



自然工质二氧化碳制冷与热泵 循环原理的研究与进展

Research and Development on Refrigeration and
Heat Pump Cycle with Natural Working Fluid
Carbon Dioxide

马一太 李敏霞 田 华 等 编著
杨俊兰 刘圣春 代宝民



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

自然工质二氧化碳制冷与热泵 循环原理的研究与进展

Research and Development on Refrigeration and
Heat Pump Cycle with Natural Working Fluid
Carbon Dioxide

马一太 李敏霞 田 华 等 编著
杨俊兰 刘圣春 代宝民

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书阐述自然工质二氧化碳(CO₂)用于制冷与热泵循环的原理与实践。全书共10章;第1章是绪论,介绍自然工质CO₂制冷与热泵循环的重要意义、国内外研究现状和动态。第2~4章是CO₂制冷与热泵循环的热力学基本原理和换热特性,重点分析CO₂跨临界循环机理和提高循环效率的方式。第5~8章是CO₂制冷与热泵循环的零部件分析与设计论据,给出循环主要部件即压缩机、换热器、节流阀、代替节流阀的膨胀机的设计原理。第9、10章是CO₂制冷与热泵产品的应用,介绍CO₂循环的最新研究成果和应用实例。

本书可作为高等工科院校制冷、空调、低温等专业本科生、研究生的教学参考书,也可作为生产企业从事CO₂制冷与热泵产品设计、生产和安装的工程技术人员的专业用书,还可供相关专业的教师和从事能源与节能工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

自然工质二氧化碳制冷与热泵循环原理的研究与进展 = Research and Development on Refrigeration and Heat Pump Cycle with Natural Working Fluid Carbon Dioxide/马一太等编著. —北京:科学出版社,2017

ISBN 978-7-03-051632-9

I. ①自… II. ①马… III. ①二氧化碳-制冷剂-研究 IV. ①TB64

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第021439号

责任编辑:裴 育 高慧元 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝 正

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>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年3月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017年3月第一次印刷 印张:28 1/2

字数:556 000

定价:168.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

随着我国国民经济的快速发展和人民生活水平的迅速提高,在工业、商业、民用等范围的制冷、空调与热泵产品的应用越来越多。我国已经是制冷空调工业的制造大国和使用大国,无论是设备装机容量,还是制造或使用的品种,均已位居世界前列。制冷空调技术提高了人们的生活质量,但所消耗的电能越来越多,各种制冷剂泄漏引起的环境问题也越来越严重。推广应用 CO_2 作为制冷剂,对于节能减排、推动社会可持续发展、建设低碳社会具有重要的意义。

自然工质 CO_2 是人类很早就使用的制冷剂。随着近几十年发现人工合成的制冷剂会破坏臭氧层并产生强烈的温室效应,采用 CO_2 作为长期可靠的制冷剂就成为全球制冷与热泵行业的主攻方向,在日本和欧洲,以 CO_2 为制冷剂的制冷与热泵产品已经走向应用。

作者及其团队从 20 世纪末就开展了 CO_2 制冷与热泵循环的研究,收集了国内外大量研究信息。在压缩机、膨胀机特别是双转子膨胀机、膨胀-压缩机的研究方面取得了较大进展。在含油 CO_2 换热、不凝性气体对 CO_2 换热的影响、气体冷却器的优化及可视化、 CO_2 管外沸腾及可视化等方面有着第一手材料,属于国内外最新的研究成果。结合国内外同行在这一领域的研究进展,作者将这些研究成果加以总结并出版本书,以推动 CO_2 作为制冷剂走向更广泛的应用。

全书共 10 章:第 1 章是绪论,介绍国内外研究现状和动态,田华主笔,李敏霞主审。第 2 章是 CO_2 跨临界循环的理论分析,孙志利主笔,李敏霞主审。第 3、4 章是 CO_2 热物理性质和换热特性,代宝民主笔,杨俊兰主审。第 5 章是 CO_2 压缩机,刘忠彦主笔,田华主审。第 6 章是 CO_2 跨临界循环的节流阀和膨胀机,赵丽主笔,田华主审。第 7 章是 CO_2 换热器及附属设备,袁秋霞主笔,杨俊兰主审。第 8 章是 CO_2 循环的测量仪表,刘圣春主笔,马一太主审。第 9、10 章是 CO_2 循环的应用,田华主笔,马一太主审。马一太、代宝民等对全书做了后期编辑工作。

