的润滑油和 CO₂有很好的互溶性,因此,不用与采用 HFCs 为制冷剂时那样需要另外研制新的润滑油。

(4) 自身费用及系统的运行维护费用低。作为许多化工行业的副产品,CO₂价格低廉,如表 1-4 所示,其价格只有 HFC-134a 的 3%左右。此外,由于 CO₂对环境没有不良影响,无须对其进行回收,运行维护比较简单,具有良好的经济性能。

(5) 有效减小制冷系统和压缩机尺寸。对于一个给定制冷量的系统,所需容积流量与

压缩机吸气压力近似呈反比,因此,CO₂相对较高的工作压力,可以有效地减小压缩机和管道尺寸。CO₂还具有非常大的单位容积制冷量,0℃时,分别为NH₃的5.18倍,R12的8.25倍,R22的5.2倍和R1314a的7.9倍(如表1-4所示),相同制冷量下,CO₂制冷系统的容积流量和一般制冷系统的容积流量相比可以显著减小,使得压缩机尺寸、管道的流通面积比一般制冷系统小得多。与HFC-134a相比,压缩机的工作容积可以减小85%。此外,CO₂优良的流动和传热特性,可以有效减小换热器尺寸,使整个系统非常紧凑。

(6) CO₂制冷循环的压缩比较常规制冷循环低,压缩机的容积效率可以维持在较高的水平。

1.3 跨临界 CO₂ 循环技术

1.3.1 跨临界 CO₂ 循环的特点

与传统制冷剂相比,CO₂工质最显著的物性就是较低的临界温度(31.1℃),而全球大部分地区夏季的环境平均温度都会高于CO₂的临界温度,因此,在制冷空调、热泵系统的常规工况下,CO₂蒸气压缩循环系统将以跨临界循环形式运行,即:系统高压侧部分在超临界区域,低压侧部分则在亚临界区域运行(图1-1)。正是由CO₂的特殊物性所致,跨临界CO₂循环具有以下三个非常显著的特点:

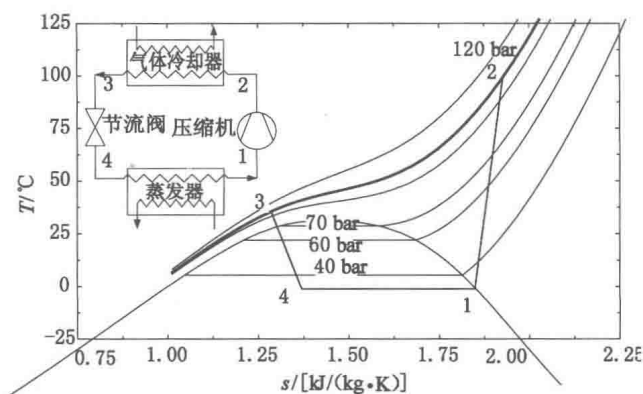


图 1-1 跨临界 CO₂ 循环 T—s 图(1 bar=0.1 MPa)

(1) CO₂工质的放热过程在超临界区进行,整个放热过程没有相变现象的发生,因此,系统中的放热换热器被称为气体冷却器而不是冷凝器。系统的高压侧压力由系统的充灌量而不是饱和压力决定,所以在系统设计中需要考虑控制系统高压侧压力,以确保较高的COP和制冷量。

(2) CO₂系统的工作压力非常高(3~10 MPa)。为适应这么高的工作压力,系统各个部件需要重新设计。不过,由于系统管道和系统部件的容积减小,其爆破能量和常规制冷系统在同一水平^[25]。CO₂系统的工作压力高使得在给定制冷量的情况下,压缩机的工作容积可以大大缩小,并且压比很低,有利于提高压缩机的效率。

(3) CO₂工质在放热过程中有较大的温度滑移。温度滑移现象在热泵系统对加热水和空气非常有利,通过合理设计换热器可使CO₂在气体冷却器的出口处温度非常接近冷却

介质温度,有利于提高系统的 COP。

1.3.2 跨临界 CO₂ 循环系统的研究现状

20 世纪 90 年代初,挪威 NTH 大学的 G. Lorentzen 教授根据 CO₂ 的特殊物性提出跨临界 CO₂ 循环,极大地推动了 CO₂ 系统在制冷领域的发展。在过去的十几年中,国内外许多研究机构对跨临界 CO₂ 循环投入了大量的研究,成为制冷界的一个研究热点。到目前为止,跨临界 CO₂ 循环的研究主要集中在汽车空调、热泵系统(包括热泵热水器、热泵干燥器和热泵供暖)、复叠式制冷和商业制冷等领域^[26-28]。

