

CO₂/R290 混合工质跨临界动力循环性能分析

潘利生, 魏小林, 李博

(中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京海淀区 100190)

摘要 CO₂ 和 R290(丙烷)均为环境友好的自然工质, CO₂ 的低临界温度和高循环压力制约了其在动力循环中的应用, 而 R290 的可燃性是其显著缺点。CO₂/R290 二元混合工质能够提升 CO₂ 的临界温度、降低循环压力, 同时混合工质中的 CO₂ 组分具有抑制 R290 可燃性的作用。本文针对 200℃ 液态型热源, 采用理论研究方法, 对 CO₂/R290 混合工质动力循环开展循环性能研究。结果表明, R290 组分的加入可以解决 CO₂ 常规方法难以冷凝的问题; 采用回热器的混合工质跨临界动力循环热源流体出口温度的变化规律较为复杂; 滑移温差的存在造成了冷却水出口温度随 R290 质量分数存在极大值; 循环热效率和净输出功率均随加热压力的升高存在极大值。

关键词 CO₂, R290, 混合工质, 跨临界动力循环

引言

低温热能资源的开发利用, 能够大大提高能源利用率, 对缓解化石能源不足的压力具有重要意义, 有利于人类社会的可持续发展。采用非常规工质的朗肯循环具有高效开发回收低温热能的潜力。

在低温热能利用领域, 有机朗肯循环 (Organic Rankine Cycle, ORC) 具有显著优势, 学者对其开展了大量研究。Tchanche 等[1]针对低温太阳能 ORC, 在考察了 20 种工质的理论循环性能的基础上指出 HFC134a 最适合作为小型太阳能 ORC 的工质。Madhawa Hettiarachchi 等[2]提出低温地热 ORC 经济性目标函数, 并考察了氨、HCFC123、戊烷、PF5050 四种工质, 指出以氨为工质的循环系统经济性最优, 氨的湿流体性质是其劣势。Wang 等[3]对以发动机废热为热源的 ORC 工质展开分析, R11、R141b、R113 和 R123 热效率较高, 但 ODP 均较高, 相比之下 R245fa 和 R245ca 的环境性能更好。Sauret 等[4]基于 150℃ 的地热热能, 综合考虑净输出功率及辐流式汽轮机两个因素综合评定了 R134a、R143a、R236ea、R245fa 和 n-Pentane 五种工质, 其中 R134a 综合性能最优。Mikielewicz 等[5]提出为亚临界及跨临界 ORC 选择工质的热力学法则并对多种有机工质展开分析。

Lakew 等[6]针对不同温度范围的热能, 对工质 HFC134a、HCFC123、HFC227ea、HFC245fa、丙烷和 n-戊烷进行了考察, 基于 80~160℃ 范围的热能, HFC227ea 净输出功率最高; 基于 160~200℃ 范围的热能, HFC245fa 净输出功率最高。Lai 等[7]通过理论分析研究指出对于温度为 300℃ 左右的热能, 戊烷性能最好。

被广泛关注的有机工质主要包括 HCFCs、HFCs 和 HCs, 而 HCFCs 和 HFCs 的环境性能较差, HCs 属于易燃易爆类工质。CO₂ 是自然工质, 环境性能良好, 不可燃。Guo 等[8]着眼于 80~120℃ 的地热资源, 对比分析了 CO₂ 跨临界动力循环和 HFC245fa 亚临界朗肯循环的循环性能。Chen 等[9]针对低温热能, 对比了分别以 CO₂ 和 HFC32 为工质的两种跨临界动力循环性能。Garg 等[10]针对碳氢化合物类工质的可燃性, 对二氧化碳与碳氢化合物的混合物工质性能进行了研究。Zhang 等[11, 12]搭建了太阳能二氧化碳跨临界循环实验系统, 获得了 8.78~9.45% 的发电效率。Kim 等[13]针对低温和高温热源, 对二氧化碳跨临界循环和超临界循环开展了研究。

CO₂ 临界温度很低, 采用 CO₂ 为工质的跨临界动力循环中, 工质很难被常规冷却水冷凝, 从而限制了其在工程中的应用的可能性, 本文旨在采用构建混合工质的方法, 解决 CO₂ 难以被

