

# 采用二元非共沸工质的有机朗肯循环热力学分析

高乃平, 吴继盛, 朱 彤

(同济大学 机械与能源工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 建立了亚临界混合工质有机朗肯循环热力学模型, 基于沸点差法提出了混合工质筛选方案, 以净输出功为目标函数优化了蒸发参数和质量配比, 针对不同热源温度筛选出了最佳混合工质; 比较分析了最佳混合工质和最佳纯工质的系统性能参数、焓损分布。结果表明, 各热源温度下最佳混合工质的净输出功均超过了同热源温度下的最佳纯工质, 增长幅度为 0.13%~5.04%。较小的汽化潜热和接近冷却水温升的冷凝温度滑移是混合工质净输出功大于纯工质的主要原因; 混合工质的膨胀机进口处压力、温度均低于纯工质, 最大降低幅度分别达到了 27.08% 和 9.93%; 混合工质的膨胀机焓损和冷凝器焓损均小于纯工质, 总焓损也低于纯工质。

**关键词:** 余热回收利用; 有机朗肯循环; 非共沸工质; 亚临界  
**中图分类号:** TK115 **文献标志码:** A

## Thermodynamic Analysis of Organic Rankine Cycle Based on Binary Zeotropic Mixtures

GAO Naiping, WU Jisheng, ZHU Tong

(College of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** In order to explore the feasibility of using binary zeotropic mixtures to replace pure fluids, a subcritical organic Rankine cycle thermodynamic model based on mixtures was established. A screening method of mixtures was proposed on the basis of the boiling point difference. The net power output was selected as the optimization target for the evaporation parameter and mass ratio. For different heat source temperatures, the best mixtures were selected. The system performance parameters and energy loss distribution of the best mixtures and pure fluids are compared. The results show that the net power output of the best mixture is greater than that of the best pure fluid at the same heat source temperature with an increment ranging from 0.13% to 5.04%, which mainly results from mixtures' smaller latent heat of vaporization and cooling temperature glide closing to cooling water temperature rise. The inlet temperature and pressure

of the expander with mixtures are lower than those of pure fluids, and the decrement can reach up to 9.93% and 27.08% respectively. Compared with the best pure fluids, the best mixtures have lower exergy loss in the expander and condenser, which makes the total exergy loss of mixtures lower than that of pure fluids.

**Key words:** waste heat recovery; organic Rankine cycle; zeotropic mixtures; subcritical

随着经济的快速增长,我国对能源的需要日益增加。在 2015 年,化石能源消费量占到了我国总能源消费量的 88%<sup>[1]</sup>。在我国主要的能源消耗产业中,工业耗能占据了能源消耗总量的 77%。其中 60%~65% 的能源转化为不同载体、不同温度的工业余热随工业的生产过程排出<sup>[2]</sup>,造成了能源浪费,同时也带来了环境污染和气候变化等问题。在这种背景下,充分回收和利用工业生产中的余热,不仅可以缓解我国正面临的能源问题,也能有效的减少工业生产对环境带来的不利影响。然而工业余热温度普遍较低,采用常规蒸汽朗肯循环回收余热的效率并不高。与传统发电技术相比,有机朗肯循环(organic Rankine cycle,简称 ORC)发电技术在低温余热动力回收领域优势明显<sup>[3]</sup>。

作为 ORC 中最重要的组成之一,循环工质在很大程度上影响和决定了 ORC 系统的性能。诸多学者通过研究有机工质物性参数对系统性能的影响,总结归纳了 ORC 工质筛选原则<sup>[4-10]</sup>。一些学者则建立了 ORC 系统模型,并针对不同优化目标筛选出了最佳工质<sup>[11-14]</sup>。目前对纯工质的研究已经日臻完善,为了追求更高的效率,越来越多的人将研究方向转向了非共沸工质。

非共沸工质在相变过程中存在温度滑移现象,相比于纯工质更容易在换热过程中与热源温度相匹

收稿日期: 2017-09-18

基金项目: 国家“九七三”重点基础研究发展计划(2014CB249201)

第一作者: 高乃平(1978—),男,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为建筑通风、工程热物理。E-mail: gaonaiping@tongji.edu.cn

配. Dong 等<sup>[15]</sup>建立了数学模型来预测采用混合工质的高温 ORC 系统性能,分析了组分、换热介质温度梯度、夹点温差、压比和冷凝压力对热效率的影响,发现与纯工质相比使用混合工质可以提高热效率. Zhao 等<sup>[16]</sup>建立了一个热力学模型来预测混合工质的性能表现,并优化了系统参数得到了最佳工况. 研究发现不同热源温度下最大输出功对应的最佳混合工质质量比也不同. 通过分析,认为非共沸混合工质的温度滑移对系统性能的提升有一定的帮助. Zhou 等<sup>[17]</sup>为内燃机设计了采用混合工质的双回路 ORC 系统,并模拟了 3 种混合工质在该系统下的性能表现. 结果表明,由于其温度滑移,混合工质在低温回路中比纯工质表现得更好,不仅在热效率上得到了提升,吸热量上也有所增加. 倪渊等<sup>[18]</sup>采用 R245fa、R601a 为组分的混合工质,设计并优化了一套 ORC 系统,发现在系统设计工况下,混合工质 R245fa/R601a(0.6/0.4)相比于纯工质与其他混合工质的热力学综合性能更优. Liu 等<sup>[19]</sup>针对地热能的利用,模拟分析了采用混合工质 R600a/R601a 的 ORC 系统性能表现,并优化了蒸发、冷凝参数. 结果表明、对于水温为 100℃、130℃和 150℃的地热 ORC 系统,输出功的提升能达到 11%、7%和 4%. 同时该作者也研究了混合工质冷凝温度滑移对 ORC 系统性能的影响<sup>[20]</sup>,发现当冷却水温升小于混合工质冷凝温度滑移值时,循环效率、焓效率和净输出功会有两个极大值,当冷凝温度滑移与冷却水温升相匹配时净输出功达到最大值,而过大的冷凝温度滑移会导致热量损失增加和冷凝器焓损增大;当冷却水温升小于混合工质冷凝温度滑移值时,循环效率、焓效率和净输出功仅有一个极大值.