(1) 跨临界 CO₂ 汽车空调系统

汽车空调系统是制冷剂向大气排放的主要来源,对大气环境有重要的影响,所以对制冷剂的选择非常重要。CO₂ 工质对环境没有任何破坏作用,并且跨临界 CO₂ 循环由于排气温度高、气体冷却器换热性能好,非常适合汽车空调的恶劣工况。因此,CO₂ 被公认为是一种非常有前途的汽车空调新工质。

1992 年,G. Lorentzen^[19]、J. Petterson^[21] 率先从理论上研究了 CO₂ 汽车空调系统,随后又建立了世界上第一个 CO₂ 汽车空调系统,实验结果表明 CO₂ 系统在一般工况范围内的制冷量和 COP 与 R12 系统相当,甚至在某些工况下高于 R12 系统。在这一结果的影响下,世界各地的研究机构,甚至包括汽车生产商,纷纷开始对跨临界 CO₂ 汽车空调系统进行研究。

1994 年至 1997 年的欧共体 RACE 项目在 BMW5 轿车上进行采用 R134a 和 CO₂ 系统的降温性能实验,实验结果表明,在不同的环境气候区域,CO₂ 空调的制冷量充足,车内舒适性好,稳态运行时 CO₂ 空调的燃料消耗量与 R134a 空调相当^[29]。2002 年在悉尼举行的工业会议上,世界著名汽车生产商 BMW、Audi 和 DaimlerChrysler 公布了各自关于 CO₂ 汽车空调的研究结果。与传统的 R134a 空调相比,CO₂ 汽车空调具有制冷模式下系统性能高,车内温度低,降温速度快,燃油消耗少等优点。

R. P. McEnaney(1998)^[30] 对 CO₂ 和 R134a 系统性能进行了初步的实验比较,结果显示除极端高温(54.4 °C)情况下,CO₂ 系统 COP 均高于 R134a 系统。J. S. Brown(2002)^[31] 用半理论模型对 CO₂ 和 R134a 系统进行了比较,分析则发现 R134a 系统 COP 优于 CO₂ 系统,且差距随环境温度和压缩机转速的升高而拉大。A. Hafner(2006)^[32] 对中国和印度的汽车空调进行了 LCCP(Life Cycle Climate Performance)研究,结果表明 CO₂ 替代 R134a 可以节约能耗 12%,温室气体排放量减小 40%(印度)和 55%(中国)。Y. Niu(2006)^[33] 实验研究了采用 CO₂/C₅H₉NO 混合工质的汽车空调系统,系统的 COP 最高只有 1.6 左右,但作者指出该空调系统的最大优势在于,利用 C₅H₉NO 对 CO₂ 的溶解作用,系统排气压力可降至 35 bar 以下,从而使得传统的制冷系统部件就可以满足其要求。Y. Chen(2006)^[34] 提出了一种新型的 CO₂ 制冷循环与汽车发动机相结合的循环方式,利用汽车发动机排出的热气进一步加热压缩机排出的 CO₂ 气体,并通过膨胀机回收功,以减小压缩机的输入功耗,模拟结果显示该循环可以有效地提高 CO₂ 汽车空调系统的 COP,减少汽车发动机油耗。国内上海交通大学的陈芝久、丁国良和陈江平教授^[35-44] 带领的研究小组也对 CO₂ 汽车空调系统进行了广泛的研究,根据美国 Illinois 大学空调制冷中心关于 CO₂ 汽车空调样机的实验数据建立了稳态的系统数学模型,对几种不同的跨临界 CO₂ 循环进行了性能比较。在上海汽车工业科技发展基金的支持下,与上海易初通用机器有限公司合作开发国内第一套 CO₂ 汽车空调系

统样机,从实验上研究了 CO_2 汽车空调系统及其部件的特性。

(2) 跨临界 CO_2 热泵系统

热泵是被公认的 CO_2 跨临界循环最有应用前景的领域。 CO_2 跨临界循环气体冷却器具有的较高排气温度和较大的温度滑移与冷却介质的温度上升过程相匹配,使其在热泵循环模式下具有传统热泵循环等温冷凝过程无法比拟的优势。