本书可作为科研单位和高等院校制冷空调等相关专业本科生、研究生和教师的参考书,也可作为从事制冷、空调与热泵新产品设计、生产及使用的技术人员的专业用书。

本书涉及的研究成果是在国家自然科学基金(50476060、50506019、50676064、50976075、51076111)、国家科技支撑计划(2006BAK04A22-3)、国家 863 计划探索项目(2007AA05Z262)、高等学校博士学科点专项科研基金、天津市自然科学基金(06YFJMJC05400)等资助下完成的,有数十名研究生参加了课题的研究,在此表

示感谢。另外,实验室的工作人员,苏维诚工程师、张云宪高工、涂铭海工程师和董克勤技师等对 CO₂ 循环实验装置也作出了贡献。

在本书的撰写过程中,得到了国内外同行提供的大量参考文献及产品数据等信息,在此一并表示衷心的感谢。

由于作者能力所限,或收集的材料不够广泛,书中难免存在不妥和疏漏之处,望广大读者批评指正。

主要符号表

拉丁字母

<i>A</i>	面积(m^2)	<i>N</i>	数量
<i>a</i>	热扩散率(m^2/s)	<i>Nu</i>	努塞尔(Nusselt)数
<i>B</i>	自然度评价值	<i>n</i>	转速(r/min)
<i>Bd</i>	邦德(Bond)数	<i>Pr</i>	普朗特(Prandtl)数
<i>Bo</i>	沸腾数	<i>p</i>	压力(Pa)
<i>C</i>	热容量(J/K)	<i>Q</i>	热量(W)
<i>c</i>	相对余隙容积	<i>Q_m</i>	冷(热)重比(kW/kg)
<i>c_p</i>	定压比热容($\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$)	<i>q</i>	单位制冷量(J/kg), 热流密度(W/m^2)
<i>D</i>	直径(m)	<i>R</i>	半径(m), 气体常数
<i>d</i>	含湿量(kg/kg)	<i>Re</i>	雷诺(Reynolds)数
<i>E</i>	对流增强因子, 内能(J)	<i>R_p</i>	表面平均粗糙度(μm)
<i>e</i>	偏心距(m)	<i>r</i>	半径(m)
<i>F</i>	作用力(N)	<i>S</i>	核沸腾抑制因子, 面积(m^2)
<i>f</i>	范宁(Fanning)摩擦阻力系数	<i>s</i>	比熵($\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$)
<i>G</i>	质量流速($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)	<i>T</i>	热力学温度(K)
<i>g</i>	重力加速度(m/s^2)	<i>t</i>	摄氏温度($^{\circ}\text{C}$)
<i>H</i>	高度(m), 周长(m)	<i>U</i>	内能(J)
<i>h</i>	比焓(J/kg), 对流换热系数($\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$)	<i>u</i>	速度(m/s)
<i>h_{lv}</i>	汽化潜热(J/kg)	<i>V</i>	容积(m^3)
<i>I</i>	转动惯量($\text{kg} \cdot \text{m}^2$)	<i>v</i>	比容(m^3/kg), 速度(m/s)
<i>K</i>	传热系数($\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$), 局部阻力系数	<i>W</i>	功率(W)
<i>K_m</i>	扩散系数(m^2/s)	<i>We</i>	韦伯(Weber)数
<i>k</i>	导热系数($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$), 等熵指数	<i>w</i>	比功(J/kg), 质量分数(%)
<i>L</i>	长度(m), 摩擦损失(W)	<i>X_{tt}</i>	马蒂内利(Martinelli)数
<i>M</i>	分子量, 马赫(Mach)数	<i>x</i>	干度, 位移(m)
<i>m</i>	质量流量(kg/s), 多方指数	<i>y</i>	纵向坐标(m)
		<i>z</i>	轴向长度(m)

