

混合工质浓度变化对节流制冷机性能影响的敏感性分析

公茂琼

(中国科学院 理化技术研究所 北京 100080)

摘 要:多元非共沸混合工质应用于深冷节流制冷机中,显著提高了制冷系统效率,得到了广泛应用。但是有多种因素会促使多元混合工质循环浓度变化,即最终循环混合物浓度与初始配制浓度不同,从而造成系统性能也发生变化。就混合物各组元浓度变化特性对制冷系统性能造成的影响进行敏感性分析。结果表明,不同组元在制冷系统中作用不同,存在关键组分,其浓度变化对制冷机性能影响显著。分析结果将有助于提高实际制冷系统性能,并加深对深冷多元混合工质工作机理的认识。

关键词:深冷混合工质节流制冷机;非共沸混合工质;浓度变化;敏感性分析

中图分类号:TB61+2

文献标识码:A

文章编号:1006-7086(2005)03-0144-06

SENSITIVITY ANALYSIS ON THE INFLUENCE OF MIXTURE COMPOSITION VARIATION ON THE PERFORMANCE OF MIXED-GASES JOULE-THOMSON REFRIGERATION SYSTEM

GONG Mao-qiong

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Using multicomponent mixture as refrigerant in the low temperature throttle refrigeration system can improve the total performance greatly. Former research work shows that there will be composition shift in the refrigeration system due to different reasons. Therefore, the circulating composition is finally different from the initial charged composition. It will lead to a different performance of the system. A sensitivity analysis is made in this work to know the influence of different components on the total performance. The results show that there are key components in the mixtures. That is the composition variation of the key component will greatly influence the thermodynamic performance of the system. The analysis will be useful in the future design of such system and be helpful in the understanding the work mechanism of the mixture refrigeration system.

Key words: low temperature mixed - refrigerant throttle refrigerator; non - azeotropic mixture; composition variation; sensitivity analysis

1 引 言

最近几十年,采用多元混合物作制冷工质的深冷节流制冷机取得了显著进展^[1~3]。已经有部分基于深冷多元混合工质节流制冷机的商业化产品出现,主要应用于生物工程、医药医学、信息技术以及清洁能源技术等高科技领域。该制冷方式具有结构简单、成本低、高灵活性、高可靠性和较高的热力学效率等优点,制冷温区覆盖从 80 K 的低温到 230 K 的普冷这一广阔温区。采用常规单级油润滑压缩机驱动使得深冷混合工质节

收稿日期 2005-03-28.

基金项目 国家自然科学基金项目资助(50206024)。

作者简介:公茂琼(1971-),男,山东省蒙阴县人,博士,副研究员,从事深冷技术研究。

流制冷机进一步降低成本、提高可靠性,并且能够实现工业化规模生产,尤其适合我国目前在压缩机研制方面相对薄弱的情况,能够利用价格低廉、来源广泛、技术成熟的商用压缩机来实现规模化生产。

多元非共沸混合工质由于各组元正常沸点的差异,使混合工质相变过程存在较大的温度滑移,即混合工质泡露点温度有很大差异,其特征就是该非共沸混合工质在一定压力下存在一个很大的相变温区。因此,可以通过调整混合物浓度配比使其温度变化曲线与外界变温热源或自身回热更加匹配,进而减小因热当量差异造成循环效率下降。从这个角度出发多元非共沸混合物在许多领域得到应用,除深冷制冷循环外,还在如动力循环当中得到应用。另外,多元混合工质的应用也是普冷领域进行 CFCs 工质替代的有效方式之一。

