

制冷学科进展研究 与发展报告

Advances in Refrigeration and HVAC

中国制冷学会 组编

王如竹 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要介绍了制冷学科中的前沿科学和技术,主要内容有制冷空调新工质与自然冷媒、制冷与空调压缩机技术、压缩式制冷系统和能效、吸附式制冷、制冷系统建模与仿真、分布式冷热电联产系统、蓄冷和蓄热、大型建筑群的能源系统和设备、人体热舒适、回热式低温制冷机、零费用冷却技术、食品冷冻冷藏新技术、除湿空调、建筑物复合能量系统等。所有章节均由国内制冷空调行业知名专家执笔,反映了制冷空调行业的最新进展和热点问题。

本书适于制冷空调企业研究开发人员参考,也可以作为有关大专院校热能动力工程(制冷)和建筑环境与设备、食品加工专业的研究生和本科生的学科前沿教学参考书。由于本发展报告涉及面广,而且具有一定的预见性,因而对于制冷空调与能源利用领域的技术干部和企业家也有较好的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

制冷学科进展研究与发展报告 = Advances in Refrigeration and HVAC / 中国制冷学会组编;王如竹主编. —北京:科学出版社,2007

ISBN 978-7-03-018779-6

I.制… II.①中…②王… III.制冷工程-技术发展-研究报告 IV.TB6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 041020 号

责任编辑:刘宝莉 周 炜 / 责任校对:刘亚琦
责任印制:刘士平 / 封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 4 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2007 年 4 月第一次印刷 印张:41 3/4

印数:1—4 000 字数:963 000

定价:72.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

制冷学科进展研究与发展报告

编写委员会

主编：王如竹

编委：（按编写章节的顺序排列）

杨 昭	李连生	马一太	王丽伟	丁国良
吴静怡	张寅平	龙惟定	朱颖心	陈国邦
黄 翔	李云飞	代彦军	翟晓强	

序

2007年，中国制冷学会迎来了成立30周年的大喜日子，也迎来了第22届国际制冷大会在北京举行的全球行业盛事。

作为一个制冷空调制造大国，我国已经形成了较为完整的制冷空调及制冷应用产业链，中国制冷学术界对国际制冷空调行业的贡献日益显现。例如在高等院校中具有制冷与低温工程本科专业方向的学校就有100余所，具有建筑环境与设备本科专业方向的学校则达到了140余所，设置食品冷冻冷藏专业方向的学校也在不断增加；在各类制冷空调企业中，研发中心正不断诞生。整个制冷空调行业迫切需要有关介绍制冷学科前沿新技术发展的书籍，以促进学科发展。

响应中国科协建议，中国制冷学会决定组织专家学者定期编写学科进展研究与发展报告，为此邀请了教育部长江学者奖励计划特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、上海交通大学制冷与低温工程研究所所长王如竹博士担任《制冷学科进展研究与发展报告》的主编，由王如竹教授自主选题组稿，邀请国内知名的专家教授，结合各自的研究专长，介绍该学科的前沿技术，并对未来的发展进行展望，以出版《制冷学科进展研究与发展报告》的形式推进本项工作。此报告拟每三年作一次修订，使内容不断更新，以成为反映学科发展的重要系列参考书。

《制冷学科进展研究与发展报告》一书具有以下几个显著特点：

- (1) 综合性：选择制冷学科前沿专题进行进展介绍和前沿评述。
- (2) 权威性：各章均由教学科研第一线的相应学术领域的专家编写，内容真实客观，具有权威性。
- (3) 实时性：选择热点方向实时报道分析。
- (4) 预见性：编写的内容既反映历史进展和现在的研究热点，又预见将来5~10年的发展。
- (5) 可阅读性：所选内容主要针对制冷空调行业专业技术人员、大专院校本科生和研究生，可以作为高校学科前沿课程教学参考书。
- (6) 系列性：将根据制冷学科发展需要进行定期修订，逐步覆盖本学科行业领域。

中国制冷学会期望，《制冷学科进展研究与发展报告》将直接服务于中国制冷学科及行业发展，为我国从制冷空调制造大国向制冷空调制造强国迈进作出贡献。

中国制冷学会

2007年2月

前 言

受中国制冷学会委托，我很荣幸地担任了《制冷学科进展研究与发展报告》的主编。本学科发展报告涉及领域非常广阔，我只能选择其中发展较快、前景较好、研究比较活跃的一部分主题，邀请我国相应主题领域的优秀专家负责完成。

主要内容涉及的主题和撰稿专家为：制冷空调新工质与自然冷媒（天津大学杨昭教授）、制冷与空调压缩机技术（西安交通大学李连生教授）、压缩式制冷系统和能效（天津大学马一太教授）、吸附式制冷（上海交通大学王如竹教授等）、制冷系统建模与仿真（上海交通大学丁国良教授）、分布式冷热电联产系统（上海交通大学吴静怡教授等）、蓄冷和蓄热（清华大学张寅平教授等）、大型建筑群的能源系统和设备（同济大学龙惟定教授等）、人体热舒适（清华大学朱颖心教授等）、回热式低温制冷机（浙江大学陈国邦教授）、零费用冷却技术（西安工程技术大学黄翔教授）、食品冷冻冷藏新技术（上海交通大学李云飞教授）、除湿空调（上海交通大学代彦军教授）、建筑物复合能量系统（上海交通大学王如竹教授等）。这些专家长期围绕相应研究主题做了大量深入细致的研究工作，已经取得了显著科研和学术成果。这些工作不仅反映了近 10 余年来制冷空调技术的发展，也包含了作者团队的一线科研成果与心得，编写的内容也为未来 5~10 年的发展指明了方向。期望这些内容能给我国制冷界的学术研究、产品开发及教学带来营养。

参加《制冷学科进展研究与发展报告》编写工作的各位专家都是高校的制冷空调等领域的主要学科带头人，有的还担任着很重要的行政职务，但是大家非常支持本书的编写工作，为本书在中国制冷学会成立 30 周年之际出版作出了努力。在此我对参加本书编写工作的各位老师深表谢意！

真诚希望本书的出版能为我国制冷学科及行业的发展作出一份贡献！

由于时间仓促，书中不妥之处，恳请读者批评指正。

王如竹

2007 年 2 月

目 录

序

前言

第 1 章 制冷空调新工质与自然冷媒	1
1-1 制冷剂历史	1
1-2 CFCs 和 HCFCs 问题	3
1-2-1 臭氧层消耗及相关协定	3
1-2-2 温室效应及相关协定	5
1-3 制冷剂替代要求	7
1-4 制冷剂替代方案	7
1-4-1 CFCs 替代物	9
1-4-2 HCFCs 替代	13
1-4-3 自然工质	20
1-4-4 制冷剂可燃性及安全问题	35
1-5 结束语	37
参考文献	38
第 2 章 制冷与空调压缩机技术	43
2-1 国内外制冷与空调压缩机行业现状	43
2-1-1 海外制冷与空调压缩机行业现状	43
2-1-2 我国制冷与空调压缩机行业现状	48
2-1-3 国内外制冷与空调压缩机研发现状	50
2-2 冰箱压缩机	56
2-2-1 我国冰箱压缩机生产状况	56
2-2-2 国外冰箱压缩机的生产状况	58
2-2-3 冰箱压缩机新技术	59
2-3 家用空调压缩机	63
2-3-1 我国家用空调压缩机的基本状况	63
2-3-2 国外家用空调压缩机的基本状况	68
2-3-3 滚动活塞式压缩机	72
2-3-4 涡旋式压缩机	75
2-3-5 家用空调压缩机的发展方向	77
2-4 中央空调压缩机	77

2-4-1	国内外中央空调压缩机发展现状比较·····	77
2-4-2	往复(活塞)式压缩机·····	78
2-4-3	涡旋式制冷压缩机·····	79
2-4-4	螺杆式压缩机·····	79
2-4-5	离心式压缩机·····	80
2-4-6	燃气中央空调压缩机·····	82
2-4-7	中央空调压缩机的发展方向·····	83
2-5	冷冻冷藏压缩机·····	83
2-5-1	小型冷冻冷藏压缩机·····	83
2-5-2	大中型冷冻冷藏压缩机·····	85
2-6	汽车空调压缩机·····	88
2-6-1	汽车空调压缩机现状·····	88
2-6-2	斜盘式汽车空调压缩机·····	89
2-6-3	旋叶式汽车空调压缩机·····	90
2-6-4	涡旋式汽车空调压缩机·····	90
2-6-5	汽车空调压缩机的发展动向·····	90
2-7	制冷空调压缩机的节能与环保·····	93
2-7-1	制冷空调压缩机的节能技术·····	94
2-7-2	制冷空调压缩机的 CFC 替代·····	98
2-7-3	直线压缩机·····	102
2-7-4	二氧化碳压缩机·····	104
2-7-5	氨压缩机的复苏·····	106
2-7-6	HC 压缩机·····	108
2-8	小结·····	110
	参考文献·····	112
第 3 章	压缩式制冷系统和能效·····	114
3-1	电冰箱及其能效分析·····	114
3-1-1	电冰箱类型及其应用现状·····	114
3-1-2	电冰箱能效等级标准·····	116
3-1-3	电冰箱制冷剂研究进展·····	118
3-1-4	电冰箱发泡剂的替代研究·····	119
3-2	房间空调器、单元式空调机及其能效分析·····	123
3-2-1	房间空调器系统及应用现状·····	123
3-2-2	单元式空调系统及应用现状·····	124
3-2-3	房间空调器和单元式空调系统能效水平研究·····	125
3-2-4	房间空调器和单元式空调整能新技术·····	127