目前针对混合工质的研究尚不完善,并且大多数都只局限于个别混合工质,没有给出具体的混合工质筛选过程,也未深入讨论混合工质的选择方法. 所以本文针对不同温度的烟气型余热热源,建立亚临界 ORC 系统热力学模型,基于沸点差法建立具体的混合工质筛选方案,以净输出功为优化目标对混合工质组分、蒸发参数进行优化,并将最佳混合工质与同热源温度下最佳纯工质进行系统性能对比分析,为实际生产中 ORC 系统采用二元非共沸混合工质提供一定理论依据.

### 1 ORC 系统模型

ORC 系统如图 1 所示,整个系统主要包括了 4

大部分:蒸发器、膨胀机、冷凝器和工质泵. 图 2 展示了混合工质的热力过程  $T-s$  图. 根据系统组成,整个循环可以被分为 4 个过程:1~2 为高温高压的过热有机蒸汽在膨胀机中绝热膨胀做功;2~4 为膨胀机出口的低压气体进入冷凝器定压放热变成低压低温液体;4~5 为工质泵对冷凝器流出的工质绝热加压;5~1 为增压后的工质进入蒸发器定压吸热.

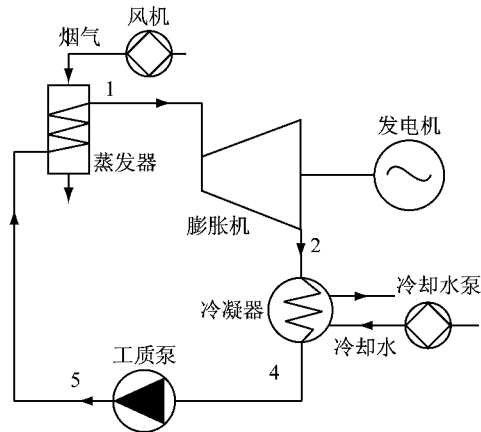


图 1 ORC 系统  
Fig.1 ORC system

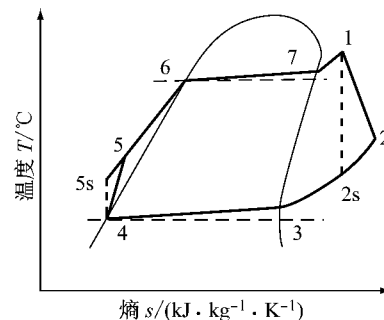


图 2 二元非共沸工质 ORC 热力过程  
Fig.2  $T-s$  diagram for zeotropic working fluids

使用夹点温差法和热力学第一定律对不同有机工质在各工况下的 ORC 系统性能进行建模分析.

忽略蒸发器的压降,其热平衡方程为

$$Q_{he} = m_f(h_1 - h_s) = V_{he}C_{he,p}(T_{he1} - T_{he3}) \quad (1)$$

式中: $Q_{he}$ 表示吸热量,单位是 kW; $m_f$ 是工质质量流量,单位是  $kg \cdot s^{-1}$ ; $V_{he}$ 是烟气体积流量,单位是  $m^3 \cdot s^{-1}$ ; $C_{he,p}$ 是烟气定压比热容,单位是  $kJ \cdot m^{-3}$ ; $T$ 表示温度,单位是℃; $h$ 表示焓值,单位是  $kJ \cdot kg^{-1}$ ;下标“1”到“5s”等表示工质对应的热力学状态点;下标“he1”、“he3”表示烟气进口、出口状态点.

膨胀机的输出功为

$$W_t = m_f(h_1 - h_2)\eta_m\eta_g = m_f(h_1 - h_{2s})\eta_t\eta_m\eta_g \quad (2)$$

$$\eta_t = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} \quad (3)$$

式中:  $W_t$  表示膨胀功, 单位是 kW;  $\eta_t$  表示膨胀机等熵效率,  $\eta_m$  表示膨胀机机械效率,  $\eta_g$  表示发电机效率。

忽略冷凝器的压降, 其热平衡方程为

$$Q_{co} = m_i(h_3 - h_4) = m_{co}C_{co,p}\Delta T_{co} \quad (4)$$

式中:  $Q_{co}$  表示工质冷凝段放热量, 未包括预冷段放热量, 单位是 kW;  $m_{co}$  是冷却水流量, 单位是  $kg \cdot s^{-1}$ ;  $C_{co,p}$  是冷却水定压比热容, 单位是  $kJ \cdot m^{-3}$ ;  $\Delta T_{co}$  是冷却水在冷凝段温升, 单位是  $^{\circ}C$ 。

工质泵耗功为

$$W_p = m_i(h_5 - h_4) = \frac{m_i(h_{5s} - h_4)}{\eta_p} \quad (5)$$

$$\eta_p = \frac{h_{5s} - h_4}{h_5 - h_4} \quad (6)$$

式中:  $W_p$  表示工质泵功, 单位是 kW;  $\eta_p$  表示工质泵等熵效率。

冷却水泵耗功为

$$W_c = \frac{gm_{co}H}{\eta_{co}} \times 10^{-3} \quad (7)$$

式中:  $W_c$  表示水泵耗功, 单位是 kW;  $g$  为重力加速度, 取为  $9.807N \cdot kg^{-1}$ ,  $H$  为冷却水泵扬程, 取为 20 m,  $\eta_{co}$  为冷却水泵等熵效率, 取为 0.8。