多元非共沸混合物工质应用于深冷技术中,揭开了制冷技术的新篇章。但是,混合工质的应用也带来新的课题。其中一个重要问题就是系统中循环混合物的浓度会与最初设计及充配的混合物浓度不同,深冷多元非共沸混合工质变浓度特性对制冷机性能具有重要影响。混合物变浓度特性有这样几个方面的含义:(1)在制冷机内不同运行时期,循环工质浓度会发生变化,这种动态变化对制冷机性能有比较大的影响,初步研究表明可以高达 25% 左右^[4],了解其变化规律对深冷混合工质节流制冷系统尤其是对于大型制冷系统,具有非常重要的意义;(2)在某一时刻,制冷机内不同部位浓度不同,对于应用于深冷温区节流制冷机的多元非共沸混合物,在两相区,气液两相浓度有较大差异,由于制冷机内存在温度梯度,因此,不同部位工质所包含的气液两相比比例不同,如果发生液相积存,对循环工质浓度变化影响很大;(3)多元非共沸混合物工质成批量配制过程的浓度控制问题,由于混合物各组元沸点相差很大,有时会超过 100 K,导致在混合物配制过程中容器内混合物浓度分布并不均匀,因而对于实际应用具有很严重的影响;(4)工质泄漏机理及再充灌特性,对于非共沸混合物,工质泄漏通常导致浓度发生变化,会对制冷机性能造成严重的影响,对于大型制冷系统(如大中型 LNG 液化系统等)来说如何补充工质,使其达到最初设计性能,这需要对混合物工质泄漏对工质组成的影响进行深入研究。

实际上混合工质变浓度问题广泛存在于采用非共沸混合物工质的系统当中,尤其是混合工质在其中发生的相变。混合物运行浓度不同于设计浓度配比,这将导致系统性能变化。因此了解浓度变化对系统性能的影响程度是采取变浓度控制措施的前提。混合物中不同组分在系统中作用不同,即制冷系统的性能对不同混合物组分浓度变化的反应敏感性不同,因此非常有必要了解不同组分浓度变化对制冷性能的影响程度。

2 热力学分析

作者以一个典型的一级混合工质回热式节流制冷系统为例,分析其混合物浓度变化对其性能影响程度。该典型混合工质节流制冷机系统示意图见图 1。

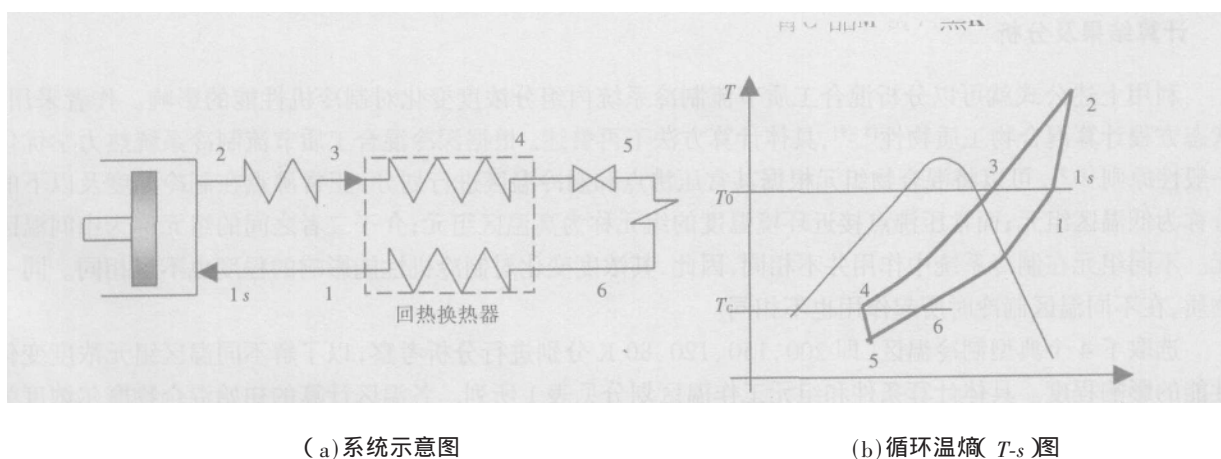


图 1 一级深冷混合工质节流制冷机循环示意图

该深冷混合工质节流制冷系统的热力学效率可以用公式描述^[3]

$$w = h_2 - h_{1s} \quad (1)$$

$$q_c = h_6 - h_5 = h_6 - h_4 = h_1 - h_3 = \min(h(T)_{pl} - h(T)_{ph}) - (h_{1s} - h_1) = \Delta h_T - q_{\text{loss}} \quad (2)$$

$$\Delta h_T = \min(h(T)_{pl} - h(T)_{ph}), \quad q_{\text{loss}} = h_{1s} - h_1 \quad (3)$$