常规工质冷凝的问题,考察了 R290/CO₂ 混合工质的性质及其跨临界动力循环性能。

1 研究方法

R290/CO₂ 为二元混合工质,每种组元的基本热物性和环境特性参数如表 1 所示。两者均

表 1 组分工质的基本热物性和环境特性参数[14]

Fluids	Molar mass g/mol	t_b ° C	t_c ° C	p_c MPa	LFL %	ASHRAE 34 safety group	Atmospheric life yr	ODP	GWP 100 yr
CO ₂	44.01	-78.4	31.0	7.38	-	A1	>50	0	1
R290	44.10	-42.1	96.7	4.25	2.1	A3	0.041	0	-20

跨临界循环中,汽轮机出口工质一般具有较高的过热度,若不采用回热器,将损失大量温度较高的工质显热。混合工质在冷凝过程中存在滑移温差,当滑移温差较大时,回热器也能够同时回收工质部分潜热,换句话说,就是在回热器中低压气态工质被冷却冷凝,低压工质出口进入两相区。如图 1 所示,1-2 过程为工质在汽轮机中膨胀,并对外输出轴功;2-a 过程为低压气态工质在回热器中被冷却;a-4 过程为低压工质在冷凝器中被冷却水冷却冷凝;4-5 过程为低压液态工质经工质泵压力升高;5-b 过程为高压液态工质在回热器中被加热;b-1 过程为高压工质在超临界加热器中被导热油加热升温。

理论分析中,以 200℃ 的导热油为热源,汽轮机进口工质温度为 180℃,导热油质量流量为 10kg/s,冷凝器中混合工质泡点温度为 40℃,加热器窄点温差为 10℃,冷凝器窄点温差为 5℃,回热器窄点温差为 10℃。此外导热油的比热取为 2.3kJ/(kgK),导热油密度取为 0.790kg/m³。

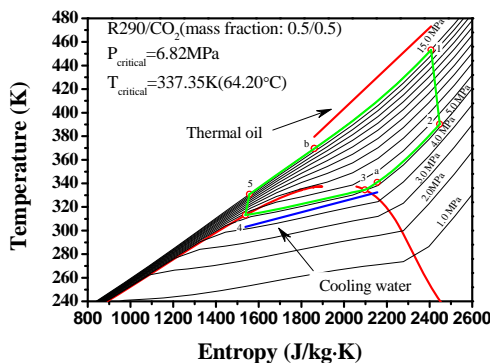


图 1 混合工质 R290/CO₂ 跨临界动力循环状态变化图

具有较好的环境性能,ODP 值均为零,并且 GWP 值也较低。R290 是可燃物质,安全性稍差,对系统密封要求严格,目前在制冷空调行业有较为广泛的应用。

跨临界动力循环工质状态点的确定:汽轮机进口状态根据超临界加热压力及汽轮机进口温度来确定;工质在汽轮机进口状态的比焓和比熵等状态参数可以被计算出来;已经设定汽轮机等熵效率,在冷凝压力确定的情况下,利用式(1),汽轮机出口状态其他参数可以确定;根据冷凝压力,工质在冷凝器的进出口状态可以被确定;利用式(2)及设定的工质泵等熵效率值,可以确定工质在工质泵出口的状态;在超临界加热器中工质压力保持不变,容易得出工质在其进出口的状态参数。计算过程中工质物性来自于 REFPROP 9.0[15]。

$$\eta_{\text{tur}} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2,\text{isen}}} \quad (1)$$

$$\eta_{\text{pum}} = \frac{h_{5,\text{isen}} - h_4}{h_5 - h_4} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 混合工质物性分析

CO₂ 临界温度为 31.0℃,而一般冷却塔设计出水温度为 30℃左右,在纯 CO₂ 跨临界动力循环的冷凝器中,CO₂ 很难被常规冷却水冷凝,尤其是夏季工况。R290 的临界温度为 96.7℃,混合工质 R290/CO₂ 的临界温度将在 31.0-96.7℃ 的范围,随 R290 质量分数的升高而升高,但 R290 质量分数较小时,冷却水仍不能将其冷凝。