净输出功  $W_{net}$  定义为

$$W_{net} = W_t - W_p - W_c \quad (8)$$

热效率  $\eta$  定义为

$$\eta = \frac{W_{net}}{m_i(h_1 - h_5)} \quad (9)$$

在亚临界 ORC 系统中, 将热源温度与工质温度相差最小的点称为夹点, 其温度差值称为夹点温差。许多文献将蒸发器夹点位置固定在了在 6 处, 但是实际情况下也有可能出现在预热段, 如图 3 所示, 因此本文设计了程序来计算夹点位置和烟气出口温度, 如图 4 所示。

根据开口系统焓的基本公式计算了焓损分布, 主要公式如下:

开口系统焓的基本公式为

$$E = m[h - h_0 - T_0(s - s_0)] \quad (10)$$

式中:  $m$  为物质的质量;  $h$  和  $s$  为物质的比焓和比熵;  $h_0$  和  $s_0$  为环境温度  $T_0$  下物质的比焓和比熵。

蒸发器焓损  $I_{ev}$  为

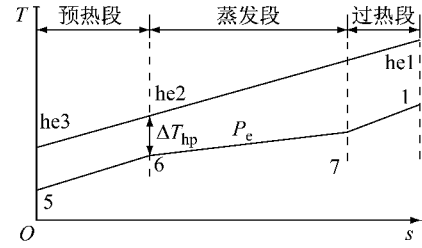
$$I_{ev} = (E_{he1} + E_5) - (E_{he3} + E_1) \quad (11)$$

膨胀机焓损  $I_t$  为

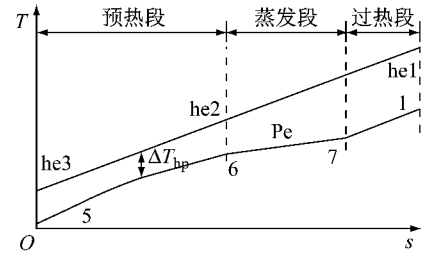
$$I_t = E_1 - (E_2 + W_t) \quad (12)$$

冷凝器焓损  $I_{co}$  为

$$I_{co} = (E_{co1} + E_2) - (E_{co3} + E_4) \quad (13)$$



a 夹点位于液体饱和点



b 夹点位于预热段

图 3 蒸发段换热

Fig.3 Heat transfer of the evaporation section

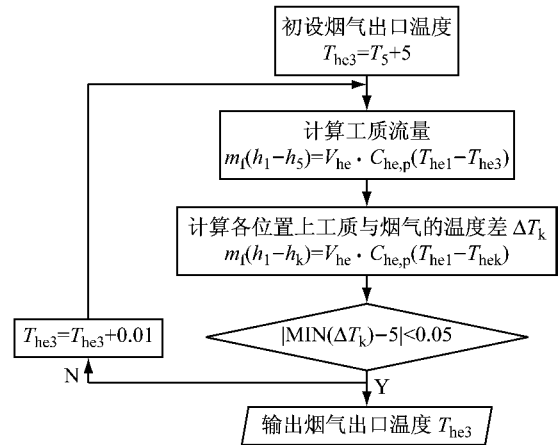


图 4 烟气出口温度计算逻辑

Fig.4 Logic of the flue gas temperature calculation

式中: 下标“co1”、“co3”表示冷却水进、出口状态点。

工质泵焓损  $I_p$  为

$$I_p = (W_p + E_4) - E_5 \quad (14)$$

总焓损  $E$  为

$$E = I_{ev} + I_t + I_{co} + I_p \quad (15)$$

焓效率  $\eta_{ex}$  定义为

$$\eta_{ex} = \frac{W_{net}}{E_{he1}} \quad (16)$$

## 2 二元非共沸工质的筛选方法

工质特性对 ORC 发电系统性能的影响非常大, 在筛选组元工质时主要考虑合适的临界参数和良好

的热力学特性. 每种纯工质都有着对应的热源温度适用范围. 在热源温度一定时, 临界点参数过高, 系统性能会下降; 临界点参数过低, 工质循环过程会进入超临界区, 工作压力会提高, 对设备的安全性也会有所影响. 针对亚临界工况, 液相比热要大, 汽化潜热要小, 从而能获得更大的净输出功. 根据工质在  $T-s$  图上饱和蒸汽曲线斜率为负、正和无穷大, 可将工质分为湿、干和等熵工质. 通常针对无过热度或过热度较小的 ORC 系统, 选用干工质或等熵工质, 以避免工质在膨胀过程中进入两相区, 减少膨胀机寿命.

为了使得到的非共沸工质有较大温度滑移, 组成混合工质的两种组元纯工质应该具有相差较大的标准沸点, 同时考虑到混合工质预期的系统性能, 将优先选择性能优异的纯工质作为混合工质的组元. 具体筛选方案如下: 首先, 初步选定了 62 种纯工质作为混合工质候选组元工质; 针对不同热源温度, 对纯工质进行蒸发参数优化, 并得到最大净输出功用以衡量该纯工质在对应热源温度下系统性能的高低; 然后从各热源温度下净输出功较大的纯工质中以沸点的高低为标准分别筛选出低沸点工质和高沸点工质各 3 种, 将它们相互组合, 得到 9 组沸点差较大的混合工质对; 最后对各种组合进行蒸发参数、质量组分优化, 得到各混合工质的最大净输出功, 对比最大净输出功的大小得到不同热源温度下的最佳混合工质. 值得注意的是, 并不是两组元工质沸点差越大越好, 混合工质的温度滑移过大使得冷凝测不可逆损失增加、系统性能下降. 文献[21]建议两组元工质的沸点差最好大于  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、不宜超过  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

工质的物性参数均来自于美国国家标准技术研究所 (NIST) 研制开发的工质物性计算软件 REFPROP9.0. 表 1 是部分原始参数. 为了简化计算, 做了如下假设: 蒸发和冷凝过程均视为等压的, 忽略散热损失; 忽略管道造成的不可逆损失; 有机工质在冷凝器内被冷却成饱和液.

