

# 混合制冷剂在空气源热泵热水器系统中 替代 R22 的可行性研究

彭 斌, 王永强

(兰州理工大学 机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘 要:** 空气源热泵热水器系统所用制冷剂主要包括 R410A, R407C, R134a, 它们的 GWP 值较高, 会对大气环境造成不利影响。将 R1234ze /R152a, R290/R1234ze, R152a/R134a 分别按一定比例组成混合制冷剂, 通过理论分析混合制冷剂的环境影响指数、热力学性能、安全性以及经济性能等因素, 并与 R410A, R407C, R134a 进行对比。分析结果表明, 对于配比为 3:7 的 R290/R1234ze 混合制冷剂, 其对环境影响较小, 饱和压力线与 R22 相接近, 饱和液体密度为 R22 的 1/2, 饱和气体比热容大于 R22, COP 为 R22 的 90%、压力比比 R22 低 5.2%, 排气温度比 R22 和 R410A 分别低 18, 20 °C。综上可知, 混合制冷剂 R290/R1234ze 是一种性能良好的近共沸混合制冷剂, 可替代 R22。

**关键词:** 混合制冷剂; 空气源热泵热水器; 热力学性能

**中图分类号:** TK02 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2021)07-0916-06

**DOI:** 10.13941/j.cnki.21-1469/tk.2021.07.010

## 0 引言

空气源热泵热水器系统是一种可再生能源利用系统<sup>[1]</sup>。制冷剂的选取对空气源热泵热水器系统的设计和运行调控具有重要意义。

随着人们生活水平的提高, 环境保护逐渐成为选择制冷剂的一个重要因素<sup>[2]</sup>。臭氧层零损耗、无温室效应已成为选取制冷剂时首先要考虑的因素。传统制冷剂 R22 的排放会破坏臭氧层, 并导致温室效应, 因此对新型制冷剂的研究变得极为重要。目前, 对 R22 替代物的研究主要分为自然工质和合成工质两个方向<sup>[3]</sup>。自然工质以 R290, R600a, CO<sub>2</sub> 为主; 合成工质以 R410A, R407C, R134a 为主。在环境温度较低的工况下, 太阳能复合式空气源热泵热水器系统可改善空气源热泵的低温制热性能<sup>[4]</sup>。艾泽健研究了热虹吸型散热器与空气源热泵复合供热系统的各项性能, 分析结果表明, 当室外温度为 -3.2 °C 时, 该复合供热系统 COP 的平均值约为 2.82, 比电锅炉和燃煤锅炉更加经济<sup>[5]</sup>。

混合制冷剂可使几种制冷剂形成优势互补, 从而提高空气源热泵热水器系统的性能参数。目前, 混合制冷剂的研究主要在制冷空调领域, 对于空气源热泵领域的研究较少<sup>[6]</sup>。范晓伟研究了以

R22, R744/R600 混合物作为制冷剂时, 空气源热泵热水器系统的各项性能, 分析结果表明, 与 R22 相比, 以 R744/R600 混合物为制冷剂时, 空气源热泵热水器系统的制热量、排气温度等性能更优<sup>[7]</sup>。李丹通过试验分析了以 R22 以及由 R417A 与 R22 组成的混合物(配比为 7:3)为制冷剂的空气源热泵热水器系统的各项性能, 试验结果表明, 以 R417A/R22 作为循环工质时, 空气源热泵热水器系统的吸、排气压力, 排气温度和压缩机运行功率均低于以 R22 作为制冷剂时<sup>[8]</sup>。王团结以 R1234ze 和 R32 混合物作为空气源热泵热水器系统的制冷剂, 通过实验发现, R1234ze 和 R32 按 45:55 的比例进行混合时, 该空气源热泵热水器系统的单位质量制热量和容积制热量比以 R22 作为制冷剂时分别增加了 3.59% 和 27.59%, 排气温度和压力比均减小了<sup>[9]</sup>。综上可知, 利用混合制冷剂替代 R22 具有可行性, 但关于环境影响指数、热力学性能、安全性等方面的研究较少。