3-2-5	空调制冷剂替代研究	139
3-2-6	空调器季节能效分析	140
3-3	冷水机组及其能效分析	145
3-3-1	冷水机组能效综合分析	146
3-3-2	冷水机组综合部分负荷值 IPLV 的研究	149
3-4	燃气热泵及其能效分析	157
3-4-1	燃气热泵原理及应用	157
3-4-2	燃气热泵能效分析	158
3-5	结论	159
	参考文献	159
第 4 章	吸附式制冷技术的发展	162
4-1	吸附式制冷的发展	162
4-2	吸附制冷工质对及吸附理论	166
4-2-1	吸附制冷工质对	166
4-2-2	吸附理论研究	167
4-3	吸附式制冷循环的研究	169
4-3-1	吸附床温度受限的热量回收过程	170
4-3-2	热波循环	171
4-3-3	分步再生循环	173
4-3-4	回质循环	173
4-4	吸附床技术	173
4-4-1	增加热交换器的面积	174
4-4-2	固化的吸附床	175
4-4-3	涂层换热器	175
4-4-4	热管技术	176
4-5	太阳能吸附式制冷	176
4-5-1	太阳能吸附式制冷系统的特点及其分类	176
4-5-2	集成型太阳能驱动的吸附式制冷系统	178
4-5-3	分离型太阳能驱动的吸附式制冷系统	187
4-5-4	其他形式的太阳能吸附式制冷系统	191
4-6	吸附式制冷系统的余热利用	194
4-6-1	汽车余热驱动的分质筛——水吸附空调	194
4-6-2	硅胶-水吸附式制冷机	195
4-6-3	发动机尾气余热驱动的吸附式冷冻系统	196
4-6-4	上海交通大学研制的船用吸附式制冷系统	196
4-6-5	沸石分子筛-水吸附式蓄能系统在机车空调中的应用	199

4-6-6	基于燃气内燃机和固体吸附式制冷机的微型冷热电联供系统	201
4-6-7	德国克曼斯与日本名古屋的冷热电三联供系统	202
4-7	吸附式制冷技术发展展望	202
	参考文献	203
第5章	制冷系统建模与仿真	209
5-1	制冷系统及其主要部件的基本建模方法	209
5-1-1	压缩机模型	210
5-1-2	毛细管模型	211
5-1-3	蒸发器和冷凝器模型	213
5-1-4	围护结构模型	213
5-1-5	系统模型与算法	215
5-2	适用于系统仿真的制冷剂物性快速稳定计算方法	216
5-2-1	制冷系统仿真对于制冷剂物性计算的要求	216
5-2-2	制冷剂物性的常用快速算法	217
5-2-3	隐式拟合显式计算方法	217
5-3	基于模型的制冷系统智能仿真技术	219
5-4	基于图论的制冷系统仿真技术	222
5-4-1	基于图论的制冷系统稳态仿真算法的构建	223
5-4-2	基于图论的换热器仿真方法	224
5-5	总结与展望	229
	参考文献	229
第6章	分布式冷热电联产系统	235
6-1	分布式冷热电联产能源系统介绍	235
6-1-1	分布式冷热电联产系统的分类与特点	235
6-1-2	冷热电联产系统主要设备的发展	238
6-1-3	冷热电联产系统的集成与发展	241
6-2	冷热电联产系统中热驱动制冷装置的发展	247
6-2-1	吸收式制冷装置	247
6-2-2	固体吸附式制冷装置	251
6-2-3	热驱动除湿设备	255
6-2-4	其他技术	257
6-3	冷热电联产系统在建筑供能中的应用	257
6-3-1	微型冷热电联产系统在户式供能中的应用	257
6-3-2	小型冷热电联产系统在商用建筑中的应用	261
6-3-3	冷热电联产系统在区域供热供冷中的应用	265
6-4	CCHP 在全球的发展	267

6-4-1	美国	267
6-4-2	欧洲	270
6-4-3	亚洲和太平洋地区	274
6-5	冷热电联产的发展及所存在的障碍	280
	参考文献	282
第 7 章	蓄冷和蓄热	287
7-1	引言	287
7-2	新型相变蓄冷和蓄热材料及其热性能研究	287
7-2-1	“高温”空调蓄冷材料	287
7-2-2	接触式空调蓄冷系统用新型相变蓄冷材料	289
7-2-3	定形相变蓄热材料 (shape-stabilized PCM) 和固-固相变材料	291
7-2-4	长期蓄热用相变材料	293
7-2-5	采用石墨多孔基材改善相变材料性能	293
7-2-6	相变材料热物性测定	293
7-3	相变储能系统性能研究	293
7-3-1	不考虑相变材料固液密度差的相变储能换热器热性能研究	293
7-3-2	考虑相变材料固液密度差的相变储能堆积床热性能研究	295
7-3-3	相变管、相变板—维储、传热问题的无量纲解	295
7-3-4	圆管内、外融冰的理论和实验研究	295
7-3-5	汽液固系统储换热性能的理论 and 实验研究	297
7-4	蓄冷和蓄热在建筑节能和暖通空调领域的应用	297
7-4-1	被动式相变材料蓄能式建筑围护结构	298
7-4-2	相变蓄能墙	303
7-4-3	吸收太阳辐射热的相变蓄热地板	306
7-4-4	相变蓄能式电热膜地板采暖系统	307
7-4-5	利用楼板蓄热的吊顶空调系统	310
7-4-6	夜间通风蓄冷的相变吊顶系统	312
7-4-7	利用热泵技术的相变蓄能式地板采暖系统	312
7-4-8	相变蓄热电取暖器	315
7-4-9	太阳能相变蓄热系统	316
7-4-10	空调冰蓄冷系统	316
7-5	相变储能领域的一些研究方向	320
	参考文献	320
第 8 章	大型建筑群的能源系统和设备	326
8-1	区域供热供冷系统概述	326
8-1-1	区域供热供冷系统的概念	326

8-1-2	DHC 和 DH、DCS 系统的关系	327
8-1-3	DHC 系统的优点	328
8-1-4	DHC 系统的缺点	332
8-1-5	DHC 系统在国内外的应用现状	334
8-1-6	DHC 系统在我国的应用前景	339
8-2	DHC 的负荷计算	339
8-2-1	建筑空调负荷特点	340
8-2-2	区域空调负荷的特点	342
8-2-3	同时使用系数的计算方法	343
8-3	区域供热供冷系统的冷热源	347
8-3-1	DHC 系统冷热源的重点	347
8-3-2	基本热源系统及其特性	348
8-3-3	组合化的 DHC 系统冷热源形式	348
8-3-4	冷热源的综合评价优选方法进展	354
8-3-5	冷热源对环境的影响	355
8-4	制冷机组	355
8-4-1	机组性能系数	355
8-4-2	制冷机组焓效率分析	357
8-4-3	负荷和冷却水温变化对冷水机组性能的影响	361
8-5	区域供热供冷系统的输配管网	362
8-5-1	DHC 管网与供热管网的差别	362
8-5-2	输配媒介的种类	362
8-5-3	管网材料	364
8-5-4	输配管网的配管	365
8-5-5	管网参数的确定	365
8-5-6	区域管道的铺设方式	368
8-5-7	变流量输配水系统	371
8-5-8	输配管网节能技术	374
8-6	区域供热供冷系统实例介绍	375
	参考文献	380

第 9 章 人体热舒适

9-1	动态热舒适研究	383
9-1-1	动态热舒适研究内容	383
9-1-2	人体在动态热环境下的热反应实验研究	384
9-1-3	动态热环境下人体热反应影响机理研究	393
9-1-4	动态热舒适预测评价模型	396

9-1-5	总结	400
9-2	非空调环境下的热舒适研究	401
9-2-1	非空调环境下的现场调查	401
9-2-2	非空调环境人体热舒适影响机理	404
9-3	自然风与机械风的动态特征研究	408
9-3-1	表征气流动态特征的代表性参数	408
9-3-2	自然风与机械风动态特性的差异	410
9-3-3	人工动态化气流产生及应用研究	413
9-4	局部热暴露的舒适性研究	420
9-4-1	研究背景	420
9-4-2	局部热暴露的舒适性研究	420
9-4-3	局部热暴露的生理学机理研究	425
9-4-4	局部热暴露的应用性研究	426
9-5	室外热舒适研究	428
9-5-1	研究背景	428
9-5-2	室内外热舒适反应的差异	428
9-5-3	室内外热舒适反应差异的形成原因	429
9-5-4	室外热环境评价指标	430
	参考文献	431
第 10 章	回热式低温制冷机的研究与发展	438
10-1	斯特林低温制冷机的研究与发展	438
10-1-1	前言	438
10-1-2	整体式斯特林制冷机	439
10-1-3	分置式斯特林制冷机	442
10-1-4	讨论与展望	449
10-2	吉福特-麦克马洪循环制冷机	450
10-2-1	制冷原理	450
10-2-2	磁性蓄冷材料的应用	452
10-2-3	结论	462
10-3	脉管制冷机的研究进展	463
10-3-1	高频脉管制冷机	463
10-3-2	多级脉管制冷机研究进展	472
10-4	热声发动机驱动的脉管制冷技术	485
10-4-1	热声学的发展历史	486
10-4-2	理论研究进展	487
10-4-3	热声发动机的实验研究	489