希腊字母

α	对流换热系数($W/(m^2 \cdot K)$), 空泡系数	λ_t	温度系数
β	热膨胀系数($1/K$)	λ_v	容积系数
β_c	接触角($^\circ$)	λ_β	回流系数
γ	相变潜热(J/kg)	μ	动力黏度($Pa \cdot s$), 摩擦系数
δ	厚度(m), 间隙(m)	ν	运动黏度(m^2/s)
ε	压缩比, 扩散系数(m^2/s), 绝对粗糙度(m), 空泡系数, 制冷系数, 换热器效能	ξ	局部阻力系数, 吸湿系数
η	效率	ρ	密度(kg/m^3)
θ	无因次温度, 过热度($^\circ C$)	σ	表面张力(N/m)
λ	导热系数($W/(m \cdot K)$), 权重	τ	剪切力(N/m^2), 时间(s)
λ_f	沿程阻力系数	ϕ	制热系数
λ_l	泄漏系数	ϕ_{LO}^2	Martinelli 全液相两相压降乘子
λ_p	压力系数	ϕ_{VO}^2	Martinelli 全气相两相压降乘子
		ψ	摩尔比, 相对偏心距
		ω	角频率(rad/s)

目 录

前言

主要符号表

第 1 章 绪论	1
1.1 自然工质的研究现状与发展趋势	3
1.1.1 第一代制冷剂	3
1.1.2 第二代制冷剂	4
1.1.3 第三代制冷剂	6
1.1.4 第四代制冷剂	9
1.2 CO ₂ 制冷剂的历史回顾与当前进展	11
1.2.1 CO ₂ 制冷剂的历史回顾	11
1.2.2 CO ₂ 制冷剂的再开发及研究综述	13
1.3 CO ₂ 作为制冷剂的综合评价	15
1.3.1 制冷剂自然度	15
1.3.2 系统效率	18
1.4 CO ₂ 作为制冷剂面临的竞争形势	18
1.4.1 新型的烯烃类人工制冷剂	18
1.4.2 CO ₂ 作为制冷剂的竞争性	26
1.5 本章小结	26
参考文献	27
第 2 章 CO ₂ 跨临界循环的理论分析	33
2.1 CO ₂ 跨临界循环的特点	33
2.1.1 CO ₂ 循环的分类	33
2.1.2 CO ₂ 跨临界循环的最优高压	34
2.2 CO ₂ 跨临界循环的热力学分析	40
2.2.1 CO ₂ 跨临界单级、双级循环的热力学分析	41
2.2.2 CO ₂ 跨临界单级、双级循环的性能比较	51
2.2.3 影响 CO ₂ 跨临界单级、双级循环性能的因素	54
2.3 提高 CO ₂ 跨临界系统 COP 的途径	55
2.3.1 采用内部热交换器	55

2.3.2	采用膨胀机代替节流阀	56
2.3.3	采用双级压缩	57
2.3.4	采用高效 CO ₂ 跨临界系统部件	58
2.4	CO ₂ 跨临界水-水热泵循环	60
2.4.1	CO ₂ 跨临界水-水热泵循环系统	60
2.4.2	CO ₂ 跨临界水-水热泵循环的数学模型	61
2.5	CO ₂ 跨临界循环的当量温度分析法	63
2.5.1	传统热力学比较方法的缺点	63
2.5.2	当量温度分析法的介绍	65
2.5.3	当量温度分析法的检验	66
2.5.4	用当量温度分析法分析 CO ₂ 跨临界循环	70
2.6	热力学完善度的一般原理	71
2.6.1	实际蒸气压缩制冷循环的分析	71
2.6.2	热力学完善度的计算方法	72
2.6.3	热力学完善度的特性	73
2.6.4	当量温度和热力学完善度的关系	74
2.7	本章小结	75
	参考文献	76
第3章	CO₂ 的热物理性质	78
3.1	概述	78
3.1.1	CO ₂ 的存在	78
3.1.2	CO ₂ 的来源	78
3.1.3	CO ₂ 的基本性质	79
3.2	CO ₂ 的热物理性质和传输性质	83
3.2.1	CO ₂ 的热力学性质	83
3.2.2	超临界 CO ₂ 流体的性质	86
3.2.3	亚临界 CO ₂ 流体的性质	91
3.3	润滑油及含油 CO ₂ 的性质	95
3.3.1	制冷系统对润滑油的要求	95
3.3.2	合成润滑油特性分析	96
3.3.3	几种合成润滑油的基本特性	96
3.3.4	润滑油优选及 PAG/CO ₂ 混合物性能	99
3.4	本章小结	105
	参考文献	105