因此,系统的热效率可以表达为

$$\text{cop} = \frac{q_c}{h_2 - h_{1s}} \quad (4)$$

$$\eta = \text{cop} \times \frac{T_0 - T_c}{T_c} = \frac{q_c}{h_2 - h_{1s}} \times \frac{T_0 - T_c}{T_c} = f(z_j, p, T, \xi) \quad (5)$$

式(1)~式(5)中, T_0 、 T_c 为环境温度和制冷温度; Δh_T 为循环所覆盖的整个温区内混合物工质的最小等温节流效应; h 为焓; w 为输入功; q_c 为制冷量; q_{loss} 为回热不完善造成的冷量损失; η 为卡诺效率,又称为热力学完善度; COP 为制冷效率; z_j 为 j 组元的摩尔浓度配比; p 为运行压力参数; T 为系统运行温度参数; ξ 为系统其他参数对性能的影响。

上述公式的正确性是建立在回热换热器内“无负换热温差”上,即回热换热器内不会出现反常的温度分布情况。在理想情况下,换热器内最小传热温差(窄点)为零。利用上述公式就可以描述制冷系统的热力学性能,其中利用式(5)就可以比较不同温度区间的制冷系统。

当系统的压力参数 p 和温度区间 T 以及 ξ 等参数确定后,系统性能仅是混合物浓度配比的函数,因此通过改变不同组分的浓度配比,就可以了解制冷系统性能变化的趋势,描述如下:

第 j 组分浓度变化为 $z_j = \sigma z_j^0$, 则根据归一化,剩余组元浓度配比为

$$z_i = \frac{z_i^0}{1 - z_j^0 - z_j}, \quad j = 1, 2, \dots, n, \quad i \neq j \quad (6)$$

$$\text{DCEF} = \frac{\eta(z_j) - \eta(z_j^0)}{\eta(z_j^0)} \quad (7)$$

式中 DCEF 为组分浓度变化后,系统热效率变化的百分比; z_j^0 为 j 组分的初始浓度; z_j 为变化后的摩尔浓度; σ 为浓度相对变化量。

3 计算结果及分析

利用上述公式就可以分析混合工质节流制冷系统内组分浓度变化对制冷机性能的影响。作者采用 PR 状态方程计算混合物工质物性^[5~7],具体计算方法不再赘述。根据深冷混合工质节流制冷系统热力学优化的一般性原则^[2,3],可以将混合物组元根据其常压沸点和制冷温区进行划分,正常沸点在制冷温度及以下的组元称为低温区组元,而常压沸点接近环境温度的组元称为高温区组元,介于二者之间的组元称为中间温区组元。不同组元在制冷系统中作用并不相同,因此,其浓度变化对制冷机性能影响的程度也不尽相同。同一种物质,在不同温区制冷时所起作用也不相同。

选取了 4 个典型制冷温区,即 200、150、120、80 K 分别进行分析考察,以了解不同温区组元浓度变化对性能的影响程度。具体计算条件和组元工作温区划分见表 1 所列。各温区计算的初始混合物摩尔浓度为近似最优值,因此,组元摩尔浓度变化后,系统性能一般下降。200 K 温区混合工质节流制冷系统组分浓度变化敏感性分析结果见图 2,图 3~图 5 分别给出了 150、120、80 K 温区典型混合物组成中各组元摩尔浓度变化对性能的影响(均是基于各组元相对摩尔浓度变化的)。

从图中可以看出,针对某一温区优化设计的混合物中,不同组元浓度变化对制冷机性能的影响程度不同。最低温区组元和最高温区组元的浓度变化,对制冷机性能的影响显著,而系统性能对中间温区组元浓度

表 1 组分浓度变化对性能影响的敏感性分析计算条件

	200 K	150 K	120 K	80 K
高温区组元	R600a	R600a	R600a	R600a
中间温区组元	R290, R170	R290, R170, R14	R290, R170, R14	R290, R170, R14, R50
低温区组元	R14	R50	R728, R50	R728, R720
环境温度/K	300	300	300	300
循环高压/MPa	2.0	2.0	2.0	2.0
循环低压/MPa	0.2	0.2	0.2	0.2