10-4-4	热声驱动脉管制冷机	494
10-4-5	展望	496
10-4-6	结束语	497
	参考文献	497
第 11 章	零费用冷却技术	498
11-1	直接蒸发冷却器	498
11-1-1	填料的传热传质性能	499
11-1-2	填料的净化性能	500
11-1-3	直接蒸发冷却器的应用	501
11-2	间接蒸发冷却器	503
11-2-1	板翅式间接蒸发冷却器	503
11-2-2	管式间接蒸发冷却器	505
11-2-3	热管式间接蒸发冷却器	506
11-2-4	露点式间接蒸发冷却器	510
11-2-5	半间接式蒸发冷却器	512
11-3	多级蒸发冷却空调系统	512
11-4	多级蒸发冷却空调工程应用实例	515
11-5	除湿与蒸发冷却相结合的空调系统	518
11-6	半集中式蒸发冷却空调系统	518
11-6-1	间接蒸发式供冷装置	519
11-6-2	蒸发冷却与干式(干工况)风机盘管相结合的半集中式空调系统	519
11-6-3	蒸发冷却与辐射板相结合的半集中式空调系统	521
11-7	半集中式蒸发冷却空调工程应用实例	523
11-8	建筑物被动蒸发冷却技术	525
11-9	蒸发冷却自动控制系统	526
11-10	蒸发冷却水质处理	528
11-11	纳米光催化与蒸发冷却相结合的空调系统	528
11-12	结论	529
	参考文献	529
第 12 章	食品冷冻冷藏新技术	534
12-1	水、冰晶与玻璃体	534
12-1-1	关于玻璃化问题的研究进展	534
12-1-2	高压冻结问题	546
12-1-3	冰晶形态研究	554
12-2	食品冷冻装备设计与控制	556
12-2-1	冻结时间	556

12-2-2 冻结装备与控制	558
12-3 食品冷藏与配送技术	560
12-3-1 预冷技术与装备	560
12-3-2 食品冷链技术	562
12-3-3 食品冷藏技术	563
参考文献	564
第 13 章 除湿空调	571
13-1 除湿空调循环热力过程分析	571
13-2 固体除湿空调	572
13-2-1 除湿空调系统	572
13-2-2 干燥剂材料	580
13-2-3 除湿器性能分析的理论方法	581
13-2-4 一种复合除湿空调系统	584
13-3 液体除湿空调	588
13-3-1 液体除湿系统	588
13-3-2 液体除湿空调装置	602
13-4 除湿空调技术的未来发展	606
参考文献	607
第 14 章 建筑物复合能量系统	614
14-1 建筑物围护结构	614
14-2 个性化热环境舒适性控制与建筑节能	617
14-3 建筑物自然通风节能	618
14-4 空调系统换新风过程中的热回收	620
14-5 太阳能合理利用与建筑节能	621
14-5-1 太阳能采暖和热水供应集成系统	622
14-5-2 太阳能空调制冷	624
14-5-3 直膨式太阳能热泵热水、采暖、空调复合能量系统	628
14-5-4 太阳能热水及水源热泵综合集成系统	630
14-5-5 太阳能热利用与 PCM 蓄能热泵	632
14-6 热原动机及其电、热、冷三联供建筑物用能综合集成系统	634
14-7 建筑物复合能量系统的集成建模	639
14-8 太阳能建筑一体化复合能量系统实例	644
14-8-1 太阳能生态建筑一体化结构	644
14-8-2 太阳能复合能量系统的构建	646
14-9 建筑物复合能量系统的未来发展方向	648
参考文献	649

第 1 章 制冷空调新工质与自然冷媒

1-1 制冷剂历史

一个多世纪以来，制冷剂经历了一个不断发展的过程。1805 年，Oliver Evans 最早提出了在封闭循环中使用挥发性流体将水冷冻成冰的思路。1824 年，Richard Trevithick 首先提出了空气制冷循环的设想，但未建成此装置。1834 年居住在伦敦的美国人 Jacob Perkins 研制成功采用挥发性液体乙醚（R610）作为制冷剂的蒸气压缩制冷装置，并获得英国专利（6662 号）。他的助手约翰·黑格对这套设备进行了改造并尝试更换一种特殊制冷剂——生橡胶，这是一种从天然橡胶分解蒸馏后得到的挥发性溶液。1844 年，美国人 John Gorrie 医生为了减轻夏季湿热气候对病人造成的痛苦，建造了空气循环制冷机用来制作冰块。

用二氧化碳实现蒸气压缩式制冷循环的观点最早由美国康涅狄格州新港的 Alexander Catlin Twining 于 1850 年提出。但是，第一次成功将二氧化碳应用于商业的却是二氧化碳气体军用气球专家、新罕布什尔州的 Thaddeus Sobeski Carlincourt Lowe。1866 年前后，他在得克萨斯州的达拉斯及密西西比州的杰克逊等地使用二氧化碳制冷机制取商用冰，还在船上安装了二氧化碳制冰机用于在墨西哥湾运输冷冻肉类。1867 年，他获得了二氧化碳制冰机英国国家专利。尽管二氧化碳得到了一定程度的应用，但是直到 1886 年德国布鲁斯维克的 Franz Windhausen 成功设计出二氧化碳专用压缩机以后，二氧化碳制冷工质才得到了显著的发展。据统计，1900 年全世界共有 356 艘轮船，其中 38% 用空气压缩循环制冷机，37% 用氨吸收式制冷机，25% 用二氧化碳蒸气压缩式制冷机。发展到 1930 年，全世界 80% 的轮船采用二氧化碳制冷机，其余的 20% 则用氨制冷机。后来，由于 CFCs（氟氯烃类物质）的兴起，二氧化碳制冷机的生产开始缩减，最后一艘二氧化碳制冷船在 1950 年左右停止服役。

氨制冷剂 1869 年首次应用于美国新奥尔良一家酿造厂的冷冻设备，设计者是两个法国人。最初没有氨气来源，只能使用氨水，而水容易对制冷系统造成损害，故早期的制冷设备不得不采用一些临时性的应急手段，如用生石灰和氢氧化钠对氨进行干燥处理。直接用于制冷设备的氨制冷剂于 1876 年由克利夫兰的麦克米兰公司推出，不久，许多制造商都竞相生产无水氨。氨制冷剂在 1900 年左右达到应用高峰，后来其市场日渐萎缩。氨制冷剂属于高压制冷剂，不宜在热带地域工作，而乙醚则为低压制冷剂，其设备容易渗入空气致使系统失效。为克服上述缺陷，瑞典人劳·皮克特（Lau Picket）于 1875 年开发出一种新型制冷剂——二氧化硫，其工作压力适中，既适于热带环境，

又能防止空气渗入系统，同时成本低廉，似乎是一种理想的制冷剂。然而后来的实践证明，二氧化硫只适于小型系统，在大型设备中制冷效率低，而氨微量控制较为困难，不适于小型系统，但在大型设备中的制冷则非其莫属，因而，二氧化硫始终未能完全取代氨的地位。

几乎与二氧化硫同期，还有一种“知名度”颇高的制冷剂——甲基氯，亦称氯甲烷。它造成的严重后果曾使制冷工业的声誉蒙受巨大损失。它最初作为外科截肢手术的麻醉剂用于法国战场，1878年以后被法国人用作制冷剂，主要流行于欧洲，1910年以后被美国公司接受。由于对其物理化学及热力学性质尚缺乏足够的了解，所以直至1918年才获准进入商业市场，1922年以后大量应用于家用和小型制冷设备中。

在开始几十年里，人们采用的都是天然制冷剂。相比之下氨和二氧化碳较为理想。但工作压力非常高，而氨具有毒性且在一定条件下可燃，至于二氧化硫则比氨更具毒性。由于缺乏理想制冷剂，人工制冷的发展在20世纪初受到很大限制。

在20世纪初还有两种工质被采用，它们分别是二氯乙烯（R1130）和异丁烷（R600a），其中二氯乙烯由 Willis Carrier 用于离心式压缩机中。这些制冷剂尽管存在着许多缺点和不足，但提供了更多的选择。在实际应用方面，由于氨和二氧化硫具有毒性，而乙醚又易爆，因此，1932年以前人们一直认为氯甲烷、二氯乙烯是最为理想并具有发展前途的制冷剂。当时，大多数学者认为很少有制冷剂可以替代它们。于是，他们的主要精力集中在防泄漏上，因为这些气体的泄漏会直接危及人们的健康。

由于大部分天然工质安全性较差，美国当时最大的家用冰箱制造商夫利古代尔公司断言：若想走出困境，就必须拥有全新的制冷剂，其标准是：无毒、不易燃、不爆炸、不腐蚀、不降低润滑油作用、沸点和凝固温度低、工业压力适中。公司要求通用电机实验室开发这种理想制冷剂，由托马斯·米吉雷（Thomas Midgley）为首的研究小组基本实现了上述目标，这一成果就是含氯氟烃（CFC），又称“氟利昂”。1928年托马斯·米吉雷和阿尔伯特·海尼（Albert Henne）等从当时的物性表中搜寻具有合适沸点的化合物，条件是有好的稳定性，无毒和不燃。氟本身有毒，但含氟化合物可以是无毒的。当意识到当时出版的四氟化碳沸点数据有误后，他们转而研究元素周期表，并且很快从元素周期表中删除了不理想的挥发性元素，然后又删除了导致不稳定、有毒化合物的元素及低沸点的惰性气体元素。最后只剩下8种元素，即C、N、O、S、H、F、Cl和Br。他们将元素周期表的“行”与“列”组合后，发现元素F位于这8种元素的“行”与“列”的交点，进而作了三种有趣的观察并发现：