表 2 给出了部分工质参数. 以  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  热源温度为例, 表 3 是混合工质的筛选结果. 按照筛选方案选出了系统性能优异的低沸点工质和高沸点工质各 3 种, 低沸点工质包括 R236fa、R600 和 R245fa, 高沸点工质包括 R245ca、R365mfc 和 R601a. 然后通过高低沸点工质的相互组合得到了 9 组混合工质对. 可以发现最终得到的混合工质组元沸点差在  $10\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间, 满足文献[21]的建议. 以这 9 组混合工质对作为基础, 以净输出功为优化目标, 通过优化蒸发压

力和质量组分配比来得到最大净输出功, 然后再比较各混合工质的最大净输出功得到了该热源温度下的最佳混合工质.

表 1 部分原始设计参数

Tab.1 Part of the original design parameters

设计参数	数值
烟气流量 $V_{he}/(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	15 000
烟气温度 $T_{he}/^{\circ}\text{C}$	200
烟气定压比热 $C_{he,p}/(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	0.947
膨胀机等熵效率 $\eta_t$	0.65
膨胀机机械效率 $\eta_m$	0.98
发电机效率 $\eta_g$	0.98
工质泵等熵效率 $\eta_p$	0.8
蒸发器夹点温差 $\Delta T_{hp}/^{\circ}\text{C}$	5
过热度 $\Delta T_e/^{\circ}\text{C}$	5
冷凝器夹点温差 $\Delta T_{cp}/^{\circ}\text{C}$	5
冷却水进口温度 $T_{co1}/^{\circ}\text{C}$	20
冷却水温升 $\Delta T_{co}/^{\circ}\text{C}$	5
冷却水压力 $p_{co}/\text{MPa}$	0.1
环境温度 $T_0/^{\circ}\text{C}$	18

表 2 涉及到的部分工质参数

Tab.2 Part of the working fluids parameters involved

工质	化学分子式	工质类型	标准沸点/ $^{\circ}\text{C}$	临界温度/ $^{\circ}\text{C}$	临界压力/ $\text{MPa}$
R218	CF3CF2CF3	干工质	-36.79	71.87	2.64
R227ea	CF3CHF2CF3	干工质	-16.34	101.75	2.93
全氟丁烷	CF3(CF2)2CF3	干工质	-2.09	113.18	2.32
RC318	(CF2)4	干工质	-5.98	115.23	2.78
R236fa	CF3CH2CF3	干工质	-1.49	124.92	3.20
R600	CH3(CH2)2CH3	干工质	-0.49	151.98	3.80
R245fa	CF3CH2CHF2	等熵工质	15.14	154.01	3.65
R245ca	CHF2CF2CH2F	等熵工质	25.26	174.42	3.94
R123	CF3CHCl2	等熵工质	27.82	183.68	3.66
R365mfc	CF3CH2CF2CH3	干工质	40.15	186.85	3.27
R601a	(CH3)2CHCH2CH3	干工质	27.83	187.20	3.38
正己烷	CH3(CH2)4CH3	干工质	68.71	234.67	3.03
丙酮	CH3COCH3	湿工质	56.08	234.95	4.70
环戊烷	(CH2)5	干工质	49.26	238.57	4.57

表 3  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  热源温度下得到的 9 种混合工质组合Tab.3 9 kinds of mixture combinations at  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  heat source temperature

序号	低沸点工质	高沸点工质	标准沸点差/ $^{\circ}\text{C}$
1	R236fa	R245ca	26.75
2	R600	R245ca	25.75
3	R245fa	R245ca	10.12
4	R236fa	R365mfc	41.64
5	R600	R365mfc	40.64
6	R245fa	R365mfc	25.01
7	R236fa	R601a	29.32
8	R600	R601a	28.32
9	R245fa	R601a	12.69

### 3 结果与讨论

针对每个热源温度, 均采用混合工质筛选方法,

选取了 9 种混合工质对作为研究对象,根据亚临界 ORC 热力学模型计算了每种混合工质的净输出功、热效率和焓效率,以净输出功为目标函数对蒸发参数进行了优化,从而得到了每种混合工质最大净输出功.再通过比较每种混合工质的最大净输出功,得到每个热源温度下的最佳混合工质,具体的结果见表 4.

表 4 不同热源温度下的最佳混合工质和最佳纯工质

Tab.4 The best mixtures and pure fluids at different heat source temperatures

热源温度/℃	纯工质	混合工质(最佳质量分数)
100	R218	R218/全氟丁烷(0.8/0.2)
150	RC318	R227ea/R245fa(0.8/0.2)
200	R245fa	R236fa/R245ca(0.5/0.5)
250	R123	R123/正己烷(0.9/0.1)
300	环戊烷	丙酮/正己烷(0.8/0.2)

3.1 净输出功

图 5 是各热源温度下最佳纯工质和最佳混合工质的最大净输出功对比.针对亚临界混合工质 ORC 系统选出的最佳混合工质在净输出功方面均优于最佳纯工质,热源温度为 100~300 ℃时,最佳混合工质净输出功为 11.35~131.74 kW,相对于最佳纯工质的 10.81~129.85 kW,分别增长了 5.04%、1.62%、0.13%、2.16%和 1.46%.为了探究二元非共沸工质系统性能相对纯工质提升的原因,分析了混合工质组分变化时工质物性的变化情况及其对系统性能的影响.以 200 ℃热源温度下的最佳混合工质 R236fa/R245ca 为例,设定工况为泡点温度 120 ℃,首先研究净输出功随组分的变化.从图 6 可以发现净输出功先增大后减小,在质量分数为 0.6 时达到最大值 61.53kW.同时也可以发现工质泵功和水泵耗电较小,结合式(8)可以认为影响净输出功的主要因素是膨胀功.