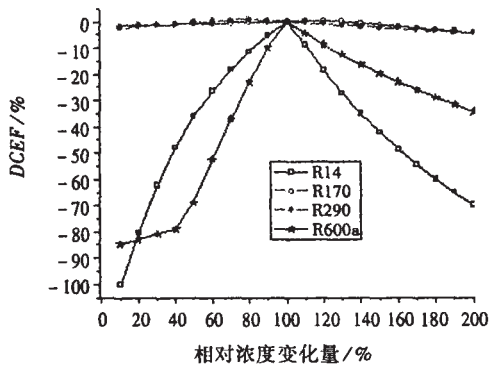


图 2 200 K 温区混合物浓度变化敏感性分析

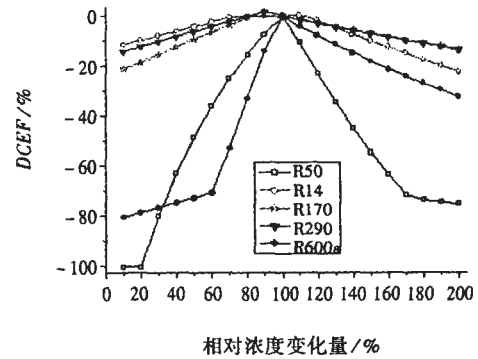


图 3 150 K 温区混合物浓度变化敏感性分析

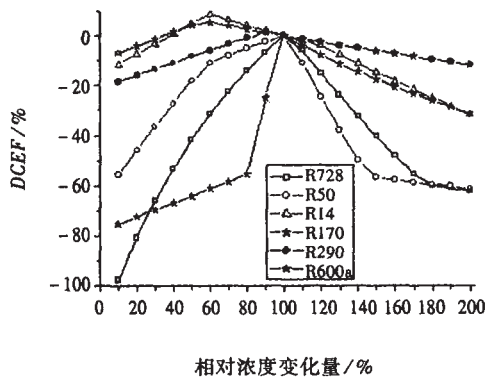


图 4 120 K 温区混合物浓度变化敏感性分析

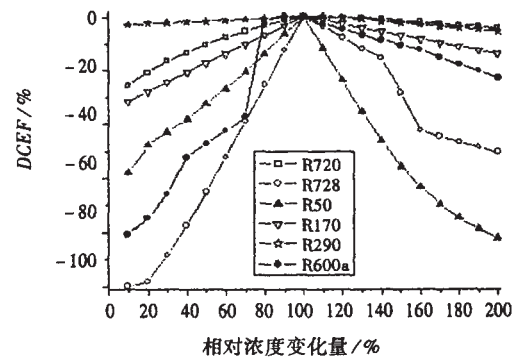


图 5 80 K 温区混合物浓度变化敏感性分析

变化的敏感性相对较小。另外注意: $DCEF$ 值为 -100% 表示制冷系统已经无法达到设定的制冷温度。

进一步分析组元浓度变化对制冷系统性能影响的变化趋势, 可以发现, 最高温区组元浓度配比从最优值减小时, 系统性能下降非常显著, 主要影响混合物工质在高温区的等温节流效应。在最优值附近, 高压流体进入换热器时的状态为两相态, 这时室温端等温节流效应较大, 随着高温区组元配比减少, 高压流体中液相含量减小, 等温节流效应迅速下降。当完全为气相进气时, 等温节流效应减小趋势变慢, 因此系统性能衰减减慢。而高温区组元增加时, 系统性能也下降, 主要是低温区组元浓度相对减小, 在最低温区节流效应减小。

低温区组元浓度变化对系统性能影响趋势为, 当低温区组元浓度减小时, 系统性能持续减小直至无法实现设定制冷温度, 此时图中 $DCEF$ 为 -100% , 这主要是低温区组元减小造成低温端节流效应减小。而低温区组元增加时, 变化情况类似高温区组元减小。

中间温区组元在相同相对变化量范围内,对系统性能影响不显著,尤其是在制冷温跨较小的系统中,如图 2 显示的 200 K 温区的制冷系统中。当制冷温区较低时,其中间温区组元总摩尔浓度所占比例增加,尤其是较接近低温区的组元对系统性能影响显著。