本文根据 Refprop 9.1 软件提供的制冷剂物性数据, 从滑移温度特性出发, 求出混合制冷剂的最佳混合比例, 并根据计算结果从理论上对混合制冷剂的性能进行了全面分析, 比较了混合制冷剂 and R22 的常见替换制冷剂的性能参数。

**收稿日期:** 2020-02-21。

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51275226; 51675254)。

**作者简介:** 彭 斌(1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向为涡旋机械理论与低温余热发电。E-mail: pengb2000@163.com

## 1 混合制冷剂的特点

### 1.1 环保和安全特性

选取 R22 的替代制冷剂时,应符合零 ODP、

低 GWP 和高安全等级的要求<sup>[10]</sup>。几种制冷剂的特性参数、安全等级以及应用时存在的缺点如表 1 所示<sup>[11]</sup>。

表 1 几种制冷剂的特性参数、安全等级以及应用时存在的缺点  
Table 1 Environmental Impact and safety characteristics of several refrigerants

制冷剂	单位摩尔质量/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	ODP	GWP	大气寿命/a	安全等级	存在缺点
R22	86.5	0	1 700	11.9	A1	破坏臭氧层,GWP 较高
R407C	86.2	0	200	-	A1	滑移温度大,与矿物油相容性差
R410A	72.5	0	2 000	-	A1	冷凝压力大,GWP 较高
R134a	102.03	0	1 300	13.8	A1	GWP 较高
R1234ze	114	0	4	-	A1	潜热和单位容积的制热量小 <sup>[12]</sup>
R290	44.1	0	3	<1	A3	具有高可燃性
R152a	66.1	0	120	1.4	A2	具有可燃性

由表 1 可知,R290 和 R152a 的单位摩尔质量较小,制冷剂的单位摩尔质量与其充注量近似成正比,故选用由 R290 和 R152a 组成的混合制冷剂时,空气源热泵热水器系统中制冷剂需要的充注量较少;R290 和 R152a 的 ODP,GWP 均较低,当 R290 或 R152a 与 R1234ze 混合时,在环保和安全方面均有较大优势<sup>[10]</sup>。

### 1.2 滑移温度

非共沸混合工质具有滑移属性。较小的滑移温度有利于减少传热不可逆损失,提高系统循环性能。较小滑移温度的非共沸混合工质可以视为纯工质或近共沸混合工质,使用时可以降低空气源热泵热水器系统维修保养的难度<sup>[13]</sup>。在标准大气压强条件下,可以根据混合制冷剂的零滑移温度选出最佳的混合制冷剂配比。混合制冷剂 R1234ze/R152a 的露点温度、泡点温度、滑移温度随 R152a 质量分数的变化趋势如图 1 所示。

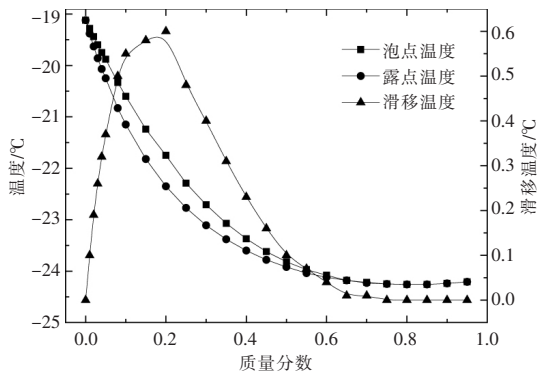


图 1 混合制冷剂 R1234ze/R152a 的露点温度、泡点温度、滑移温度随 R152a 质量分数的变化趋势

Fig.1 The variation trend of dew point temperature, bubble point temperature and slip temperature of R1234ze/R152a with R152a mass fraction

由图 1 可知:在标准大气压强条件下,混合制冷剂的泡点温度和露点温度随 R152a 质量分数的变化趋势大致相同,当 R152a 质量分数超过 70%时,泡点温度和露点温度几乎重合;随着 R152a 质量分数的变化,混合制冷剂的滑移温度均小于  $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,当 R152a 的质量分数大于 70%时,滑移温度接近于 0。