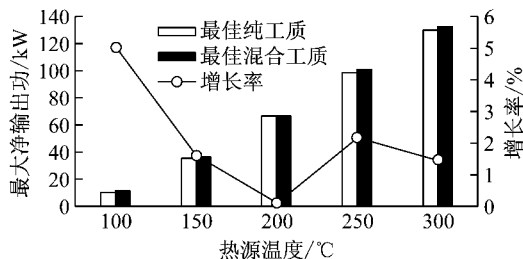


图 5 各热源温度下最佳纯工质与最佳混合工质的最大净输出功对比

Fig.5 Comparison of the maximum net output of the best pure fluid and the best mixture at each heat source temperature

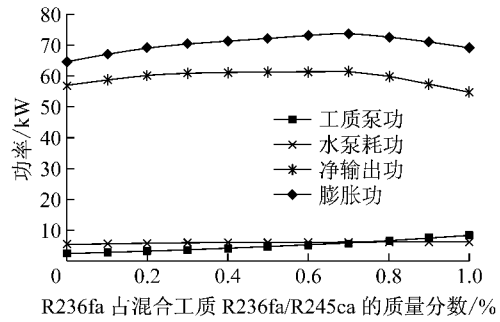


图 6 200 ℃热源温度下泡点温度设定为 120 ℃时混合工质 R236fa/R245ca 净输出功、膨胀功、工质泵功、水泵耗电随组分的变化

Fig.6 The  $W_{net}$ ,  $W_t$ ,  $W_p$  and  $W_c$  of R236fa/R245ca at different mass fraction for the heat source temperature 200 ℃ and the bubble point temperature 120 ℃

根据式(1)~式(3)可以推导

$$W_t = m_i(h_1 - h_{2s})\eta_i\eta_m\eta_g = \frac{Q_{he}}{h_1 - h_5}(h_1 - h_{2s})\frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}}\eta_m\eta_g = Q_{he}\frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_5}\eta_m\eta_g \quad (17)$$

定义效率  $\eta_i = (h_1 - h_2)/(h_1 - h_5)$ ,由于  $\eta_m$ 、 $\eta_g$  均为定值 0.98,所以膨胀功仅与吸热量  $Q_{he}$  和效率  $\eta_i$  有关.从图 7 中可以看出吸热量和效率都有先增大后减小的趋势,但是效率的变化幅度不大,其中最大值为质量分数为 0.3 的 11.76%,最小值为质量分数为 1 的 11.13%,变化值仅为 0.63%,而吸热量在质量比为 0.7 时达到最大值 663.86 kW,相对于纯工质 R245ca 的 575.11 kW 和 R236fa 的 644.93 kW,增长幅度分别为 15.43%和 2.9%.所以吸热量是膨胀功增加的主要因素.

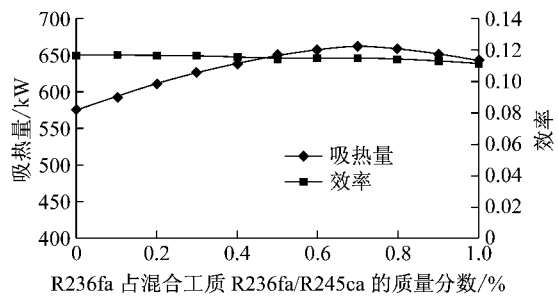


图 7 200 ℃热源温度下泡点温度设定为 120 ℃时混合工质 R236fa/R245ca 吸热量、效率随组分的变化

Fig.7 The  $Q_{he}$  and  $\eta_i$  of R236fa/R245ca at different mass fraction for the heat source temperature 200 ℃ and the bubble point temperature 120 ℃

由于设定了烟气进口温度和烟气流量,所以根据式(1),吸热量仅与烟气出口温度有关.烟气出口

温度涉及到蒸发侧的换热过程,所以给出了 R245ca、R236fa 和 R236fa/R245ca(0.6/0.4)的换热过程,见图 8。

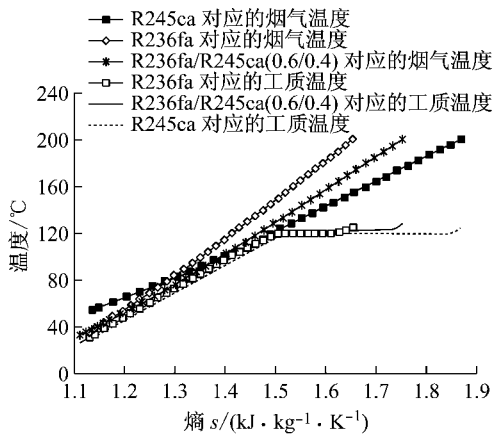


图 8 200 °C 热源温度下泡点温度设定为 120 °C 时 R245ca、R236fa 和 R236fa/R245ca(0.6/0.4)的换热过程  
Fig. 8 The heat transfer T-s of R245ca, R236fa and R236fa/R245ca(0.6/0.4) for the heat source temperature 200 °C and the bubble point temperature 120 °C

从图 8 可以看到,随着质量比的增加,气化潜热单调减少,使得热源温度下降速率加快,夹点位置逐渐左移,烟气出口温度越来越靠近工质在工质泵出口处的温度。当质量比 $\geq 0.8$ 时,夹点位置固定在了烟气出口处,结合图 9 显示的温度滑移随组分的变化情况,可以认为冷凝温度滑移减小,导致了工质在工质泵出口处的温度上升,从而使烟气出口温度上升,继而影响到吸热量,最终造成净输出功的减小。