由于最优混合物配比时,各组元浓度相差较大,一般来说最高温区组元和最低温区组元浓度相对较大,因此在同样的相对量变化时,其混合物浓度变化的绝对值较大。为了进一步了解组元浓度变化对系统性能影响,针对上述 4 个典型温区,在采用相同组元、同时每个组元摩尔浓度均为平均值的情况下,进行敏感性分析,结果示于图 6~图 9。其中图 6 给出了 200 K 温区混合物在各组元摩尔浓度均为平均浓度情况下,即每种组元初始摩尔浓度均为 25.0%,组元浓度变化对制冷系统性能的影响。图 7 是针对 150 K 温区混合物敏感性分析,其中 5 种组元的初始摩尔浓度均为 20.0%。图 8 是 120 K 温区的分析结果,其中混合物为 6 种组元,初始摩尔浓度均为 16.7%。图 9 则是针对 80 K 温区的混合物,其中混合物也有 6 种组元,初始摩尔浓度均为 16.7%。

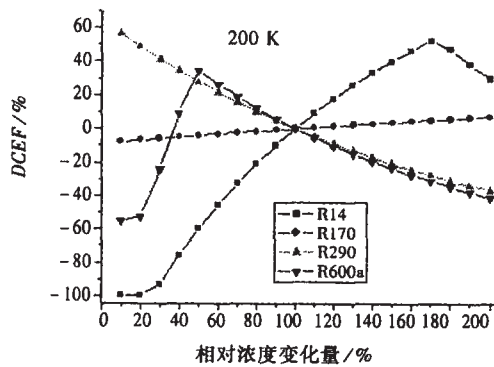


图 6 平均浓度下 200 K 温区混合物敏感性分析

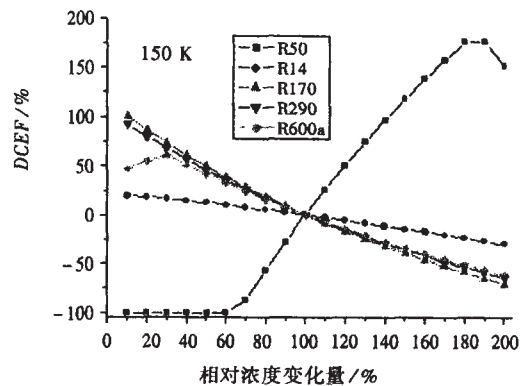


图 7 平均浓度下 150 K 温区混合物敏感性分析

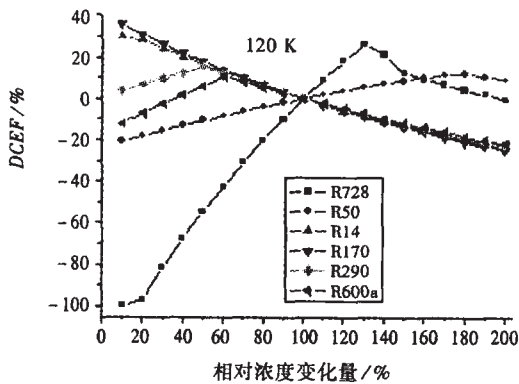


图 8 平均浓度下 120 K 温区混合物敏感性分析

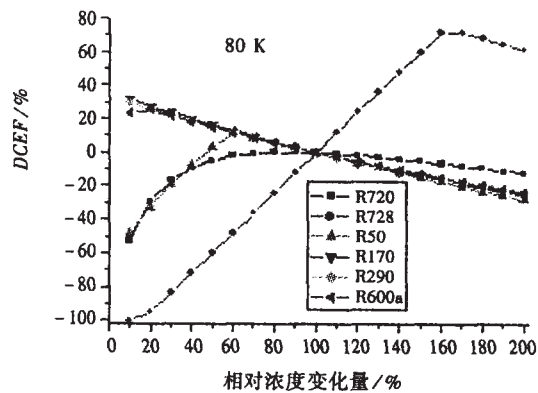


图 9 平均浓度下 80 K 温区混合物敏感性分析

从图中看出,即使是相同摩尔浓度下,各组元浓度变化对制冷性能影响程度也是不相同的。每种混合物中均有一个关键组分,其摩尔浓度变化对系统性能影响程度最大,如图中所示在 200 K 温区混合物中的 R14,150 K 温区混合物中的 R50,120 K 温区混合物中 R728 和 80 K 温区混合物中 R728。上述混合物中最高温区组元在减小过程中,对制冷性能影响较大,而增加浓度时对制冷性能影响较小。同时,中间温区组元,如 200 K 混合物中 R170,150 K 混合物中 R14 和 120 K 混合物中 R50 等浓度变化对性能影响较小。