如图 2 所示,40℃ 时混合工质饱和汽压力与饱和液压力均随 R290 的质量分数的增加而降低;饱和液压力高于饱和汽压力;当 R290

质量分数小于 0.24 时, 临界温度低于 40℃, 当 R290 质量分数大于 0.24 时, 临界温度高于 40℃。为使动力循环混合工质能够在冷凝器中冷凝, R290 质量分数需高于 0.24, 理论分析时考察的 R290 质量分数范围为 0.35-1.00。

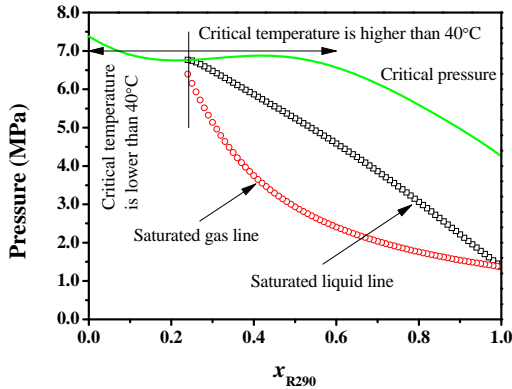


图 2 40℃时 R290/CO₂混合工质二元系相图

如图 3 所示, 固定压力 (5.242MPa) 下, 混合工质具有下列性质: 混合工质饱和汽温度与饱和液温度均随 R290 的质量分数的增加而升高; 饱和汽温度高于饱和液温度; 混合工质滑移温差随 R290 质量分数的增加先增大后减小; 当 R290 质量分数小于 0.85 时, 临界压力高于 5.242MPa, 当 R290 质量分数大于 0.85 时, 临界压力低于 5.242MPa。

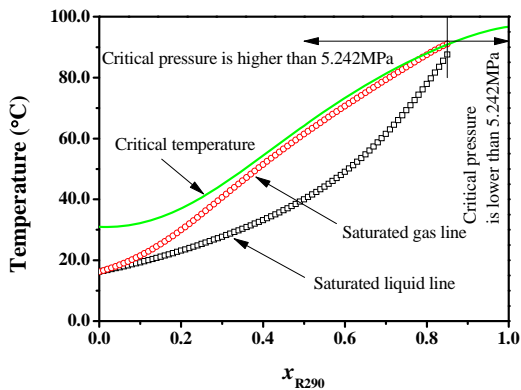


图 3 5.242MP 时 R290/CO₂混合工质二元系相图

2.2 循环性能分析

如图 4 所示, 在考察工况范围内导热油出口温度随 R290 质量分数和循环加热压力的变化存在三种情况: 当 R290 质量分数较小时, 导热油出口温度随循环加热压力的升高存在两个拐点 (存在一个极小值和一个极大值); 当 R290 质量分数为 0.6、0.7 和 0.8 时, 导热油出口温度随循环加热压力的升高先升高后降低, 存在极大值; 当 R290 质量分数为 0.9 和

1.0 (纯 R290 工质) 时, 导热油出口温度随循环加热压力的升高先降低后升高, 存在极小值。导热油出口温度的影响因素主要包括: 加热器中导热油入口和工质出口对应点位置 (对应点位置在 T-S 图中越靠左导热油出口温度越低, 越靠右导热油出口温度越高)、加热器传热窄点位置 (窄点位置在 T-S 图中越靠上导热油出口温度越高, 越靠下导热油出口温度越低) 和回热器低压工质进口温度 (进口温度越低导热油出口温度越低, 进口温度越高导热油出口温度越高)。各种因素综合影响, 导热油出口温度变化趋势较为复杂。以 R290 质量分数为 0.4 和 0.5 时的情况为例: 第一个下降趋势主要是由加热器中导热油入口和工质出口对应点位置随超临界加热压力的升高而左移造成的; 第一个上升趋势主要是由于加热器中窄点位置随超临界加热压力的升高而被抬升, 造成导热油出口温度随之升高; 第二个下降趋势主要是由于随着超临界加热压力的升高, 回热器低压工质进口温度降低, 造成导热油出口温度随超临界加热压力的升高而降低。