在空气源热泵热水器系统名义工况下,R1234ze/R152a 在蒸发器和冷凝器中的滑移温度随 R152a 质量分数的变化趋势如图 2 所示。

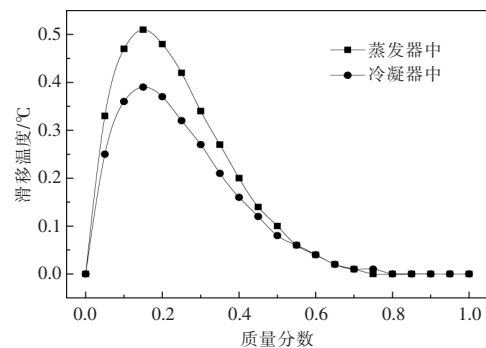


图 2 空气源热泵热水器系统名义工况下,混合制冷剂 R1234ze/R152a 在蒸发器和冷凝器中的滑移温度随 R152a 质量分数的变化趋势

Fig.2 Under the nominal operating conditions of the air source heat pump water heater system, the sliding temperature of the mixed refrigerant R1234ze/R152a in the evaporator and condenser varies with the mass fraction of R152a

由图 2 可知:在空气源热泵热水器系统名义工况下,R1234ze/R152a 在蒸发器和冷凝器中的滑移温度均低于  $0.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;当 R152a 质量分数高于 70%时,混合制冷剂 R1234ze/R152a 在蒸发器和冷凝器中的滑移温度低于  $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,因此,混合制

剂 R1234ze/R152a 可视为一种近共沸混合制冷剂。由图 1,2 可知,可以利用配比为 7:3 的 R152a/R1234ze 代替 R22。此外,利用相同的分析方法能够确定,可以利用配比为 3:2 的 R152a/R134a 以及配比为 7:3 的 R1234ze/R290 代替 R22。

### 1.3 饱和蒸气压力

从热力学性能来看,R22 的替代制冷剂应与 R22 具有相似或接近的饱和压力线,这样二者的热力学性能可以达到一致。若替代制冷剂的饱和蒸气压力低于 R22,则不仅可以减少对空气源热泵热水器系统结构的改造,还可以减小该系统因传热温差引起的热能损失,从而提高该系统的能源利用率和替代制冷剂的经济性<sup>[3]</sup>。R22 及其常见替代制冷剂、混合制冷剂的饱和蒸气压力随环境温度的变化趋势如图 3 所示。

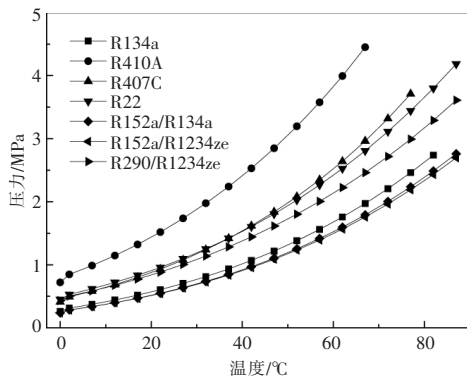


图 3 R22 及其常见替代制冷剂、混合制冷剂的饱和蒸气压力随环境温度的变化趋势

Fig.3 The change trend of saturated vapor pressure of R22 common replacement refrigerants and mixed refrigerants with ambient temperature

由图 3 可知,各制冷剂的饱和蒸气压力随着环境温度的升高而升高,且具有相同的变化趋势,但混合制冷剂 R290/R1234ze 的饱和蒸气压力更加接近于 R22,因此,利用 R290/R1234ze 代替 R22 时,空气源热泵热水器系统的热力学性能更具优势。由图 3 还可看出,R410A 的饱和蒸气压力较大,利用该制冷剂替代 R22 时,空气源热泵热水器系统的改动较大。