(1) 这几种元素从左到右，可燃性下降。

(2) 从底部的重元素到顶部的轻元素，毒性下降。

(3) 当时众所周知的制冷剂无非是除F以外的7种元素的组合，唯独没有含F元素的。

于是确定了元素F这个目标。他们将碳氢化合物氟化或氯化，并说明了化合物成分将如何影响可燃性和毒性。1931年含氟化合物实现了工业化生产，从而揭开了有机氟化学工业的第一页。1938年美国发现了聚四氟乙烯。在第二次世界大战中，美国为了研制原子弹，需要用气体扩散法分离铀²³⁵。六氟化铀的腐蚀性很大，生产装置的材

质及密封和润滑脂等需要耐腐蚀材料，而有机氟化合物的聚合物特性适宜于这一用途，从而促进了对含氟聚合物的深入研究和实际应用。当时可供选择的含氟聚合物有：氟甲烷（R41）、氟氯甲烷（R31）、二氯氟甲烷（R21）、三氯氟甲烷（R11）、二氟甲烷（R32）、二氟氯甲烷（R22）和二氟二氯甲烷（R12）。这些氯氟烃类制冷剂均无毒、无气味，不易燃烧，化学性质稳定，价格便宜。在美国，当时的使用情况为：用作制冷剂占 35.3%、发泡剂占 34.6%、溶剂占 18.1%、消毒剂占 5.4%、其他用途占 6.6%。

1-2 CFCs 和 HCFCs 问题^[1~7]

1-2-1 臭氧层消耗及相关协定

20 世纪 70 年代初，Lovelock 在南极试验船上使用电子捕获型色谱分析仪检测出在地球各纬度大气层几乎都含有 CCl_3F (R11)。Lovelock 测定了 R11 的含量，并与估算的排放量进行比较后发现 CFCs 类物质在大气对流层中几乎不分解，这一具有深远意义的发现导致科学家们开始研究 CFCs 类物质的归宿。美国加利福尼亚大学的 Molina 教授和 Rowland 博士获悉此事后，从 1972 年开始对 CFCs 研究，并在 1974 年的 *Nature* 杂志上发表了 CFCs 中的氯离子对大气臭氧层有破坏作用的论文。自此臭氧层破坏问题受到全世界关注，臭氧层破坏问题也被列为当今四大全球性环境问题之一，提出此问题的两位学者也因此获得 1995 年诺贝尔化学奖。

臭氧层存在于离地表面约 9~45km 处的平流层，它是地球的保护伞，对波长 280~315nm 的太阳辐射 B 种紫外线（UV-B）有很强的吸收过滤作用，臭氧层浓度减小会使地球的 UV-B 增加。据联合国开发计划署（United Nations Development Programme, UNDP）提供的资料，臭氧层每减少 1%，紫外线辐射量约增加 2%。大气中臭氧含量虽然极其微少，但是太阳向地面发射的紫外线有 90% 被它吸收，正是由于臭氧吸收了太阳紫外线中对生物有害的部分，才使得人类和地球上的各种生物能够存在、繁衍和发展。然而，近半个世纪以来，由于工业的发展，人们在空调制冷、塑料发泡、电子元件清洗、致雾剂及消防中越来越广泛地使用氟氯化碳和哈龙类化学物质，这些物质逸散到大气中能长期存在，有的可达 100 年。当它们上升到平流层后，在强烈太阳紫外线作用下释放出氯原子或溴原子，氯（溴）原子可以从臭氧分子夺取一个氧原子使其变成普通的氧分子而生成很不稳定的一氧化氯（溴），它又与另一个氧原子结合使氯（溴）原子再次游离出来重复上述反应。这个过程可重复上千次，因此，一个氯（溴）原子可使许多臭氧分子受到破坏。

臭氧层破坏会造成许多问题，UV-B 的增加对人类健康有严重的危害作用，引发和加剧眼部疾病、皮肤癌和传染性疾病，引起白内障、眼球晶体变形，增加全球白内障的发病率；使豆类、瓜类、番茄、甜菜等作物的产量和质量下降；使浮游植物生产力下降；加速建筑、喷涂、包装及电线电缆等所用材料，尤其是高分子材料的降解和老化变质；产生附加温室效应。

南极上空大面积的臭氧“空洞”向人类敲响了警钟：保护大气中的臭氧层，限制

CFCs 和 HCFCs (氢氟氯烃类物质) 的使用已经刻不容缓了。为此, 国际社会于 20 世纪 80~90 年代召开了一系列会议, 研究使用 CFCs 和 HCFCs 的最后期限。1985 年在联合国环境规划署 (United Nations Environment Programme, UNEP) 推动下制定了保护臭氧层的《维也纳公约》, 20 多个国家签署了该公约。在《维也纳公约》的基础上, 欧共体成员国、美国、英国、加拿大、澳大利亚和日本等 24 个国家在 1987 年通过了进一步增加具体措施的《蒙特利尔议定书》。对 8 种 (5 种 CFCs 物质: R11、R12、R113、R114、R115, 3 种哈龙物质: R1201、R1301、R2402) 破坏臭氧层的物质 (ozone depletion substance, ODS) 提出了削减使用的时间要求, 并于 1989 年 1 月生效。

鉴于保护臭氧层的紧迫性, 1990 年 6 月在伦敦召开的“蒙特利尔议定书缔约国第二次会议”上, 通过了《蒙特利尔议定书》修正案, 进一步扩大了受控物质范围, 提前了控制时间, 增加了其他 10 种 CFCs 物质 (R13、R111、R112、R211、R212、R213、R214、R215、R216、R217), 四氯化碳和甲基氯仿, 而且规定发达国家缔约国, 上述 5 类共 20 种物质, 除甲基氯仿消费时间可延长至 2005 年外, 其他全部在 2000 年 1 月 1 日停止消费。此外, 还规定了 HCFCs 物质 (如 R21、R22、R31、R121、R122、R123、R124、R141、R142 等) 为过渡性物质。1992 年 11 月在哥本哈根召开的“蒙特利尔议定书缔约国第四次会议”上, 又进一步修正与调整了淘汰受控物质的时间。发展中国家的 10 年宽限期不变, 通过对新受控物质 HCFCs、HBFCs 及甲基溴追加的强化措施等。

到目前为止, 已有 150 多个政府批准了这项条约。生产和消费 CFCs 和其他 ODS 已经被奇迹般地减少了近 70%。CFCs 的重复利用被广泛地采用, 臭氧安全技术已经可行并被推广。监测表明, 大气中消耗臭氧层物质的增长速度已经逐渐减慢, 大气中甲基溴的含量也已经减少。但是, 臭氧层是脆弱的, 只有社会各方面包括消费者的不断支持, 保护臭氧层的斗争才能最终赢得胜利。

我国自从加入《维也纳公约》和签署《蒙特利尔议定书》以来, 认真履行国际公约和议定书规定的义务。1992 年组织编制了《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》。我国已正式加入《蒙特利尔协议》并积极参加有关国际合作, 作为议定书的缔约国家, 2030 年前全部淘汰 ODS 物质, 这对一个发展中国家来说任务非常艰巨。1994 年国家环保局颁发了《环保标志产品认证管理办法》。1999 年国家环保局、计委、经贸委和工商局联合发出了《关于禁止新建生产、使用消耗臭氧层物质生产设施的通知》, 规定各地不得新建、扩建或者改建用氯氟化碳为发泡剂或者制冷剂的冰箱、冰柜、工业商业用冷冻冷藏设备生产线和空调器生产线。1999 年 11 月 29 日~12 月 3 日, 在北京召开了第十一次《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》缔约方大会, 同时国务院批准实施《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》(修订稿)。方案规定全部淘汰消防业哈龙 1211 的时间由 2010 年提前到 2006 年, 汽车空调、清洗等行业的 ODS 也将提前完成淘汰。2000 年颁布实施了新修订的《中华人民共和国大气污染防治法》, 将 CFCs 和 HCFCs 的替代工作上升到法律高度。2002 年顺利完成《中国汽车空调行业 CFCs 整体淘汰计划》。2003 年 4 月, 中国政府正式签署《蒙特利尔议定书》哥本哈根修正案。到目前为止, 在化工、清洗、泡沫、气雾剂、制冷、消防和烟草等领域开展了大规模的淘汰活

动。通过落实各行业淘汰项目，成功地进行了实质性削减，顺利地实现了议定书规定的CFCs、CTC、哈龙、甲基氯仿、甲基溴的生产和消费冻结目标。

2005年9月16日，国家环保总局、联合国开发计划署、联合国环境规划署在广东省深圳市召开了“国际保护臭氧层日”纪念大会，来自《蒙特利尔议定书》多边基金执委会、多边基金秘书处、联合国环境规划署、联合国开发计划署、世界银行、联合国工业与发展组织等国际机构的代表，国家相关部委、协会的领导及各省市的政府代表近300人就中国如何依法保护臭氧层问题进行了深入探讨和交流。吉林省、山东省、海南省、深圳市、武汉市、西安市、乌鲁木齐市、苏州市、南通市、镇江市和廊坊市等15个臭氧层友好省市在会上发出了关于保护臭氧层、加速淘汰消耗臭氧层物质的倡议。按照《蒙特利尔议定书》的要求，中国应从2010年1月1日开始完全停止CFCs和哈龙两大类主要ODS的生产和使用。为了表示中国保护臭氧层的决心，中国政府毅然决定加速淘汰CFCs和哈龙物质，将这一日期提前到2007年7月1日。而此次发出倡议的15个省市将这一时间提前到2006年7月1日。