热水器方面。跨临界 CO_2 系统在高压侧的较大温度变化($80\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$)的放热过程,非常适合用于热水加热,因此,对热泵领域的研究最先开始于热泵热水器。1996年,挪威 SINTEF 研究所的 P. Neskå 和 J. Petterson^[45] 等人建成了世界上第一台热泵热水系统试验台,满负荷加热量为 50 kW ,如图 1-2 所示。该热泵热水系统最高可提供 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的热水,在蒸发温度 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 工况下,将 $9\text{ }^\circ\text{C}$ 冷水加热到 $60\text{ }^\circ\text{C}$,系统的制热模式下 COP 可达到 4.3。日本电力工业中央研究所、Denso 公司和东京电力公司合作开发了家用 CO_2 热泵热水器^[46]。所开发系统的年平均 COP 可达到 3.0 以上,即使在一 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 的寒冷环境下仍可以提供 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 热水。日本三洋公司(2000)^[47] 开发的家用热泵热水器,制取 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的热水时,年平均 COP 分别为 3.53 和 2.72,比传统锅炉减少 40% 的 CO_2 排放量。日本日立公司(2006)^[48] 开发了能够随时提供热水的家用 CO_2 热泵热水器。该热水器额定制热量和 COP 分别为 23 kW 和 4.6,不用掺混冷水就可以直接提供所需水温的热水。R. Kern(2006)^[49] 将冷热水分层水箱应用于 CO_2 热泵热水器中,冷水从水箱底部进入热水器,热水则从水箱顶部提供,从而提高了 CO_2 热泵热水器性能。挪威 Frostmann AS 公司与 SINTEF 研究所合作开发了世界上第一套商用 CO_2 热泵热水器^[50]。该系统的热源采用食品冷冻加工的废热,可提供 $70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 的热水,制热能力 22 kW ,系统 COP 可达到 5.77。美国 UTRC 公司(2006)^[51] 将 8 台商用 CO_2 热泵热水器安装在美国的不同地区不同应用场合,用以提供 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 的卫生用水,并累计运行了 8 000 h。检测结果表明,其性能明显优于传统热水系统。Y. H. Hwang(1997)^[13] 和 L. Cecchinato(2005)^[52] 将 CO_2 热泵热水器与传统的热泵热水器进行了性能比较,均得出 CO_2 热泵热水器性能优于传统热泵热水器的结论。R. Yokoyama(2007)^[53] 采用数值模拟的方法分析研究了外界环境温度对家用风冷式热泵热水器性能的影响。天津大学^[54-58] 建成我国第一台跨临界 CO_2 水—水热泵实验台,对 CO_2 系统的结构参数和安全性、可靠性进行了较为全面的反分析,并在此基础上,开展了跨临界 CO_2 热泵系统的理论分析和实验研究。西安建筑科技大学的乔丽(2006)^[59] 也对跨临界 CO_2 热泵热水机组的应用进行了研究。

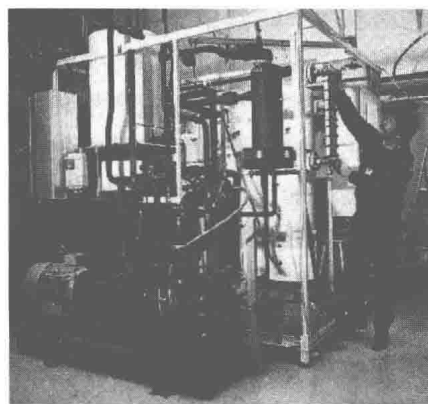


图 1-2 SINTEF/NTNU 实验室的 50 kW 热泵热水系统

除单纯加热热水外, CO_2 热泵热水器还可以与制冷结合起来,同时提供热水和冷气或冷水。S. D. White(1997)^[60] 提出了同时制取冷水和热水的跨临界 CO_2 循环模式,理论计算表明,与分别采用常规制冷系统和锅炉提供冷、热水的方式相比,可节约能源 33%,减少 CO_2 排放量 52%。W. Adriansyah(2004, 2006)^[61,62] 对 CO_2 空调热泵热水器进行了实验研究。J. Stene^[63] 则将空间加热和热水器结合起来,并对所建造的 6.5 kW 制热量样机系统进行