### 1.4 饱和液体密度

R22 及其常见替代制冷剂、混合制冷剂的饱和液体密度随环境温度的变化趋势如图 4 所示。

由图 4 可知,各制冷剂的饱和液体密度随环境温度的升高而呈现出逐渐下降的变化趋势,其

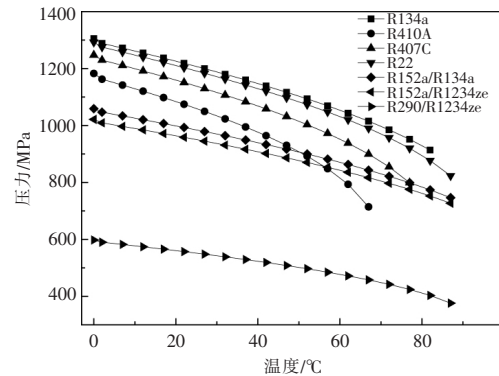


图 4 R22 及其常见替代制冷剂、混合制冷剂的饱和液体密度随环境温度的变化趋势

Fig.4 The change trend of the saturated liquid density of R22 common replacement refrigerants and mixed refrigerants with ambient temperature

中混合制冷剂 R290/R1234ze 的饱和液体密度约为其他制冷剂的 1/2。饱和液体的密度与单位摩尔质量有关,R290 和 R152a 的单位摩尔质量分别为 R22 的 49%,24%。对于内容积相同的空气源热泵热水器系统,制冷剂在冷凝器和储液罐中主要以液态形式存在。当饱和液体密度较低时,可以减少该系统的充注量。由于 R290/R1234ze 的饱和液体密度为 R22 的 50%~55%,因此,相比于 R22,R290/R1234ze 可以节省约 1/2 的充注量。

### 1.5 饱和蒸气比热容

R22 及其常见替代制冷剂、混合制冷剂的饱和蒸气比热容随环境温度的变化趋势如图 5 所示。

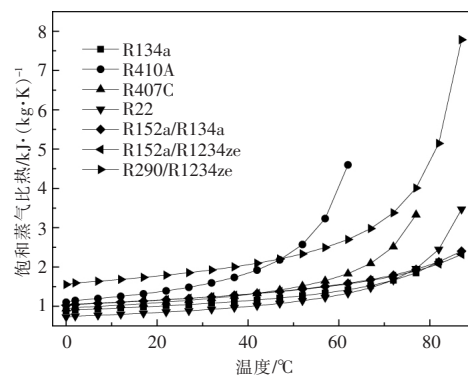


图 5 R22 及其常见替代制冷剂、混合制冷剂的饱和蒸气比热容随环境温度的变化趋势

Fig.5 The change trend of the specific heat capacity of the saturated gas of the common replacement refrigerants and mixed refrigerants of R22 with the ambient temperature

由图 5 可知,各制冷剂的饱和蒸气比热容随着环境温度的升高而升高。R140A 和混合制冷剂

R290/R1234ze 的饱和蒸气比热容高于 R22;在压缩机做功相同的条件下,使用饱和蒸气比热容较大的制冷剂时,压缩机温升较小,排气温度较低。因此,使用混合制冷剂能够减小压缩机的排气温度,提高空气源热泵热水器系统的整体性能,延长压缩机的使用寿命。

### 1.6 冷凝温度

冷水加热过程中,热水温度和冷凝温度的变化是一个动态过程。R22 及其常见替换制冷剂、混合制冷剂冷凝压力随热水温度变化趋势见图6。

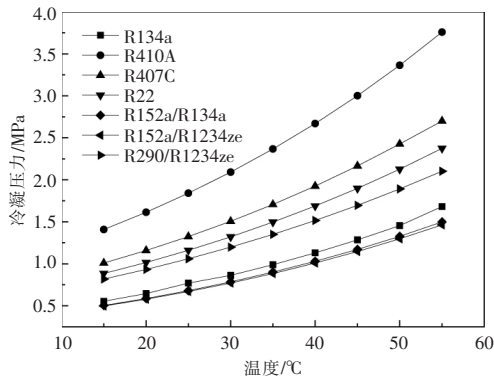


图 6 R22 及其常见替换制冷剂、混合制冷剂的冷凝压力随热水温度的变化趋势

Fig.6 The change trend of the condensation pressure of the common replacement refrigerants and mixed refrigerants of R22 with the temperature of the hot water