第 4 章 CO₂ 的换热特性	108
4.1 国内外研究综述	108
4.1.1 超临界 CO ₂ 冷却换热特性研究进展	108
4.1.2 亚临界 CO ₂ 两相沸腾换热特性研究进展	115
4.2 超临界 CO ₂ 流动换热特性	120
4.2.1 超临界流体的换热	120
4.2.2 超临界 CO ₂ 流体换热的理论分析方法	122
4.2.3 超临界 CO ₂ 流体换热与常规工质凝结换热比较	124
4.2.4 不凝性气体对超临界 CO ₂ 流体的影响	127
4.2.5 超临界 CO ₂ 流体换热关联式	130
4.2.6 超临界 CO ₂ 流体的流动特性	134
4.3 亚临界 CO ₂ 流动沸腾换热特性	138
4.3.1 亚临界 CO ₂ 气泡成核理论	138
4.3.2 亚临界 CO ₂ 管内流动沸腾换热特性	144
4.3.3 亚临界 CO ₂ 管内流动沸腾压降特性	159
4.3.4 亚临界 CO ₂ 管外池沸腾换热特性	162
4.4 亚临界 CO ₂ 管外冷凝换热特性	166
4.4.1 管外冷凝换热理论	166
4.4.2 管外冷凝换热模型	166
4.5 本章小结	167
参考文献	167
第 5 章 CO₂ 压缩机	177
5.1 CO ₂ 活塞式压缩机	178
5.1.1 活塞式压缩机基本结构和工作原理	178
5.1.2 活塞式压缩机结构特点和类型	179
5.1.3 CO ₂ 活塞式压缩机工作过程数学模型	180
5.1.4 CO ₂ 活塞式压缩机研究进展	184
5.2 CO ₂ 滚动转子式压缩机	188
5.2.1 滚动转子式压缩机基本结构和工作原理	188
5.2.2 CO ₂ 滚动转子式压缩机设计	192
5.2.3 CO ₂ 滚动转子式压缩机不可逆损失模型	198
5.2.4 CO ₂ 滚动转子式压缩机研究进展	208
5.3 CO ₂ 涡旋压缩机	209
5.3.1 涡旋压缩机基本构成和工作原理	209

5.3.2	CO ₂ 涡旋压缩机设计	211
5.3.3	CO ₂ 涡旋压缩机工作过程数学模型	215
5.3.4	CO ₂ 涡旋压缩机研究进展	224
5.4	CO ₂ 螺杆式压缩机	227
5.5	CO ₂ 压缩机标准	228
5.6	本章小结	229
	参考文献	229
第6章	CO₂ 跨临界循环节流装置和膨胀机	233
6.1	CO ₂ 跨临界循环节流过程的热力学分析	233
6.1.1	CO ₂ 跨临界循环节流损失分析	233
6.1.2	CO ₂ 跨临界循环减小节流损失的方法	236
6.1.3	CO ₂ 跨临界循环节流过程采用膨胀机的优势与问题	237
6.2	普通节流装置	238
6.2.1	膨胀阀	238
6.2.2	毛细管	239
6.2.3	喷射器	240
6.3	CO ₂ 膨胀过程机理	241
6.3.1	CO ₂ 临界点现象及亚稳态	241
6.3.2	CO ₂ 膨胀过程相变平衡的稳定性分析	244
6.3.3	CO ₂ 膨胀过程的相变延迟分析	245
6.3.4	CO ₂ 膨胀机内部膨胀机理分析	246
6.4	不同形式 CO ₂ 膨胀机的热力分析与比较	255
6.4.1	往复式膨胀机	255
6.4.2	涡旋式膨胀机	256
6.4.3	螺杆式膨胀机	257
6.4.4	滚动活塞式膨胀机	258
6.4.5	摆动转子膨胀机	259
6.4.6	透平式膨胀机	260
6.4.7	不同形式 CO ₂ 膨胀机的综合对比	261
6.4.8	CO ₂ 膨胀机研究进展	262
6.5	CO ₂ 滚动活塞式膨胀机的开发	269
6.5.1	CO ₂ 滚动活塞式膨胀机仿真	269
6.5.2	CO ₂ 滚动活塞式膨胀机的结构设计	280
6.5.3	CO ₂ 膨胀机性能的主要影响因素	285