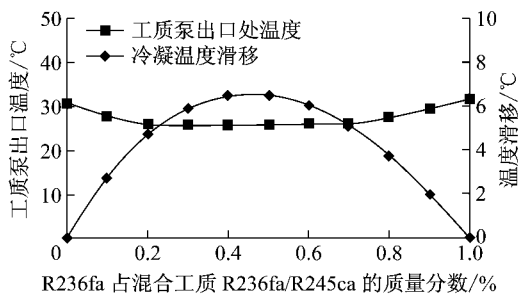


图 9 200 °C 热源温度下泡点温度设定为 120 °C 时混合工质 R236fa/R245ca 工质泵出口处温度、冷凝温度滑移随组分的变化  
Fig.9 The pump outlet temperature and the condensation temperature glide at different mass fraction for the heat source temperature 200 °C and the bubble point temperature 120 °C

需要强调的是筛选最佳混合工质的标准是最大净输出功,因此所有混合工质都处于各自的最佳工

况,由于混合工质的最佳工况各不相同,在对比各混合工质的系统性能时蒸发参数也都不同。如果所有混合工质的蒸发参数都相同时,随着蒸发参数设定的改变,最佳混合工质也可能发生变化。

### 3.2 膨胀机进口温度、压力

在具有同样输出功的情况下,工质在膨胀机进口处的温度、压力越低,对膨胀机选型的要求就越低,这有利于减少设备成本、增加系统的安全性。各个热源温度下最佳纯工质与最佳混合工质的膨胀机进口温度、压力如图 10 所示,相对于最佳纯工质,最佳混合工质膨胀机进口压力分别下降了 16.67%、6.06%、25.53%、27.08 和 24.07%,膨胀机进口温度分别下降了 0.84%、7.03%、9.93%、5.57% 和 10.13%。混合工质的优势显而易见,但是这一优势的存在主要是因为混合工质最佳工况限制在了亚临界,而纯工质最佳工况考虑到了超临界,因此混合工质最佳工况下的工作参数要普遍低于纯工质。结合对净输出功的分析,可以认为采用亚临界混合工质 ORC 系统代替超临界纯工质 ORC 系统,不仅能输出更多电能,而且降低了对膨胀机设备的要求,同时也提高了整个系统的安全性。

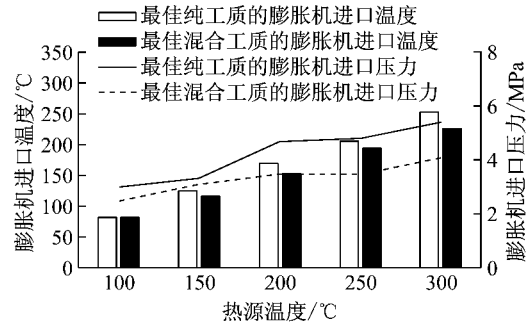


图 10 不同热源温度下最佳纯工质与最佳混合工质的膨胀机进口温度和压力对比  
Fig.10 Comparison of the expander inlet temperature and pressure between the best pure fluids and the best mixtures at different heat source temperatures

### 3.3 热效率和焓效率

图 11 展示了各热源温度下最佳纯工质与最佳混合工质的热效率、焓效率对比情况。在热效率方面,热源温度为 100~300 °C 时,混合工质的热效率分别为 4.28%、7.69%、10.41%、13.49% 和 15.88%,纯工质的热效率分别为 3.82%、7.41%、10.88%、13.21% 和 16.06%。结果表明,仅在 100、150 和 250 °C 这 3 个热源温度下,混合工质的热效率大于纯工质,而在另外两个热源温度下,混合工质的

热效率要小于纯工质. 这主要是因为最佳纯工质均在超临界工况下工作, 在蒸发器中吸热的同时也会不断升温, 因此与热源温度变化匹配良好, 从而使得混合工质相变时具有温度滑移这一优势不再明显.

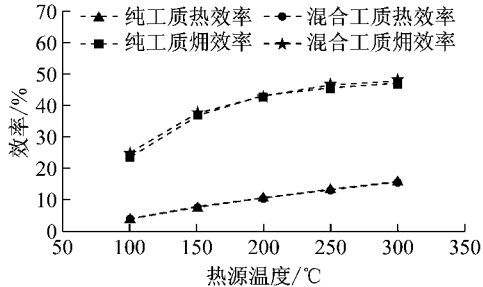


图 11 不同热源温度下最佳纯工质与最佳混合工质的热效率、焓效率对比

Fig. 11 Comparison of  $\eta$  and  $\eta_{ex}$  between the best pure fluids and the best mixtures at different heat source temperatures

在焓效率方面, 热源温度为 100~300 °C 时, 混合工质的焓效率分别为 24.89%、37.55%、42.99%、46.62% 和 47.84%, 纯工质的焓效率分别为 23.70%、36.95%、42.94%、45.63% 和 47.15%. 根据式(16)可知, 在设定条件下, 焓效率与净输出功率成正比, 所以两者变化规律相同. 考察了各热源温度下膨胀机焓损失分布, 图 12 给出了各热源温度下最佳混合工质与最佳纯工质的焓损失分布情况. 所有热源温度下膨胀机焓损失占比最大, 在热源温度为 300 °C 时, 混合工质与纯工质膨胀机焓损失占到了各自总焓损的 66.76%、62.18%, 所以在优化 ORC 系统时应该优先考虑的是对膨胀机的改进. 并且除了 300 °C 热源温度以外, 在其他热源温度下混合工质的膨胀机焓损失均小于纯工质, 100~250 °C 热源温度下减少了 1.47%~9.85%. 这主要是由于混合工质的膨胀机

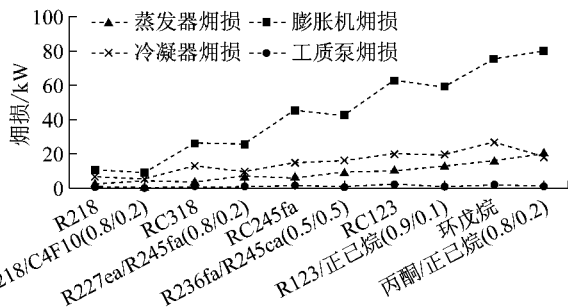


图 12 不同热源温度下最佳纯工质和最佳混合工质的焓损分布

Fig. 12 The exergy loss distribution of the best pure fluids and the best mixtures at different heat source temperatures

进口参数低于纯工质, 使得混合工质在膨胀机进出口的熵值变化小于纯工质, 因此混合工质的膨胀机焓损也小于纯工质.