1-2-2 温室效应及相关协定

自工业革命以来，大气中二氧化碳与其他几种温室气体的浓度正在逐年上升。根据科学家测定冰川中空气的二氧化碳含量，在工业革命以前大气中的二氧化碳含量只有 $270\sim 290\text{ppm}^{1)}$ 。从1880~1990年大气中的二氧化碳含量增加到335ppm，比工业革命前增加25%，在今后的50年可能增加50%，20世纪60年代前大气中的二氧化碳增加速率为 $0.1\sim 0.3\text{ppm/a}$ ，60年代后为 1.0ppm/a ，近年来为 1.5ppm/a 。大多数的CFCs和HCFCs物质也有温室效应，这类气体在大气中的寿命很长（R12为120年，R115高达400年），因而有足够的时间在大气中积累起来，并对地球辐射平衡和气候产生持续的影响^[5]。制冷剂温室效应包括两部分：

(1) 直接温室效应。CFCs会吸收太阳光中波长 $8\sim 12\mu\text{m}$ 红外线的热量，释放到大气层中，使大气温度上升，并可吸收由地球放出的红外能量，再把这些能量辐射回地球，使地球表面温度增加。另外，CFCs具有很长的化学寿命，一般认为在对流层中不分解，仅在平流层中光解而被破坏，CFCs在地球大气层的积累，破坏了地球的热辐射平衡。HCFCs、HFCs虽然也吸收 $8\sim 12\mu\text{m}$ 波长的红外能量，但是由于其容易与对流层中的OH游离基反应，因而在大气中的寿命要比CFCs短得多，对环境的危害较小。通常采用GWP(global warming potential)值描述1kg温室气体进入大气所直接造成的全球变暖潜能，并用1kg二氧化碳的GWP值作为基准值1.0(100年)，直接温室效应可以表示为温室气体GWP值与总排放量(包括系统泄漏、维修及报废的排放量)的乘积。

(2) 间接温室效应。这是指使用温室气体的装置因消耗能源引起二氧化碳排放所带来的温室效应。制冷和空调系统运行时需要能量，在大部分情况下，能量来自于电力和矿物燃烧的直接消耗，而电力的生产和矿物的燃烧会产生和排放二氧化碳，制冷空调系

1) $1\text{ppm}=1\times 10^{-6}$ ，下同。

统运行时这种能量消耗方式也对全球变暖起作用。制冷机效率越差，发电厂燃烧需要的化石燃料越多，放出二氧化碳越多，间接温室效应越大。

通常用总等效温室效应 (total equivalent warming impact, TEWI) 表示温室气体全球变暖总效应，它是直接温室效应和间接温室效应的总和。TEWI 是一个综合指标，它不仅包括排放总量的影响，而且包括装置效率 (如 coefficient of performance, COP)、化石燃料转化为电能或机械能的效率，TEWI 不是温室气体物性的函数，而是针对某一特定制冷空调系统而言的，一般无法给出某一温室气体的 TEWI 值。

目前二氧化碳对气候变暖的贡献率为 55%，CFCs 与 HCFCs 物质为 24%，甲烷与 NO_x 为 21%。有关专家认为，在今后半个世纪内，大气中的 CFCs 和 HCFCs 等其他温室气体增加所升高的温度将与二氧化碳浓度增加所升高的温度相等，即相当于二氧化碳温室效应增加一倍。联合国专家推断，到 2030 年大气温度将平均上升 1.5~4.5℃。尽管这些数值较小，但也会对全球气温产生明显影响。当大气温度上升 3℃ 时，在某些季节，高纬度地区气温可升高 10℃ 以上。根据科学家们的预测，按照现在的发展趋势，很可能出现的影响和危害包括：海平面升高；影响农业和自然生态系统；加剧洪涝、干旱和其他气象灾害；影响人类健康。为解决因发展所引起的诸如气候变化及其他重大全球环境问题，联合国召开的主要会议见表 1-1。

表 1-1 近几年全球重大环境问题会议

2000 年，缔约国在海牙召开了大会。普遍认为减轻温室效应是世界性的问题，国际社会都应积极地从事这项艰巨的工作。

2002 年，南非约翰内斯堡世界峰会，中国政府核准了《京都议定书》，表明我国政府对于致力于环境保护的积极态度。同时美国退出了《京都议定书》，为各国加强全球环境保护的工作设置了障碍。但是，保护环境达成共识是大势所趋。

2002 年 10 月，第 8 次缔约方大会在印度新德里举行。会议通过的《新德里宣言》，强调应对气候变化必须在可持续发展的框架内进行。

2003 年 12 月，第 9 次缔约方大会在意大利米兰举行。2008~2012 年的“第一承诺期”温室气体的年排放水平要比 1990 年平均低 5.2%。为降低减排成本，确立了 3 个机制。

2004 年 12 月，第 10 次缔约方大会在阿根廷布宜诺斯艾利斯举行。这是《京都议定书》生效前最后的缔约方大会。

2005 年 2 月 16 日，《京都议定书》正式生效，标志着人类社会应对全球气候变化的努力进入新阶段。

1997 年 12 月联合国气候变化框架缔约国第 3 次会议通过了《京都议定书》，从保护全球气候变暖角度把 HFCs 列入了要限制排放的 6 种温室气体 (CO₂、CH₄、N₂O、HFC、PFC 和 SF₆) 的计划，其中 HFC 是《蒙特利尔议定书》所要管制的 ODS 的有用替代物。显然，《蒙特利尔议定书》和《京都议定书》的要求给正在把 HFC 选为 CFCs 替代工质的国际制冷业带来了困惑，同时也迫使制冷剂替代加快了研究步伐，开发研究环保节能的 CFCs 和 HCFCs 的替代物已经成为当务之急。

在现阶段为了进一步减少 CFCs、HCFCs 与二氧化碳对环境产生的破坏作用，采取的主要措施有两个：①继续研究开发对环境无破坏或破坏很小而且节能的长期替代工质，对还在使用 CFCs 与 HCFCs 的系统减少充灌量并加强系统的密封性，从而减少制冷剂的泄漏量，对废弃的 CFCs 与 HCFCs 进行回收；②节约能源，提高能源利用率。

开发利用对环境友好的能源,尽可能利用天然气取代煤。同时开发利用可再生能源,如太阳能、风能、生物能及水力能等。适当利用核能,减少因燃烧矿物质能源向大气中排放的二氧化碳。

1-3 制冷剂替代要求

文献 [8] 运用层次分析法提出了替代新工质“三原筛选法”通则,即从安全性、环境可接受性和装置适用性三方面涵盖替代工质必要的属性,用于考证和优选新工质,该方法对于替代新工质的筛选具有普遍参考价值。根据该通则,理想的替代工质应该满足以下要求^[9~11]:

- (1) 安全方面:毒性和可燃性。替代工质有可靠的安全性,无毒、不燃。
- (2) 环境方面:臭氧层破坏潜能、全球变暖潜能和光雾效应。替代物的臭氧消耗潜能 (ozone depletion potential, ODP) 值为 0, GWP 值接近 0。
- (3) 直接充灌方面:溶油性、与材料的兼容性和单位容积制冷量。新工质对金属和非金属的腐蚀性小,有良好的化学稳定性、材料和润滑油的相容性。
- (4) 热工参数:蒸发压力、冷凝压力、排气温度和滑移温度。蒸发压力、冷凝压力、排气温度与被替代物相近,滑移温度为 0。
- (5) 循环性能:性能系数、单位质量制冷量和压缩比。替代物的循环性能与被替代物相近。
- (6) 价格方面:制造成本低,生产工艺简单,管理方便。

在寻找替代工质时要注意热力参数:压力、温度、比容、焓、熵、比热和绝热指数等之间的关系。这些关系决定了制冷循环特性,其中最引人注目的有蒸发和冷凝压力 (P_k)、压缩比 (π)、压缩机排气温度 (t)、单位容积制冷量 (q_v) 及性能系数 (COP)。高压系统的管道承压大,设计要求高,但有利于缩小机组体积,使设备更加紧凑;循环压缩比直接影响压缩机容积效率,过高的压比会引起容积效率下降,从而导致实际制冷量下降,能耗增加;单位容积制冷量 q_v 越大,相同制冷能力下压缩机尺寸越小,有利于节约设备耗材,减少初投资。性能系数 COP 越大,说明能源利用率越高,节能效果越好。在能源日益匮乏,节能呼声不断高涨的今天,高性能系数制冷空调系统受到越来越多消费者欢迎,同时它也是各国研究者追求的参数之一。

1-4 制冷剂替代方案

为了适应保护臭氧层降低温室效应的需要,近 10 多年来科学家们通过不懈努力,研究出大量过渡性或长期 CFCs 和 HCFCs 替代物,并研究出相应的应用技术及设备,在制冷和空调行业得到广泛的应用。20 世纪 90 年代,美国杜邦、联信、英国帝国化学公司、美国环保局 (US Environmental Protection Agency, EPA) 和美国制冷学会 (ARI) 提出了自己的替代物方案^[3],见表 1-2 和表 1-3。

表 1-2 杜邦、联信、帝国化学公司的 CFCs 替代方案

商标名称	杜邦 SUVA	联信 GENETRON	ICI 帝国化学公司 KLEA
R11 替代物	SUVA 123 ODP=0.02 GWP=0.02	GENETRON 123 ODP=0.016	—
R12 替代物	SUVA 134a MP39 MP66 (R22/R152a/R124)	GENETRON 134a	KLEA 134a
R22 替代物	AC9000 (R32/R125/R134a) ODP=0 GWP=0.28	AZ20 (R32/R125) ODP=0	BLEND 66 (R32/R125/R134a) ODP=0
R502 替代物	HP80 (R22/R125/R290)	AZ 50 (R125/R134a) ODP=0	BLEND 60 (R32/R125/R134a) ODP=0