6.6	CO ₂ 膨胀-压缩机的设计构思	288
6.6.1	膨胀-压缩机的研究进展	288
6.6.2	转子式膨胀-压缩机构想	291
6.6.3	摆动转子式膨胀-压缩机	292
6.7	本章小结	293
	参考文献	293
第7章	CO₂ 换热器及附属设备	298
7.1	CO ₂ 气体冷却器	298
7.1.1	CO ₂ 气体冷却器的类型	298
7.1.2	CO ₂ 气体冷却器的模拟计算	302
7.2	CO ₂ 蒸发器	315
7.2.1	CO ₂ 蒸发器的类型	315
7.2.2	CO ₂ 蒸发器的模拟计算	320
7.3	CO ₂ 回热器	330
7.4	附属设备	332
7.4.1	储液器	332
7.4.2	气液分离器	332
7.4.3	油分离器	332
7.5	CO ₂ 压力容器的安全应力分析	333
7.5.1	压力容器的爆破能量	333
7.5.2	CO ₂ 跨临界循环系统各设备的爆破能量及安全性分析	335
7.5.3	提高 CO ₂ 跨临界循环系统各设备安全性的措施	342
7.6	本章小结	344
	参考文献	344
第8章	CO₂ 跨临界循环测量仪表及数据采集系统	347
8.1	温度的测量	347
8.1.1	温度测量的结构	347
8.1.2	温度测量的仪器仪表	347
8.2	压力的测量	350
8.3	流量的测量	352
8.3.1	速度式流量计	352
8.3.2	质量流量计	353
8.4	膨胀机的示功图测量	353
8.5	可视化观测方法	355

8.5.1	CO ₂ 系统可视化研究实验装置	356
8.5.2	CO ₂ 系统膨胀机可视化研究	357
8.5.3	CO ₂ 系统管外沸腾换热可视化研究	359
8.5.4	CO ₂ 系统气体冷却器可视化研究	365
8.6	数据测量系统	366
8.6.1	压力测量系统	366
8.6.2	流量测量系统	367
8.6.3	温度测量系统	367
8.6.4	功率测量系统	367
8.6.5	膨胀机的转速测量	368
8.7	数据采集和控制系统	368
8.7.1	工控机测控系统的硬件设计	368
8.7.2	工控机测控系统的软件设计	370
8.7.3	运行监测系统	370
8.7.4	数据报表	371
8.8	本章小结	372
	参考文献	372
第9章	CO₂ 跨临界循环的应用研究	373
9.1	CO ₂ 跨临界循环水-水热泵系统的实验研究	373
9.1.1	CO ₂ 跨临界循环水-水热泵系统	373
9.1.2	CO ₂ 跨临界循环水-水热泵实验研究方法	375
9.1.3	CO ₂ 跨临界循环水-水热泵实验结果及分析	375
9.2	CO ₂ 跨临界循环空气-水热泵系统的实验研究	377
9.2.1	CO ₂ 跨临界循环空气-水热泵系统	377
9.2.2	CO ₂ 跨临界循环空气-水热泵实验研究方法	377
9.2.3	CO ₂ 跨临界循环空气-水热泵实验结果与分析	379
9.3	CO ₂ 跨临界循环的应用	381
9.3.1	热泵热水机	381
9.3.2	商业制冷	383
9.3.3	汽车空调	387
9.3.4	别墅型热水供暖多用系统	401
9.3.5	热泵干燥	403
9.4	本章小结	405
	参考文献	405