冷凝器焓损占比仅次于膨胀机焓损, 在热源温度为 100 °C 时, 混合工质与纯工质冷凝器焓损占到了各自总焓损的 25.61%、30.91%. 结合混合工质温度滑移(图 13)可以发现, 当混合工质的冷凝温度滑移接近于冷却水温升(5 °C)时, 工质与冷却水的温度匹配得到明显改善, 冷凝器焓损下降, 比如在除了 200 °C 以外 4 个热源温度下, 最佳混合工质的焓损相对于纯工质分别下降了 5.78%~31.41%; 当混合工质的冷凝温度滑移过大时, 冷凝器换热温差扩大, 冷凝器焓损增加, 比如 200 °C 热源温度下最佳混合工质 R236fa/R245ca(0.5/0.5) 的冷凝温度滑移达到了 6.5 °C, 其焓损相对于同热源温度下的最佳纯工质增加了 7.15%.

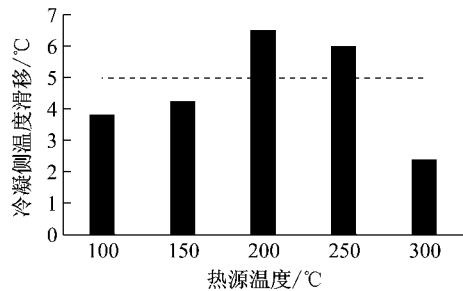


图 13 不同热源温度下最佳混合工质在最佳工况时的冷凝温度滑移

Fig. 13 The condensation temperature glide of the best mixtures at the optimum condition for different heat source temperatures

蒸发器焓损方面, 混合工质的焓损均大于纯工质, 热源温度为 100~300 °C 时, 混合工质蒸发器焓损相对于纯工质分别增加了为 49.77%、96.46%、60.12%、32.44% 和 21.76%. 具体原因是因为超临界工况下的纯工质在吸热的同时温度也在上升, 因此在与热源温度匹配上更具优势, 而亚临界工况下的混合工质依靠蒸发温度滑移减小了蒸发器内的不可逆损失, 由于对蒸发器换热的改善效果不够明显, 混合工质的蒸发器焓损远大于纯工质. 但是由于蒸发器焓损占总焓损比例较小, 因此混合工质在这方面的不足对总焓损的影响有限.

图 14 展示了最佳纯工质与最佳混合工质的总焓损对比. 除了 200 °C 热源温度对应的最佳混合工质总焓损比同一热源温度下最佳纯工质高了 1.58% 以外, 其他热源温度下混合工质的总焓损均低于同热源温度下的最佳纯工质, 减小幅度为 0.54%~

6.30%。混合工质总焓损较小的原因是因为混合工质的膨胀机焓损和冷凝器焓损均普遍小于纯工质,而 200℃ 热源温度下最佳混合工质总焓损较大的原因是该混合工质冷凝温度滑移过大,造成了冷凝器焓损的增加。

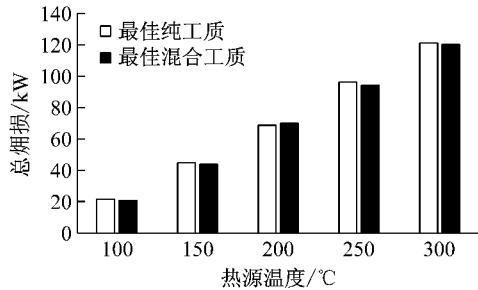


图 14 不同热源温度下最佳纯工质和最佳混合工质的总焓损对比

Fig.14 Comparison of the total exergy loss between the best pure fluids and the best mixtures at different heat source temperatures

## 4 结论

基于沸点差法提出了混合工质筛选方案,针对 100、150、200、250、300 °C 的热源温度选出了相对应的最佳混合工质: R218/C4F10(0.8/0.2)、R227ea/R245fa(0.8/0.2)、R236fa/R245ca(0.5/0.5)、R123/正己烷(0.9/0.1)、丙酮/正己烷(0.8/0.2)。比较分析了最佳混合工质和最佳纯工质的系统性能参数、焓损分布,并讨论了混合工质的优势所在。主要结论如下:

(1)各热源温度下最佳混合工质的净输出功均超过了同热源温度下的最佳纯工质,分别为 10.82、35.90、66.58、98.22 和 129.85 kW,相对纯工质增长了 0.13%~5.04%。较小的汽化潜热和接近冷却水温升的冷凝温度滑移是混合工质净输出功大于纯工质的主要原因。

(2)各热源温度下最佳混合工质的膨胀机进口处压力、温度均低于最佳纯工质,最大降低幅度分别达到了 27.08%和 9.93%。

(3)膨胀机焓损和冷凝器焓损是总焓损占比最大的两部分,而最佳混合工质的膨胀机焓损和冷凝器焓损基本上都小于同热源温度下的最佳纯工质,使得最佳混合工质的总焓损要低于最佳纯工质。

### 参考文献:

[1] BP. The BP statistical review of world energy [EB/OL].