表 1-3 美国 ARI 提出的 R22 和 R502 替代物

商品名称	混合工质组元及配比 (质量百分比/%)
R502 (R115) 替代物	R125/R143a (45/55) R32/R143a/R125 (10/45/45) R125/R143a/R134a (44/52/4)
R22 替代物	R32/R125 (60/40) R32/R134a (30/70, 25/75) R32/R125/R134a (30/10/60, 10/70/20) R290 R134a R32/R227ea (35/65) R32/R125/R290/R134a (20/55/5/20) R717

国内清华大学、西安交通大学、浙江大学、中国科学技术大学、天津大学等高校和研究所也相继在替代工质的热物性、循环特性和可燃性等方面进行了卓有成效的研究。

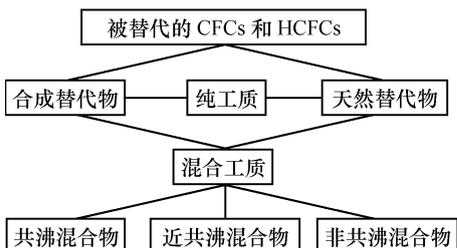


图 1-1 制冷剂替代物树性示意图

目前替代工质大致分类如图 1-1 所示。潜在替代工质分为自然工质和人工合成工质。从目前的研究和应用情况看，全球制冷剂替代主要存在两个流派^[12]，以德国和瑞典等欧盟国家为代表的一派主张采用碳氢化合物做制冷剂，认为采用生态系统中现有的天然物质作为制冷剂，可从根本上避免环境问题，其中呼声最高的是 R717、R744、R290 和 R600a 四种；而以

美国和日本为代表的另一派主张采用 HFCs 等人工合成制冷剂。

目前常用的替代制冷剂如表 1-4 所示^[12]。其中 R11 的替代物 R123 是一种过渡性工质，主要用于离心式制冷机和保温材料的发泡剂。R12 的替代工质主要有 R134a，还有

异丁烷 (R600a)、R152a 或其他混合物。欧洲家用冰箱市场上碳氢化合物市场份额占 33%~38%，但在冷藏温度低于 -23℃ 时由于高压比下制冷量受到限制，使其应用受到影响。含 HCFC 混合物的 R12 替代品也是一种过渡性工质，一般可直接充灌，制冷量及能效比较为理想，便于转轨，不过 2030~2040 年后可能被禁用。目前尚未找到一种理想的 R22 纯替代物，现有的替代工质一般为 HFCs 混合物，如 R407C、R410A 等。R502 的替代物也均为 HFCs 或 HCFCs 混合物。

表 1-4 常用的替代制冷剂

制冷用途	原制冷剂	制冷剂替代物
家用和楼宇空调系统	R22	HFCs 混合制冷剂 R407C、R410A、R417A
大型离心式冷水机组	R11 R12 或 R500 R22	R123 R134a HFCs 混合制冷剂 R407C
低温冷冻藏机组和冷库	R12 R502 或 R22 NH ₃	R134a 含 HCFCs、HFCs 混合制冷剂 NH ₃
冰箱冷柜，汽车空调	R12	R134a HCs 及其混合物制冷剂 HCFCs、HFCs 混合制冷剂

1-4-1 CFCs 替代物

国内外提出的 CFCs 替代物一般是由低公害纯工质组成共沸、近共沸或非共沸混合工质，来满足各种不同设备对制冷剂工质特定性能的要求，当合理选择组分及配比时，能达到对环境影响小、改善溶油性、抑制燃烧和提高能效比的目的。

1. R11 替代物

R123 作为离心式冷水机组 R11 的替代物有一定优势，其 GWP 值很低 (90)，机组的泄漏率也很低 (约 1%)，也就是说由泄漏引起的温室效应也非常之低，仅为 0.5%，甚至可以低至 0.2%，而由于泄漏 R22、R134a 引起的温室效应约占其总温室效应的 3%~5%。另外 R123 机组的效率很高，在新的离心式冷水机组的制冷剂中，R123 的理论效率比其他工质大约高出 2%~5.8%，其他各种工质的理论效率见表 1-5^[13]，因此，它的实际温室效应较小，如图 1-2 所示^[13]。尽管 R123 的 ODP 不为零，但也很低 (0.012)。有报道认为，使用 R123 造成的臭氧破坏是可以忽略的，其值小于峰值的 0.001%。

表 1-5 冷水机组冷媒效率比较

	R22	R32	R123	R134a	R152a	R236fa	R290	R245fa
COP	6.18	5.97	6.52	6.24	6.34	6.26	6.14	6.42
单位冷量能耗/(kW/t)	0.57	0.59	0.54	0.56	0.56	0.56	0.57	0.55

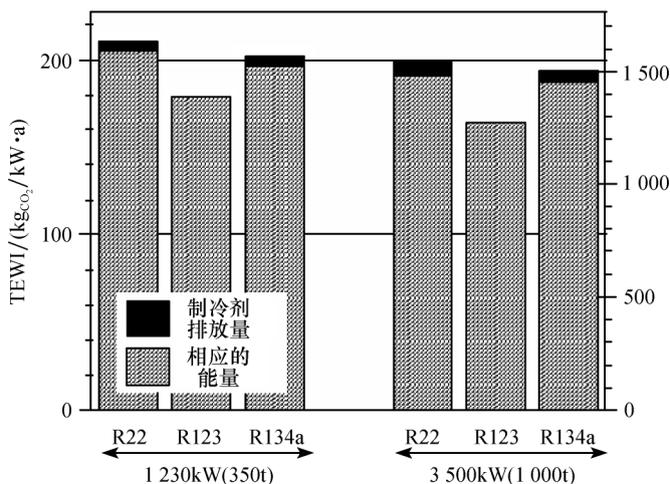


图 1-2 冷水机组工质的温室效应

在一些技术文献中，包括发表在某些最有威望的科学与技术杂志上的文章，对于暂缓淘汰 R123 列举了科学理由。1999 年，在政府气候变化专门委员会与技术经济评估委员会合办的“限制 HFCs 与 PFCs 排放方案专家会议”上提出：“淘汰 R123 将会使全球变暖增加 14%~20%——相反，溴-氯高峰负荷的增加不会超过 0.001%。”虽然对此问题有争论，但是此委员会的工作组一致认为，R123 的使用对臭氧层的影响可忽略不计，它对减少气候变暖有很大好处，可以保证将它用于冷水机组的做法是经得起考验的。在联合国环境规划署的支持下，制冷、空调与热泵技术方案委员会所准备的 2002 年评估报告指出：R123 对环境具有全面良好的影响，其贡献表现在低 ODP 值、GWP 值及泄漏率等五个方面。这项国际评估在引用了一些研究后指出：“在冷水机组中继续使用 R123 对同温层臭氧只会有难以觉察的影响，而对提高效率却带来重大好处，因此减少了由于使用能源所带来的温室气体的排放。”

除 R123 外，R245ca 被认为是一种具有前景的 R11 替代物，它与 R11 的饱和压力相近，呈现出好的稳定性及低的毒性，并且对漆包线的侵蚀比 R123 轻，但有一定的可燃性，目前尚需深入研究确认机组效率和着火的风险性。

HFEs（氟化醚类物质）对臭氧层没有破坏作用，由于在大气中的寿命较短，其温室效应系数比 HFC 类小很多。HFE 类制冷剂的开发 1990 年始于日本^[14]，是“新日光计划（new sunshine projects）”的一部分，由地球环境产业技术研究机构负责，组织政府有关部门、大学及公司（大金公司）进行合成及评价研究。新的研究计划为“能量使用合理化新冷媒等的研究开发”。目前筛选出有应用前景的 HFE 包括以下四种物质：HFE143m、HFE245mc、HFE347mcc 和 HFE347mmy。HFE143m 具有 R134a 相似的热力特性，可以用作制冷空调的冷媒，HFE245mc 具有 R114 相似的热力特性，可以用作回收余热热泵的工质，HFE347mcc 和 HFE347mmy 具有 R11 相似的热力特性，可以作为离心式冷冻机的冷媒，但迄今尚未发现适于用作 R22 替代物的 HFE 物质。此外，有人提出用混合物 R245ca/R338mccp 替代 R11，还有人认为可考虑用 R123a 和

R245fa 直接充灌替代 R11。

2. R12 替代物

用途最广泛的 CFC 是 R12，可用于冰箱冰柜、汽车空调、大型离心式冷水机组等领域。R12 的替代物有很多种，目前被世界上不少国家指定用于替代 R12 的商业化替代物是 R134a，它有安全性高（不燃爆、无毒、无刺激性和腐蚀性）、蒸发潜热高、定压比热大、黏度较低、热传导效果好等优点。

国内在 R12 替代物方面的研究也开展得很早^[15~25]，如清华大学、西安交通大学、天津大学、浙江大学、上海交通大学、中国科学技术大学等高校和研究所在这方面做了很多工作，提出了多种替代工质。其中清华大学和西安交通大学的成绩尤为突出。

近 10 多年来国内外对采用碳氢化合物作为 CFCs 替代物进行了大量研究和应用。1992 年在世界绿色和平组织的支持和倡导下，德国利勃海尔和西门子等几家公司率先推出采用异丁烷 R600a（或丁烷 HC600）与丙烷 R290 的混合物作为制冷剂的电冰箱，以后采用 R600a、R290/R600、R290/R600a 的电冰箱在国内外均有生产或应用，这些产品以制冷剂的方便易得、零 ODP 值、极低的 GWP 值、较高的循环效率和不替换润滑油等优点而被称为“绿色环保冰箱”。特别是在德国、瑞典、英国等欧洲国家都纷纷采用了 HCs，在德国用 HCs 作制冷剂的冰箱和冷藏设备占到了 90%，以环丙烷为制冷剂的家用冰箱占据了欧洲北部的市场，欧洲平均达到 25% 左右。