由图 6 可知:在将冷水加热到 55 °C 的过程中,制冷剂的冷凝压力随着热水温度的升高而升高;R140A 和 R407C 的冷凝压力高于 R22,因此,在空气源热泵热水器系统中利用 R140A 和 R407C 代替 R22 时,须要增大系统的承压能力;其他制冷剂的冷凝压力小于 R22,在空气源热泵热水器系统中,利用这些制冷剂代替 R22 时,系统的承压能力无须改变;混合制冷剂 R290/R1234ze 冷凝压力的渐变过程更加接近 R22。

## 2 空气源热泵热水器系统循环性能分析

### 2.1 空气源热泵热水器系统的简易模型

空气源热泵热水器系统主要包括压缩机、冷凝器、膨胀阀和蒸发器。其工作原理为逆卡诺循

环,蒸发器从空气中吸收大量低温热源使传热工质蒸发,蒸发后的工质经压缩机压缩后变为高温高压的气体,再通过冷凝器换热制取生活用水,换热后的冷凝液通过膨胀阀回到蒸发器,再次被蒸发,如此往复循环下去。

空气源热泵热水器系统的循环原理图如图 7 所示。

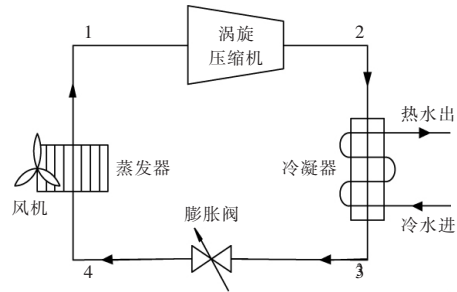


图 7 空气源热泵热水器系统的循环原理图

Fig.7 Circulation principle diagram of air source heat pump water heater system

### 2.2 理论循环的工况

根据国家标准 GB/T 23137-2008 《家用和类似用途热泵热水器》规定的名义工况<sup>[14]</sup>,设定冷水进水温度和热水出水温度分别为 15,55 °C,干、湿球温度分别为 20,15 °C。根据机组的名义工况,假定理论蒸发、冷凝温度分别为 10,56 °C,吸气温度为 15 °C,过冷度为 10 °C。

### 2.3 循环性能分析

作为 R22 的替代制冷剂最基本的要求是低 ODP 和 GWP、低压缩比和排气温度、高安全等级、制热系数和单位容积制热量高于或接近 R22。低压缩比有利于减少压缩机功耗,低排气温度的空气源热泵热水器系统可以减少对压缩机的损耗,延长润滑油和压缩机寿命,有助于热泵机组的稳定工作;排气温度过高会使压缩机中润滑油的环境恶化,导致润滑油分解变质,甚至结焦<sup>[8]</sup>。

在空气源热泵热水器系统的名义工况下,调用 Refprop9.1 数据库中各制冷剂的物性参数,空气源热泵热水器系统使用的混合制冷剂、R22 及其常见替换制冷剂的理论循环性能参数见表 2。

表 2 混合制冷剂、R22 及其常见替换制冷剂的理论循环性能参数

Table 2 Theoretical cycle performance parameters of mixed refrigerants, R22 and common alternative refrigerants

制冷剂	蒸发压力/MPa	冷凝压力/MPa	压比	单位质量制热量/kJ·kg <sup>-1</sup>	容积制热量/kJ·m <sup>-3</sup>	COP	排气温度/°C
R22	0.681 0	2.224	3.27	200.37	6 684.34	4.18	102.9
R407C	0.644 0	2.299	3.57	201.68	6 490.37	3.61	95.7
R410A	1.084 0	3.509	3.24	219.19	10 705.24	3.05	104.4

续表 2

制冷剂	蒸发压力/MPa	冷凝压力/MPa	压比	单位质量制热量/kJ·kg <sup>-1</sup>	容积制热量/kJ·m <sup>-3</sup>	COP	排气温度/°C
R134a	0.414 6	1.528	3.69	186.13	4 420.08	4.18	85.8
R152a/R134a	0.376 3	1.393	3.70	253.51	4 090.38	4.61	92.9
R1234ze/R152a	0.372 9	1.362	3.65	255.33	3 995.4	4.64	90.2
R290/R1234ze	0.637 3	1.974	3.10	292.88	5 722.58	3.73	84.7