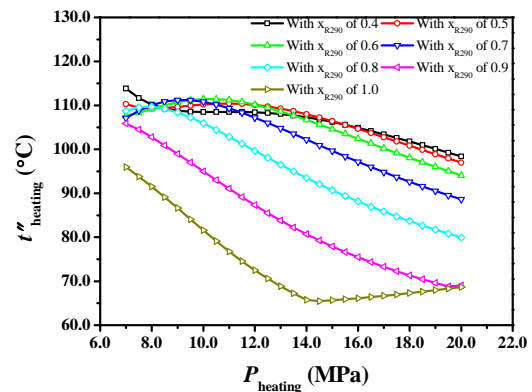


图 4 导热油出口温度的变化规律

如图 5 所示, 冷却水出口温度随超临界加热压力的升高而升高, 随 R290 质量分数的升高先升高后降低, 存在极大值。冷凝器中工质冷凝存在滑移温差, 并且滑移温差随 R290 质量分数的增加先增大后减小。冷凝器冷却水进口温度和冷凝器传热窄点温差一定时, 受滑移温差的影响, 冷却水出口温度随 R290 质量分数的增加先升高后降低, 出现极大值。冷却水出口温度还受到冷凝器工质进口温度的影响, 而冷凝器工质进口温度 (回热器低压工质出口温度) 受回热器高压工质进口温度 (工质泵出

口温度)的影响。超临界加热压力越高,回热器高压工质进口温度(工质泵出口温度)越高,冷凝器工质进口温度越高,冷却水出口温度越高。工质泵出口温度越远离临界温度,出口压力对出口温度的影响越小,而临界温度随R290质量分数的增加而升高,因此超临界加热压力对冷却水出口温度的影响随R290的增大不断减小,当采用R290纯质时,超临界加热压力对冷却水出口温度的影响已经微乎其微。可以发现,采用混合工质时,由于存在滑移温差,冷凝器中传热流体温度匹配性很好,冷却水出口温度较高,在换热量不变的情况下可以大幅降低冷却水流量。需要注意的一点是本文分析时指定冷凝器泡点温度为40℃,而冷凝器滑移温差对循环热效率不利,但若保持较高的冷却水流量,冷凝器泡点温度可以继续降低,从而达到以舍弃“小冷却水流量”换取“高循环热效率”的目的。

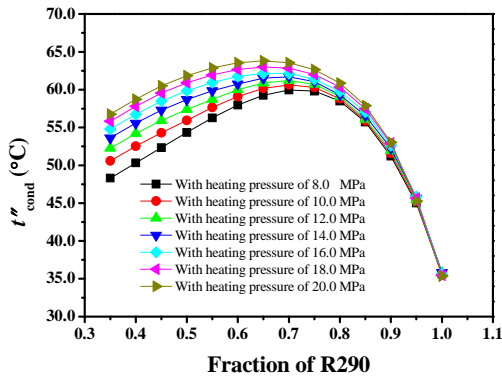


图5 冷却水出口温度的变化规律

如图6所示,循环热效率随超临界加热压力先升高后降低存在极大值,极大值对应的超临界加热压力随R290质量分数的增大而减小,纯R290在考察工况范围内并未出现极大值;混合工质的循环热效率极大值随R290质量分数的增大而升高;纯R290的循环热效率高于混合工质的循环热效率。循环热效率受平均吸热温度和平均放热温度的影响,平均吸热温度越高,平均放热温度越低热效率越高。对于混合工质,在加热器出口温度不变的情况下,当加热压力较低时,平均吸热温度随着超临界加热压力的升高而升高,使得循环热效率随超临界加热压力的升高而升高;当加热压力较高时,回热器的低压气态工质进口温度降

低,回热器液态工质出口温度降低,平均吸热温度随之降低,使得热效率随超临界加热压力的升高而降低。纯R290循环热效率高于混合工质的循环热效率,是由于纯R290在冷凝器中没有滑移温差,工质平均放热温度较低。