第 10 章 CO₂ 在复叠式制冷循环中的应用研究	408
10.1 复叠式制冷循环热力学分析	408
10.1.1 R290/CO ₂ 复叠式制冷循环的系统介绍	408
10.1.2 R290/CO ₂ 复叠式制冷循环的热力计算模型	410
10.1.3 R290/CO ₂ 复叠式制冷循环的分析	410
10.2 提高 R290/CO ₂ 复叠式制冷循环性能的措施	414
10.2.1 采用内部热交换器	414
10.2.2 减小冷凝蒸发器的传热温差	418
10.3 R290/CO ₂ 复叠式制冷循环的应用性比较	419
10.4 CO ₂ 应用于复叠式制冷循环的现状	421
10.4.1 NH ₃ /CO ₂ 复叠式制冷循环的研究	421
10.4.2 CO ₂ 复叠式制冷循环的应用现状	422
10.5 本章小结	428
参考文献	428
附录 A 制冷剂的物理性质、安全及环保特性	430
附录 B 字母缩写说明	439
后记	441

第 1 章 绪 论

自进入 21 世纪以来,资源短缺、环境污染和人口膨胀已成为全球所面临的三大问题。随着全球人口以年平均 2% 的速度快速增长,人类活动需要的能源供给也越来越多。如图 1-1 所示,在未来几十年里,能源需求将面临更大的增长。目前全球的年能源消耗大约是 120 亿吨石油当量,它们燃烧后会排放 290 亿吨 CO_2 ^[1],其中 80% 来源于不可再生的化石能源。图 1-2 给出了全球石油产量的统计和预测,可以看到 2010 年后主要输出地区的石油产量均开始下降,能源的短缺与需求的迅速膨胀之间的矛盾进一步加深。

进入 21 世纪,能源危机和环境破坏已经威胁到人类自身,人类必须共同携手应对这些难题。近 100 多年来,全球平均气温经历了降→升→降→升的两次波动,总体为上升趋势,如图 1-3 所示。并且进入 20 世纪 80 年代后,全球气温显著上升,近几年气温达到了一个世纪以来的最大值,2014 年平均气温高于基准温度 0.72°C ,全球气温升高趋势显著^[2]。相关学者预测结果表明,如果不减少 CO_2 排放,2100 年地球平均气温将至少上升 4°C ,到 2200 年会上升 8°C ^[3]。其中,建筑物的能耗、制冷空调的能耗和制冷剂的泄漏对全球变暖起到了推波助澜的作用。