由表 2 可知:混合制冷剂 R290/R1234ze 的压比最低,其他制冷剂的压比均高于 R22;从压比出发,混合制冷剂 R290/R1234ze 是 R22 的最佳替代制冷剂;从冷凝压力和蒸发压力出发,几种混合制冷剂均具有优势;综合考虑冷凝、蒸发压力和压比发现,混合制冷剂 R290/R1234ze 替代 R22 的优势较为明显;工作压力过高时,须要对管道和部件进行承压处理,不能直接用于以 R22 作为制冷剂的系统;在单位质量制热量方面,几种混合制冷剂均高于 R22,由于混合制冷剂吸气比热容低于 R22,导致混合制冷剂的单位容积制热量低于 R22,其中,R290/R1234ze 的单位容积制热量接近 R22;R410A 的单位容积制热量较高,冷凝压力和 GWP 也较高。

由表 2 还可以看出:混合制冷剂 R1234ze/R152a,R152a/R134a 的 COP 高于 R22;混合制冷剂 R290/R1234ze 的 COP 为 R22 的 90%;R410A,R407C 的 COP 值低于 R22。相比于以 R22 为工质的压缩机,以混合制冷剂为工质的压缩机的功耗均较高,排气温度均较低。低排气温度能够保证压缩机正常工作以及空气源热泵热水器系统平稳运行。

2.4 安全性和经济性分析

在安全性方面,R290 具有易燃、易爆性,安全等级为 A3 级。董明伟对 R290 的易燃、易爆性进行了实验研究发现,制冷机组中 R290 几乎不会发生爆炸和燃烧,R290 若要发生爆炸和燃烧必须同时满足 2 个条件,即空气的混合浓度达到 2.5%~8.9%,并且温度在 810 °C 以上<sup>[16]</sup>。R152a 具有微燃性,当 R152a 在空气中的体积分数达到 4.5%~21.8%时,会发生燃烧现象。R134a 的自燃温度为 770 °C,不具有可燃性,将 R134a 与 R152a 相混合,可以降低 R152a 的可燃性<sup>[10]</sup>。R1234ze 不可燃、无毒且具有阻燃性,因此,常常作为抑燃剂以降低可燃工质的可燃性,常见的可燃物包括碳氢化合物(R152a,R32,丙烷、乙烷等)、氢氟碳化合

物、环氧乙烷等。

在经济性方面,R290 广泛存在于石油、天然气中,提炼方便,一般作为副产品出现,市场价格较低;R407C 和 R410A 的市场价格远高于 R134a,但 R152a 的市场价格低于 R134a,因此,混合制冷剂 R152a/R134a 的经济性较好<sup>[13]</sup>。

3 结论

本文研究了以 R22 及其常见替换制冷剂、混合制冷剂的各项性能,得到如下分析结果。

①在环境安全方面,混合制冷剂的 ODP, GWP 均较低,对环境的影响均较小;虽然 R290 和 R152a 具有可燃性,但二者与 R1234 或 R134a 混合后,可燃性相对降低;R1234ze 的 GWP 较低,与其他制冷剂混合时可降低混合制冷剂的 GWP<sup>[17]</sup>。

②R290 和 R1234ze 以 7:3 的比例混合时,滑移温度接近于 0,可以当成近共沸混合制冷剂;混合制冷剂 R290/R1234ze 的饱和蒸气压低于 R22,饱和液体密度约为 R22 的 1/2,可节省 1/2 的充注量,饱和蒸气比热容大于 R22,在压缩机做功相同时,温升较小,排气温度较低。

③在理论循环性能方面,混合制冷剂 R290/R1234ze 的 COP 为 R22 的 90%,但在压比和排气温度上优于 R22。

综上可知,混合制冷剂 R290/R1234ze 替代 R22 在理论上是可行的,较其他几种制冷剂更具有潜力。

参考文献:

[1] 韩宗伟,蒋文兵,刘乾坤.严寒地区 CO<sub>2</sub> 热泵热水器运行性能模拟研究[J].可再生能源,2017,35(6):940-948.  
 [2] Nawaz K,Shen B,Elatar A,et al. R290 (Propane) and R600a(Isobutane) as natural refrigerants for residential heat pump water heaters [J].Applied Thermal Engineering,2017,127:870-883.  
 [3] 赵玉清,吕冰.新型低全球变暖潜能值混合制冷剂替 R22 的试验研究[J].化工进展,2017,36(8):141-148.