了实验测试。

热泵供热方面。M. R. Richter(2003)^[64,65]对 CO₂ 和 410A 家用热泵系统进行了实验对比。CO₂ 热泵系统的 COP 略低于 410A, 仅在室外温度较低的环境下, CO₂ 热泵系统 COP 与 410A 相当。但是 CO₂ 热泵系统较高的制热量, 减少了辅助加热系统的加热量, 使得 CO₂ 热泵系统的全年平均效率与 410A 相当甚至略高。N. Agrawal(2007)^[66]对两级压缩中间闪发冷却的跨临界 CO₂ 热泵循环进行了研究。但是, 发现与 NH₃ 系统不同, 这种循环方式大大降低了 CO₂ 热泵系统的 COP。日本三洋公司(2006)^[67]对一台 4.5 kW 的家用 CO₂ 热泵进行了测试。该热泵系统通过产生热水给房间供暖, 为了回收热水经过房间散热器后的废热, 三洋公司在房间内增加了辅助空气换热器加热从室外引入的新风。测试结果显示, 该热泵能耗在有无辅助空气换热器时, 每年比传统燃油锅炉分别减少 19% 和 12%。众所周知, 气体冷却器出口温度越低, 跨临界 CO₂ 循环的效率越高, 但是在区域供暖情况下, 回水温度一般在 60~70 °C, CO₂ 热泵系统在这一领域内很难体现其优势, 因此, A. B. Pearson(2006)^[68]提出了一种 R134a/CO₂ 组合式热泵供暖系统。CO₂ 热泵系统提供主要的供暖热水, R134a 系统则回收通过气体冷却器的余热, 提供辅助供暖热水, 同时又降低了气体冷却器出口温度, 提高了 CO₂ 热泵系统的效能。分析结果显示, 该组合式热泵系统 COP 可达到 2.57, 高于传统的 R134a 热泵供暖系统。

干燥器方面。E. L. Schmit(1998)^[69]理论上对 CO₂ 和 R134a 热泵干燥器进行了分析比较, 发现 CO₂ 干燥器除节流损失大外, 其他方面均优于 R134a 干燥器。K. Klöcker(2001)^[70]将 CO₂ 热泵应用于干洗店的衣物干燥, 实验结果表明, 与传统的电加热方式相比, 不仅能够缩短干燥时间, 而且可节省 50%~60% 的能源。日本松下公司(2006)^[71]开发了制热量 2.7 kW 的紧凑式 CO₂ 热泵干燥器, 用于家用洗衣机或干衣机中。样机的 COP 可达到 3.76, 比传统直接加热式干衣机减少 59.2% 的耗电量, 缩短 52.5% 的烘干时间。西安交通大学的文键(2002)^[72]和天津大学的李敏霞(2004)^[73]也对 CO₂ 热泵干燥器进行了初步的分析和研究。

(3) 复叠式制冷

与其他低压级制冷剂相比, CO₂ 在低温下的黏度非常小, 传热性能好, 并且由于利用潜热, 其制冷能力相当大。因此, 在复叠式制冷系统的应用中, CO₂ 一般作低温级制冷剂, 高温级用 NH₃ 或 R134a 作制冷剂。J. Petterson(1994)^[74]的研究表明, 与 NH₃ 双级压缩系统相比, 低温级采用 CO₂, 其压缩机体积减小到原来的 1/10, CO₂ 系统的蒸发温度可达到 -45~50 °C, 通过干冰可降到 -80 °C 的低温。据报道, 日本前川公司和电力公司合作于 2002 年首次开发了自然工质 CO₂-NH₃ 低温复叠式机组, 并完成了型式试验。该机组在蒸发温度 -55 °C 时 COP 达 1.2, 较目前常规低温机组提高 20%^[75]。为了降低 CO₂ 系统的最高工作压力, S. G. Kim(2005)^[76]研究了以共沸制冷剂(CO₂/134a 和 CO₂/R209)为工质的复叠式制冷系统。实验和模拟分析了不同质量百分比的 CO₂ 和几种不同工况下系统的性能。S. Bhattacharyya(2005)^[77]对同时用于制冷和制热的 CO₂/C₃H₈ 复叠式系统进行了优化, 得出具有指导意义的优化公式。该系统高温级是 CO₂ 系统, C₃H₈ 为低温级制冷剂。T. S. Lee(2006)^[78]采用热力学分析的方法研究了 CO₂/NH₃ 复叠式制冷系统最大 COP 和低温级 CO₂ 系统的最优冷凝温度随冷凝温度和蒸发温度及其中间冷凝换热器温差的变化趋势, 得出了相关优化公式。S. Sawalha(2006)^[79]建成了用于超市的 CO₂/NH₃ 复叠式制冷实验台,