- [2015-06-01]. <http://www.bp.com/statisticalreview>
- [2] 李海燕,刘静. 低品位能余热利用技术的研究现状、困境和新策略[J]. 科技导报,2010,28(17):112.  
LI Haiyan, LIU Jing. Current research status, difficulties and new strategy in utilization of low grade heat[J]. Science & Technology Review, 2010, 28(17):112.
- [3] 王大彪,段捷,胡哺松,等. 有机朗肯循环发电技术发展现状[J]. 节能技术,2015, 33(3):235.  
WANG Dabiao, DUAN Jie, HU Busong, et al. Status of organic Rankine cycle power generation technology[J]. Energy Conservation Technology. 2015, 33(3): 235.
- [4] CHEN Huijuan, GOSWAMI DY, STEFANAKOS EK. A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010,14(9):3059.
- [5] SALEH Bahaa, KOGLBAUER Gerald, WENDLAND Martin, et al. Working fluids for low-temperature organic Rankine cycles [J]. Energy, 2007,32(7):1210.
- [6] HUNG TC, SHAI TY, WANG SK. A review of organic Rankine cycles (ORCs) for the recovery of low-grade waste heat[J]. Energy, 1997, 22(7):661.
- [7] TCHANICHE Bertrand Fankam, PAPADAKIS George, LAMBRINOS Gregory, et al. Fluid selection for a low-temperature solar organic Rankine cycle[J]. Applied Thermal Engineering, 2009,29(11):2468.
- [8] HE C, LIU C, GAO H. The optimal evaporation temperature and working fluids for subcritical organic Rankine cycle [J]. Energy, 2012,38(1):136.
- [9] HE Chao, LIU Chao, ZHOU Mengtong, et al. A new selection principle of working fluids for subcritical organic Rankine cycle coupling with different heat sources [J]. Energy, 2014, 68:283.
- [10] LIU Botau, CHIEN Kuohsiang, WANG Chichuan. Effect of working fluids on organic Rankine cycle for waste heat recovery[J]. Energy, 2004,29(8):1207.
- [11] 孙业山,张淑荣. 过热度对低温烟气余热有机朗肯循环热力学性能影响[J]. 能源工程,2015(6):56.  
SUN Yesan, ZHANG Shurong. Thermal characteristic analysis of waste heat recovery of ORC system driven by low temperature flue gas[J]. Energy Engineering, 2015(6):56.
- [12] 刘美丽,燕旭,杨凯,等. 低温余热回收 ORC 系统工质的筛选[J]. 制冷与空调,2017,17(1):44.  
LIU Meili, YAN Xu, YANG Kai, et al. Selection of working fluid for ORC system to recover low-temperature waste heat [J]. Refrigeration and Air-conditioning, 2017,17(1):44.
- [13] 刘广林,陈奇成,张兵. 烟气热源有机朗肯循环系统工质选择[J]. 热能动力工程,2013, 28(3):241.  
LIU Guanglin, CHEN Qicheng, ZHANG Bing. Working fluid selection of organic Rankine cycle system for flue gas heat source[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power. 2013, 28(3):241.
- [14] 韩中合,于一达,王智,等. 低温有机朗肯循环的工质选择及系统性能分析[J]. 汽轮机技术,2013, 55(4):261.  
HAN Zhonghe, YU Yida, WANG Zhi, et al. Selection of working fluids and thermodynamic analysis for low-temperature organic Rankine cycles system[J]. Turbine Technology, 2013, 55(4):261.



- [15] DONG Bensi, XU Guoqiang, CAI Yi, *et al.* Analysis of zeotropic mixtures used in high-temperature Organic Rankine cycle[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 84:253.
- [16] ZHAO Li, BAO Junjiang. Thermodynamic analysis of organic Rankine cycle using zeotropic mixtures[J]. *Applied Energy*, 2014, 130:748.
- [17] ZHOU Yaodong, WU Yuandan, LI Feng, *et al.* Performance analysis of zeotropic mixtures for the dual-loop system combined with internal combustion engine [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 118:406.
- [18] 倪渊, 赵良举, 刘朝等. 非共沸混合工质 ORC 低温烟气余热利用分析与优化[J]. *化工学报*, 2013, 64(11): 3985.  
NI Yuan, ZHAO Liangju, LIU Chao, *et al.* Recovery of waste heat of low-temperature flue gas by parametric optimization on organic Rankine cycle with non-azeotropic mixtures [J]. *Chemical Industry and Engineering Society of China Journal*, 2013, 64(11):3985.
- [19] LIU Qiang, SHEN Aijing, DUAN Yuanyuan. Parametric optimization and performance analyses of geothermal organic Rankine cycles using R600a/R601a mixtures as working fluids [J]. *Applied Energy*, 2015, 148:410.
- [20] LIU Qiang, DUAN Yuanyuan, YANG Zhen. Effect of condensation temperature glide on the performance of organic Rankine cycles with zeotropic mixture working fluids [J]. *Applied Energy*, 2014, 115:394.
- [21] 汤磊. 基于混合工质的低品位热能发电系统性能实验研究[D]. 上海:上海交通大学, 2015.  
TANG Lei. Experimental study of low grade heat energy power generation system performance based on zeotropic mixtures [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.
- 
- (上接第 1121 页)
- [8] 索科洛夫, 津格尔. 喷射器[M]. 黄秋云译. 北京:科学出版社, 1977.  
СКОЛОВ Я Е, ЗИНГЕР Н М. СТРУЙНЫЕ АППАРАТЫ. ЭНЕРГИЯ [M]. Translated by HUANG Qiuyun. Beijing: Science Press, 1977.
- [9] TU J Y, LIU C Q, YEON G H. Computational fluid dynamics: a practical approach[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2014.
- [10] 朱君. 流体力学数值方法及并行策略研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2006.  
ZHU Jun. Research on numerical methods of fluid dynamics and parallel computational algorithms [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2006.
- [11] 韩秋玲. PEMFC 用引射器的设计及其循环特性研究[D]. 上海:同济大学, 2017.  
HAN Qiuling. The study of ejector design and its cyclic characteristics for PEMFC system [D]. Shanghai: Tongji University, 2017.
- [12] CHEN H, PEI P, SONG M. Lifetime prediction and the economic lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells[J]. *Applied Energy*, 2015, 142:154.