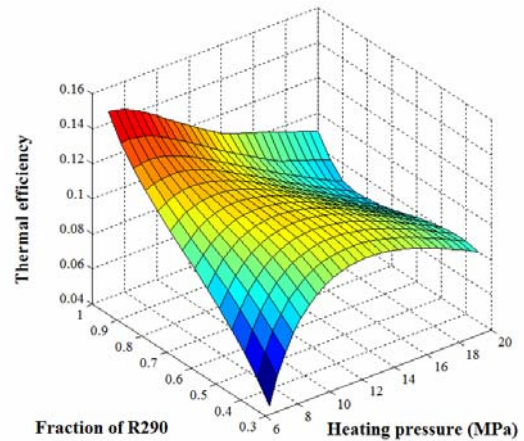
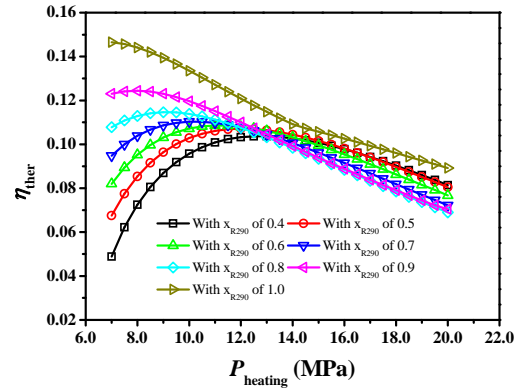


图6 循环热效率随R290和加热压力的变化

如图7所示循环净输出功率随超临界加热压力的升高先升高后降低,存在极大值;随R290质量分数的升高而升高。循环净输出功率取决于工质在超临界加热器中吸收的热量和循环热效率。导热油出口温度越低,工质在超临界加热器中吸收热量越多,净输出功率越大。循环热效率越高,净输出功率越大。在两个因素的影响下,循环净输出功率随加热压力的升高存在极大值。

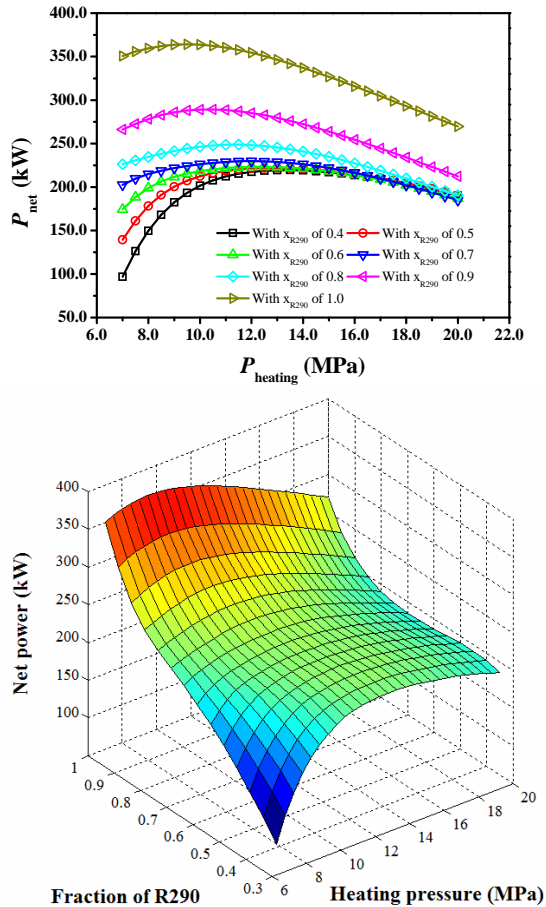


图7 循环净输出功率随 R290 和加热压力的变化

3 结论

针对 200℃ 液态型热源，采用理论研究方法，对 CO₂/R290 混合工质动力循环开展循环性能研究，分析了混合工质组成和超临界加热压力对导热油出口温度、冷却水出口温度、循环热效率和循环净输出功率的影响。

(1) 当 R290 质量分数为 0.24 时，混合工质临界温度为 40℃，为使动力循环混合工质能够在冷凝器中冷凝，R290 质量分数需高于 0.24。

(2) 由于混合工质的特殊性及采用了回热器，导热油出口温度的变化规律较为复杂；冷却水出口温度随超临界加热压力的升高而升高，随 R290 质量分数的升高先升高后降低，存在极大值。