由于安全性问题，人们并不看好在汽车空调上使用碳氢化合物。然而，在澳大利亚 Minus 公司与新南威尔士大学合作完成的碳氢制冷剂在汽车空调中使用的安全报告中说，由于碳氢充注量只有 R134a 的 30%，即使全面泄漏进车厢，遇到明火后燃烧，也只会灼伤人体皮肤，不会引起汽车爆炸。他们认为碳氢制冷剂实际上并不像想像的那样可怕，采取措施可减小制冷剂漏入车厢的可能性，在美国已有五百万辆在用轿车未经任何改造直接充注了碳氢做工质，在使用过程中未出现过危险情况。

除了以上已商业化的 R12 替代物，可考虑用于替代 R12 的纯工质还有 R152a、DME、HFE143a 等，混合工质则很多，由于篇幅所限，本章不作详细介绍。R12 及部分替代工质的热物理性质和环境性能见表 1-6 和图 1-3。

表 1-6 R12 与部分替代物基础物性比较

名 称	分子量	沸点 /℃	临界温度 /℃	临界压力 /kPa	燃烧下限 (体积百分比) /%	大气寿命 τ/a	ODP	GWP (100a)
R12	120.9	-29.8	112	4 136	无	100	0.82	10 600
R134a	102.0	-26.1	101.1	4 059	无	13.8	0	1 300
R152a	66.0	-24.0	113.3	4 516	3.7	1.4	0	120
R600a	58.1	-11.7	134.7	3 640	1.7	—	0	20
DME	46.1	-24.8	128.8	5 320	3.3	0.015	0	1
HFE143a	100.0	-24.1	107.9	3 630	10.5	4.4	0	750

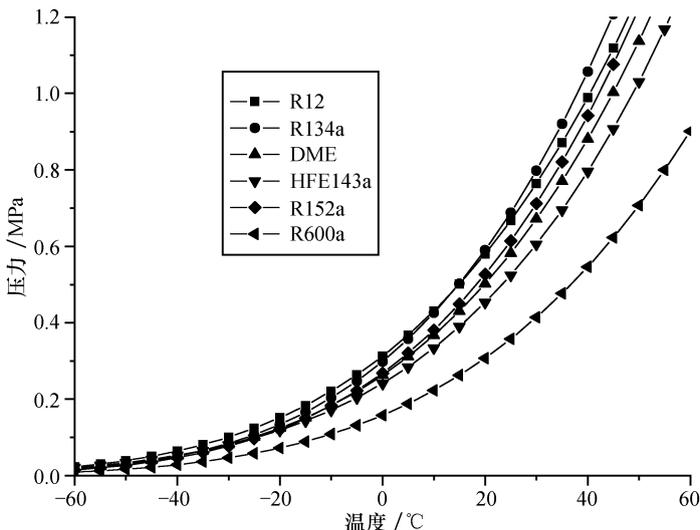


图 1-3 R12 及部分替代物饱和蒸气压力曲线

需要指出的是 R134a 作为 R12 替代物，温室效应过高，R152a、R600a、DME、HFE143a 的 ODP 为 0，GWP 相对较低，但它们具有可燃性，大多数人认为可燃工质用于冰箱等小型制冷装置没有火灾爆炸危险。

表 1-7 给出了标准冰箱工况条件下 R12 及其部分替代物的理论循环性能。

表 1-7 R12 及其替代物制冷循环性能比较

工质名称	π	Q_v	ϵ	T_{out}	P_c	Δt_e	Δt_c
R12	10.3	699.1	2.08	127.1	1 333.8	0	0
R134a	12.5	639.7	2.06	124.0	1 407.2	0	0
R152a	12.4	611.0	2.10	130.0	1 259.1	0	0
R600a	11.8	362.8	2.21	118.2	725.6	0	0
DME	11.3	636.2	2.16	129.5	1 207.1	0	0
HFE143a	11.9	539.7	2.02	130.4	1 129.7	0	0
R290/R600a	9.4	699.8	2.05	120.2	1 332.5	8.3	5.8
R290/R600	10.5	526.4	2.02	119.6	1 081.7	16.5	11.8
R134a/R600a	12.1	601.9	2.29	121.6	1 179.1	1.3	2.5

注： π ，压缩比； Q_v ，单位容积制冷量 (kJ/m^3)； ϵ ，制冷系数； T_{out} ，压缩机排气温度 ($^{\circ}\text{C}$)； P_c ，冷凝压力 (kPa)； Δt_e ，蒸发相变温差 ($^{\circ}\text{C}$)； Δt_c ，冷凝相变温差 ($^{\circ}\text{C}$)。

综合比较发现，二甲醚 (DME) 的综合性能最好，与 R12 的性能十分接近，最大的缺点是有很强的可燃性。二甲醚是一种常温下无色，具有轻微醚香的可燃性气体，是 LPG 和石油类的清洁替代燃料。它在空气中长期暴露不会形成过氧化物，能溶于水、甲醇和乙醇等溶剂，不腐蚀金属，毒性很低，蒸气有刺激和麻醉作用，半衰期较短，极易在对流层降解为 CO_2 和 H_2O ，在光化学反应中不会产生甲醛。西安交通大学的研究者对其作为冰箱制冷剂进行了理论计算和实验分析，结果表明，充灌二甲醚的冰箱与采用原制冷剂 R12 的冰箱的各项性能指标接近，证明在不改变原冰箱结构的条件下，用二甲醚作为制冷剂是可行的。

R134a 替代 R12 时, 因气化潜热和传热系数均高于 R12, 所以在相等制冷或放热量条件下, R134a 的换热面积比 R12 小。然而, R134a 的比容约是 R12 的 1.2 倍, 在不改变压缩机和转速前提下, R134a 替代 R12 后输入功率和输出冷量同时增加。高温条件下 R134a 的压力高于 R12, 为了取得相同的制冷效果, 需增加 R134a 系统冷凝器的散热面积, 目前多采用多路流动冷凝器。

R152a 与 R134a 一样, 同属于 HFCs 类 R12 替代物, 与 R134a 系统的大部分材料相容, 两者的压缩机系统也比较相似。HFCs 类物质存在与矿物油几乎不相溶的缺点。如不更换润滑油, 冷冻机油不能随制冷剂回流到空调压缩机, 从而使压缩机得不到应有的润滑, 磨损加剧, 同时又使冷冻机油积聚在冷凝器或蒸发器的内表面, 形成油垢, 降低了散热能力和制冷效能。试验表明, 与 R134a 和 R152a 相容的润滑油为合成油, 国际上常用型号为 PAG 和 ESTER 两种。合成油存在吸湿性强的缺点, 水分易使制冷系统的节流元件(毛细管或膨胀阀)发生冰堵, 因此要加大系统中干燥剂的装入量或提高其吸湿能力, 生产过程中要求严格控制水分和零部件矿物油含量, 造成生产麻烦, 费用增加, 又需要生产专用的压缩机, 这对制冷剂的生产过程和制冷系统的充灌工艺提出了严格的要求。

理论计算表明 R290/R600a 混合物的性能系数略低于 R12, 然而 Dongsoo 等人在家用冰箱中的实验结果表明当丙烷的质量分数在 0.5~0.6 之间时, 系统的 COP 值比 R12 提高约 2.3%。Richardson 在同一台冷冻箱的不同制冷剂循环系统进行了反复测试, 结果表明, 替代制冷剂 R290/R600a (56/44) 作为中小型制冷装置中的直接替代物能够满足原系统的温度和压力要求, 其充注量仅为 R12 的 35%~40%。因为该混合物具有强可燃性及较大的滑移温度, 因此只适合用于冰箱等小型家用制冷装置。

碳氢制冷剂 R600a 价格低廉, 可采用矿物油做润滑油, 能耗比 R12 降低 5%~10%, 充灌量只有 R12 的 40%, 但对充灌量的精度要求高。R600a 的运行压力低, 对降低冰箱噪音大有益处。与 R12 相似, R600a 与润滑油、金属组件、压缩机电机、绝缘材料都相容, 与天然橡胶和硅树脂胶不相容。

三氟甲醚 (HFE143a) 属于氟化醚类工质, 基础热物理性质与冰箱制冷剂 R12 相近。文献对比了 HFE143a 与 R600a 作为冰箱制冷剂的性能, 认为 HFE143a 适合做新一代冰箱制冷剂。

除了以上介绍的 R12 替代物外, 国内清华大学、西安交通大学等单位对新型替代物在电冰箱中的应用进行了研究, 取得了显著成果, 此方面的研究成果较多, 这里不再赘述。

1-4-2 HCFCs 替代

R22 属于 HCFCs 类物质, 自 1936 年商业化生产以来, 它以优良的物理化学性能、良好的热力性能(饱和压力适中、容积制冷量大、低能耗、合适的临界温度、低黏度、高导热系数等)、使用安全(无毒、不燃、不爆等)、经济、与矿物油可溶及对金属和非金属材料无腐蚀等优点而广泛用于制冷空调领域, 从最小的窗式空调到最大型的冷水机组和热泵系统, 单机制冷功率在 2kW~30MW 之间, 使用装置包括旋转活塞式、往复

活塞式、卷轴、螺杆和离心式压缩机。《京都议定书》规定发达国家采用 R22 为冷媒的新制冷空调热泵设备可以使用 R22 至 2020 年，现有设备可用至 2030 年，发展中国家允许使用至 2040 年。然而制冷剂替代进程有加速的趋势，有不少国家，特别是欧洲国家已采取更严格的限制措施，将淘汰日期提前^[26~58]。