研究结果表明^[3,4],针对一个实际深冷混合工质节流制冷系统,由于工质组元与润滑油互溶性差异,以及在系统中的液相积存等现象,会使循环浓度与初始配置浓度发生变化,而这种变化一般会导致高沸点组元

浓度减小。根据分析,可以看出这种浓度变化会对系统性能造成较大影响,因此,在实际设计深冷混合物流质节流制冷系统时需要认真考虑。

4 结 论

针对多元混合物工质节流制冷系统内多元混合物浓度变化对制冷系统性能影响,进行了敏感性分析,得出如下结论:(1)混合物中不同组元浓度变化对制冷机性能影响程度不同,存在关键组元,其浓度变化对制冷机性能影响显著;(2)相同物质在不同温区混合物或不同初始浓度的混合物中,其浓度变化对系统性能影响程度不同;(3)一般来说,在优化的混合物初始浓度条件下,高温区组元浓度减小,系统性能显著衰减,而高温区组元浓度增加,系统性能衰减程度较小;(4)同样在优化的初始浓度条件下,低温区组元变化对系统性能影响显著;(5)在未经优化的初始浓度条件下,同样存在关键组元,其浓度变化对系统性能影响显著,该关键组元仍为低温区组元和最高温区组元;(6)中间温区组元浓度变化对系统性能影响程度较小,为较不敏感组元。

经过分析,在实际设计深冷混合物流质节流制冷系统时,考虑混合物浓度变化规律和组元变化对系统性能影响的敏感性分析结论,建议适当增加高沸点组元浓度。

参考文献:

- [1] LITTLE W A. Kleemenko cycle: low-cost refrigeration at cryogenic temperatures[C]. Bournemouth UK :Proceedings of ICEC17, 1998.
- [2] 罗二仓. 液氮温区混合物工质节流制冷机的工作机理与实验研究[D]. 北京:中国科学院低温技术实验中心,1997.
- [3] 公茂琼. 深冷多元混合工质节流制冷机热力学分析及其实验研究[D]. 北京:中国科学院理化技术研究所,2002.
- [4] GONG MQ, WU JF, LUO EC, *et al.* Research on the change of mixture compositions in mixed - refrigerant Joule - Thomson cryocoolers[J]. *Advances in Cryogenic Engineering*, 2002, 47: 881 ~ 887.
- [5] PENG D Y, POBINSON D B. A new two - component equation of state[J]. *Ind Eng Chem Fundam*, 1976, 15: 59 ~ 65.
- [6] 刘志刚. 工质热物理性质计算程序汇编及应用[M]. 北京:科学出版社,1992.
- [7] ProII. User manual [M], Simulation Science Inc, 601 S. Valencia Ave, Brea, CA 92621, USA, 2001.

(上接第 138 页)

- spacecraft[J]. *Cryogenics*, 1999, 39(10): 179 ~ 183.
- [14] ROSS Jr, R G. Cryocooler load increase due to external contamination of low- ε cryogenic surfaces[C]. Cambridge, MA :Proceeding of the 11th cryocooler conference, 2001.
- [15] 纪国林,吴亦农. 空间回热式机械制冷机的发展和应用[C]. 卫星有效载荷及应用专业组. 空间致冷技术. 上海:上海技术物理研究所,1997. 60 ~ 66.
- [16] 王田刚,闫春杰,陈正刚,等. 80 K/0.5 W 星载斯特林制冷机的性能调试[C]. 大连:第五届全国低温工程大会论文集,2001.
- [17] EREMENKO V V, GETMANETS V F, LEVIN A YA, *et al.* New methodology and apparatus for accelerated long-life testing of linear-drive cryocoolers[J]. *Cryogenics*, 1999, 39: 1003 ~ 1005.