- [4] 施龙,刘刚,杨丰畅.以空气源热泵辅助加热的太阳能热水系统[J].可再生能源,2013,31(1):91-101.
- [5] 艾泽健,程远达,贾捷,等.热虹吸型散热器与空气源热泵复合供热系统的实测研究与经济性分析[J].可再生能源,2019,37(12):1882-1888.
- [6] 杨梦,张华,秦延斌,等.混合制冷剂 R134a/R1234yf (R513A)与 R134a 热力学性能对比及实验[J].化工进展,2019,38(3):1182-1189.
- [7] 范晓伟,张仙平,王凤坤,等.R744/R600 及 R744/R600a 混合工质热泵循环性能研究 [J]. 制冷学报,2011,32(6):35-39.
- [8] 李丹,李德英,张帅,等.R417A 和 R22 混合制冷剂应用于低温空气源热泵的试验研究 [J]. 流体机械,2018,46(9):84-88.
- [9] 王团结,巨福军,范晓伟,等.热泵热水器中 R1234ze (E)/R32 替代 R22 的可行性分析[J].建筑热能通风空调,2018,37(8):1-5.
- [10] 陈东,陈继红.热泵技术手册[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [11] Abas N, Kalair A R, Khan N, et al. Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews,2018,90:557-569.
- [12] 丁京华,王芳,阿斯娜,等.R1234ze/R32 混合工质替代 R410A 热泵热水机组性能研究[J].流体机械,2018,46(10):80-84.
- [13] 刘靖,程艳华.R152a 与 R134a 混合制冷剂替代 R22 的可行性研究[J].流体机械,2010,38(11):77-80.
- [14] 余鹏飞,张小松,刘剑,等.R236fa/R32 混合制冷剂变浓度制冷系统的性能研究 [J]. 建筑科学,2016,32(12):167-172.
- [15] GB/T23137-2008,家用和类似用途热泵热水器国家标准(2008版)[S].
- [16] 童明伟,吴治娟,董茂林.R290 的可燃爆炸性试验及在制冷机组中的试用 [J]. 重庆大学学报(自然科学版),2002,25(1):36-39.
- [17] Adrian M B, Joaquin N E, Moles F, et al. A review of refrigerant R1234ze (E) recent investigations[J]. Applied Thermal Engineering,2016,95:211-222.

## The feasibility investigate of mixed refrigerant replacing R22 in air energy heat pump water heater system

Peng Bin, Wang Yongqiang

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** The refrigerants used in the air source heat pump water heater system mainly include R410A, R407C, and R134a, which have high *GWP* values and will have an adverse effect on the atmospheric environment. R1234ze/R152a, R290/R1234ze, R152a/R134a are respectively composed of mixed refrigerants in a certain proportion, and the environmental impact index, thermodynamic performance, safety and economic factors are analyzed theoretically, and compared with R410A, R407C, and R134a. The analysis results show that the 3:7 mixed refrigerant of R290/R1234ze has very little impact on the environment, the saturation pressure line is close to R22, the density of saturated liquid is half of R22, and the specific heat capacity of saturated gas is greater than R22. The *COP* value of the mixed refrigerant R290/R1234ze is 90% of R22, the pressure ratio is 5.2% lower than that of R22, and the discharge temperature is 18 °C and 20 °C lower than that of R22 and R410A respectively. It is an excellent near-azeotropic mixed refrigerant, a feasible alternative of R22.

**Key words:** mixed refrigerants; air-energy heat pump water heater; thermodynamic performance