(3) 采用混合工质时循环热效率和净输出功率均随加热压力的升高存在极大值，循环热效率的极大值和净输出功率极大值均随 R290 质量分数的增大而升高。

参考文献

- 1 Tchanché BF, Papadakis G, Lambrinos G, et al. Fluid selection for a low-temperature solar organic Rankine cycle. *Applied Thermal Engineering*, 2009, 29: 2468 - 2476.
- 2 Madhawa Hettiarachchi HD, Golubovic M, Worek WM, et al. Optimum design criteria for an Organic Rankine cycle using low-temperature geothermal heat sources. *Energy*, 2007, 32: 1698 - 1706.
- 3 Wang EH, Zhang HG, Fan BY, et al. Study of working fluid selection of organic Rankine cycle (ORC) for engine waste heat recovery. *Energy*, 2011, 36: 3406 - 3418.
- 4 Sauret E, Rowlands AS. Candidate radial-inflow turbines and high-density working fluids for geothermal power systems. *Energy*, 2011, 36(7):4460 - 4467.
- 5 Mikielwicz D, Mikielwicz J. A thermodynamic criterion for selection of working fluid for subcritical and supercritical domestic micro CHP. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30: 2357 - 2362.
- 6 Lakew AA, Bolland O. Working fluids for low-temperature heat source. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30: 1262 - 1268.
- 7 Lai NA, Wendland M, Fischer J. Working fluids for high-temperature organic Rankine cycles. *Energy*, 2011, 36: 199 - 211.
- 8 Guo T, Wang HX, Zhang SJ. Comparative analysis of CO₂-based transcritical Rankine cycle and HFC245fa-based subcritical organic Rankine cycle (ORC) using low-temperature geothermal source. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2010, 53(6): 1869 - 1900.
- 9 Chen H, Goswami DY, Rahman MM, Stefanakos EK. Energetic and exergetic analysis of CO₂- and R32-based transcritical Rankine cycles for low-grade heat conversion. *Applied Energy*, 2011, 88: 2802 - 2808.
- 10 Garg P, Kumar P, Srinivasan K, et al. Evaluation of carbon dioxide blends with isopentane and propane as working fluids for organic Rankine cycles. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 52: 439 - 448.
- 11 Zhang XR, Yamaguchi H, Uneno D. Experimental study on the performance of solar Rankine system using supercritical CO₂. *Renewable Energy*, 2007, 32: 2617 - 2628.
- 12 Yamaguchi H, Zhang XR, Fujima K, et al. Solar energy powered Rankine cycle using supercritical CO₂. *Applied Thermal Engineering*, 2006, 26: 2345 - 2354.
- 13 Kim YM, Kim CG, Favrat D. Transcritical or supercritical CO₂ cycles using both low- and high-temperature heat sources. *Energy*, 2012, 43: 402 - 415.
- 14 J.M. Calm, G.C. Hourahan. Refrigerant data summary update. *HPAC Eng*. 2007; 79: 50 - 64
- 15 Lemmon EW, Huber ML, McLinden MO. NIST Standard Reference Database 23, Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP), version 9.0. National Institute of Standards and Technology, 2010

PERFORMANCE ANALYSIS OF A ZEOTROPIC MIXTURE (R290/CO₂) FOR TRANS-CRITICAL POWER CYCLE

PAN Lisheng WEI Xiaolin LI Bo

(Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, C A S, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China)

Abstract CO₂ and R290 (propane) are environmental friendly natural refrigerants. Low critical temperature and high operating pressure constrain the application of CO₂ in power cycle, while flammability of R290 is its serious disadvantages in practice. The binary mixture of R290/CO₂ has higher critical temperature and lower operating pressure than CO₂. CO₂ in the mixture can reduce the flammability of R290. In this paper, theoretical analysis was executed to study performance of the zeotropic mixture for trans-critical power cycle using low-grade liquid heat source with temperature of 200°C. The results indicated: it can solve the problem that CO₂ can't condense in power cycle by conventional cooling water to mix R290 with CO₂; outlet temperature of heat source fluid in trans-critical heater varies intricately with heating pressure; gliding temperature causes the maximum outlet temperature of cooling water with mass fraction of R290; there are the maximum values for cycle thermal efficiency and net power output with the increase of supercritical heating pressure.

Key words CO₂, R290, zeotropic mixture, trans-critical power cycle