目前还没有哪种纯工质能直接替代 R22，但是至少已经有 8 种商业化的混合物工质可应用于当前设备（通过适当的改造），按设备类型分类的 R22 主要替代品见表 1-8^[27]，另外还有几种混合工质可应用于新的设备中。

表 1-8 按设备类型分类的 R22 主要替代品

设备分类	典型应用	主要替代物
窗式空调	家用、商用	R410A
单元式和分离式空调，热泵（空气-空气）	家用、商用	R410A
应用系统：集合终端空调，地热、水源热泵，分体式	商业、机关	R410A
应用系统：分体式	家用、商业、机关	R410A、R407C
大型分体空调	商业、机关	R134a、R410A
冷水机组	风冷	R134a、R410A、R123
	水冷	R123、R134a
商业制冷	商业	R134a、R410A、R507a
工业制冷	工业	R134a、氨
运输制冷	运输	R134a

全球化工生产厂家和设备制造商、大学和其他研究机构开展了大量研究工作，在此基础上，空调和制冷工业协会制定了一个合作计划，旨在加快 R22 替代品的筛选。这个国际计划被称为“R22 替代制冷剂评估计划（alternative refrigerants evaluation program, AREP)”，它包括日本的 JAREP。在 20 世纪 90 年代初期，该试验计划的目标是为了在评估替代品的选择中避免重复工作和浪费有限的资源。共有 39 家欧洲、日本和北美的公司参加了该项计划。他们不仅共享分析结果，也共享量热计和设备测试所得的测试结果，这些数据不仅可以用作直接注入（最小的转换），也能够用于制冷剂优化设计。AREP 测试了 14 种 R22 的潜在替代品，包括 R134a、R32/R125、R32/R134a、R32/R227ea、R125/R143a、R32/R125/R134a 及 R32/R125/R290/R134a，也包括 R290 和 R717。其他候选品包括 4 种 R502 的替代品，即 R125/R143a、R32/R125/R134a、R123/R143a/R134a 和 R125/R143a/R134a。

从目前 R22 替代物的市场占有率和使用情况来看，按照蒸发温度高低和制冷量大小划分，在未来一段时间内 R22 的替代趋势如图 1-4 所示^[28]。R410A、R407C、R134a 主要用于替代空调设备（较高蒸发温度）中的 R22，R507/R404A 用于替代超市制冷设备中的 R22（低蒸发温度）；R410A 用于制冷量小的空调，R134a 用于制冷量较大的冷水机组（包括风冷和水冷），R407C 则用于大中型空调装置。早期欧洲使用过 R717 和 R1270，欧洲制冷剂消费如图 1-5^[28] 表明，欧洲的 R134a、R404A、R410A、R507 消费量逐年上升，其中 R410A 的消耗量增长最快；R407C 的消费在 2005 年达到顶峰，对昔日用 R407C 来加快市场进入的热情已逐渐退却，随着更加优秀的替代制冷剂的出现，R407C 甚至退出市场。

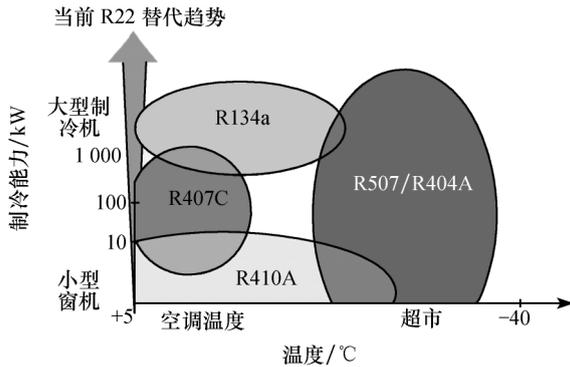


图 1-4 目前 R22 替代趋势

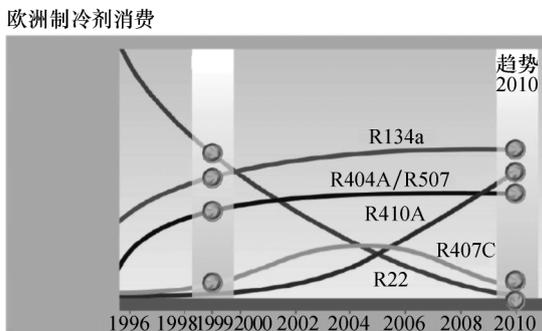


图 1-5 欧洲制冷剂消费

除以上列出的制冷剂外，尚有许多制冷剂（大多为混合工质）正在使用，但市场占有率很小，还有一些正处于研究和论证阶段。如澳大利亚“海起欧”系列中的 HR22，英国 Refrigerant Solutions 公司开发的 RS-45。国内 R22 制冷剂替代研究在清华大学、西安交通大学、天津大学、浙江大学、中国科学技术大学、中国科学院广州能源所、浙江蓝天环保科技股份有限公司等国内高校和企业的努力下取得了相当多的成果，自行开发了多种具有自主知识产权的新型环保节能的 R22 替代工质，由于篇幅及某些工质未公布组分或者组分配比的缘故，本章仅介绍近几年研究的部分替代物的性能，R22 及部分替代工质的热物理性质和环境性能见表 1-9。

表 1-9 R22 及部分替代物基础物性

名称	分子量	沸点/°C	临界温度/°C	临界压力/kPa	燃烧下限(体积百分比)/%	大气寿命τ/a	ODP	GWP(100a)
R22	86.5	-40.8	96.2	4 990	无	11.9	0.034	1 700
R290	44.1	-42.2	96.7	4 248	2.1	—	0	20
R407C	86.2	-43.8	87.3	4 630	无	—	0	1 700
R410A	72.6	-51.6	72.5	4 950	无	—	0	2 000
THR03	85.6	-42.0	90.8	5 010	无	—	0	830
R290/R152a/ R134a	53.1	—	101.5	4 313	3.1	—	0	115
R32/R125/ R152a (1)	77.2	—	91.8	4 580	7.2	—	0	1 110

续表

名称	分子量	沸点/°C	临界温度/°C	临界压力/kPa	燃烧下限(体积百分比)/%	大气寿命 τ/a	ODP	GWP(100a)
R32/R125/R152a (2)	65.4	—	93.1	4 972	6.4	—	0	625
RTJU3	66.7	—	99.8	5 056	5.3	—	0	642
R32/R125/R161	61.1	—	91.3	5 246	可燃	—	0	794

通过计算与分析可以得出：

与 R22 相比，R407C 的压力曲线与 R22 的压力曲线非常接近，尤其是在 10°C 以下，几乎重合；当在 30°C 以上时，R407C 的饱和压力高于 R22。另外，R407C 在“热物性”上与 R22 较为接近，使得它替代 R22 的成本相对低廉。

R22 替代物中，R407C、R410A 是综合性能较好的两种，在中小型制冷空调中得到了广泛应用，深受商家青睐。然而，许多使用过的用户抱怨 R407C 没有想像或者预期的效果好，其中由非共沸引起的组分迁移特性是导致 R407C 制冷循环性能不够理想的主要原因。从传热传质角度来看，由于其中各组分热力学性质的差异，导致相交界面与主流区之间存在组分浓度的差异，从而形成浓度扩散层，在相变换热过程中，还必须克服质扩散阻力，使相变换热性能下降，总传热性能恶化。和 R22 相比，R407C 存在以下许多不足：

(1) R407C 是具有较大相变温差的非共沸混合物，在相变过程中温度和汽液成分将发生变化，换热过程中温度的变化使得低温条件下，相同的平均蒸发温度下，入口结霜更为严重，传热性能进一步下降。而运行过程中存在组分的迁移，使得系统各部件性能偏离最佳状态。由于汽液成分的不同，使得 R407C 泄漏后系统浓度发生变化，从而导致系统性能的恶化。与 R22 相比一般没有经过特别匹配优化的 R407C 系统能效比低。

(2) 相同条件下由于换热热阻的增大，使得 R407C 传热性能比 R22 差，据相关文献报道：R407C 的冷凝传热系数比 R22 低 24%~75%，蒸发传热系数比 R22 低 24%~54%。

(3) R407C 环境性能不够理想，其为 HFC 混合物，温室效应 GWP 偏高 (1 500)，仅比 R22 (1 700) 小 200。

(4) R407C 系统压力比 R22 高，压缩机噪声比同种 R22 压缩机高大约 2~3dB。

(5) 与 HFCs 类物质相似，R407C 与矿物油不相溶，需采用脂类油 (POE)。众所周知大多数脂类油存在吸水性高、有气泡和扩散性差等缺点，所以要对系统中的水分含量加以控制，如设置干燥过滤器，该过滤器必须选用 100% 分子筛。

很多文献对 R407C 的换热性能进行了研究。Enrique Torrella 等对 R407C 在壳管式蒸发器的水平管中的沸腾换热系数进行了实验研究，结果表明，蒸发温度和质量流量对沸腾传热系数有很大的影响，但蒸发温度对沸腾传热系数的影响比质量流率更大。Wellsandt 对长为 4m、外径为 9.53mm 的人字形微管内 R410A 和 R407C 的蒸发换热性能进行了实验研究^[35]，其中 R410A 的蒸发温度为 -2.2~9.5°C，R407C 的蒸发温度为 -5.5~13.8°C，质量流量为 162~366kg/(m²·s)，与作者以前测试的 R134a 相比，R410A 和 R407C 的蒸发换热系数都低，特别是在质量流量较小的工况条件下；除在高干度区域，热流密度对换热系数没有大的影响。Honda 等研究了制冷剂流速和冷凝温