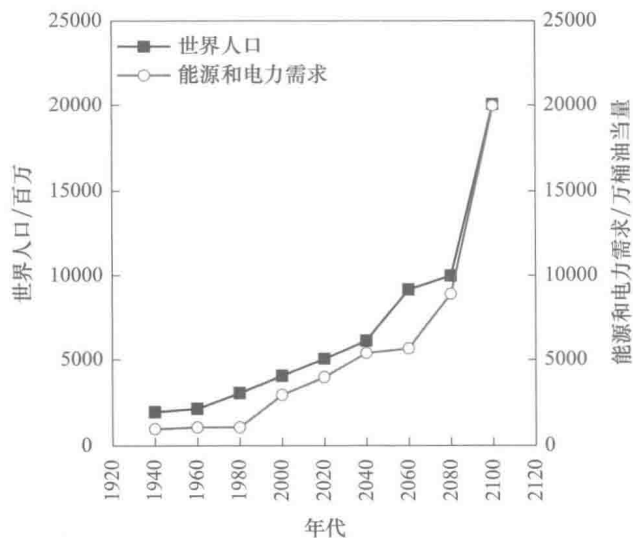


图 1-1 全球人口和能源需求年预测

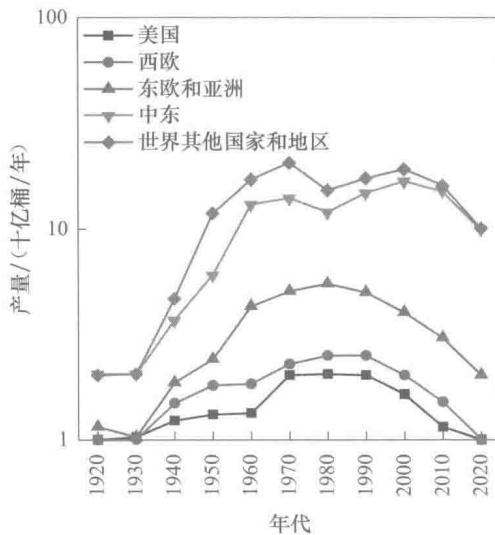


图 1-2 全球石油产量及预测

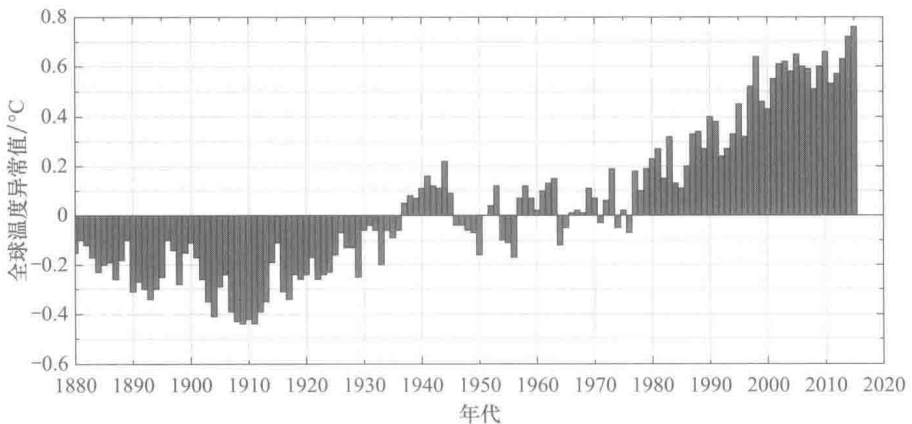


图 1-3 全球气温变化^[2]

20 世纪 90 年代,联合国环境与发展大会提出人类社会可持续发展理念,得到国际社会广泛认可。可持续发展的核心内容是社会经济的发展不能超越生态环境的承受能力,必须实施保持生态系统良性循环的发展战略,包括经济建设和环境保护的协调发展。我国根据《联合国气候变化框架公约》^[4]的规定,并结合经济社会发展规划和可持续发展战略,制定并公布了《中国应对气候变化国家方案》^[5],成立了国家应对气候变化领导小组,颁布了一系列法律法规。2010 年我国又承诺在 2020 年实现单位 GDP 的温室气体排放量降低 20%。2014 年 11 月 12 日发布的《中美气候变化联合声明》^[6]中明确指出,中国计划在 2030 年左右使 CO₂ 排放达到峰值且将努力早日达峰,并计划到 2030 年将非化石能源占一次能源消费比重提高

到20%左右;同时强调中美“两国将在开始削减具有高全球增温潜势的氢氟碳化物方面加强双边合作”。这无疑是对应用没有环境影响的自然工质的推动。以上都表明了我国改变世界气候变化的信心和决心。有了社会的重视和政策的投入后,接下来就需要实际方案策略的实施,而方案策略是依靠科学技术来制定的。因此,利用科学的方法研究开发出新的节能和环保技术是当务之急。

1.1 自然工质的研究现状与发展趋势

制冷技术的出现可以追溯到远古时代,那时候人类利用天然冰、水的蒸发以及其他蒸发过程来实现降温和制冷。人类在17、18世纪期间开始相变过程的研究,为人造的制冷系统奠定了基础。Evans于1805年首先提出在封闭循环中利用一种挥发性流体来制取冰^[7],他提出在真空中利用流体的蒸发来实现制冷,然后将蒸气输送至一个水冷式换热器冷凝以备再利用,然而没有记录表明他已建立工作机械。在1828年,又出现了一种利用空气循环来制冷的思路,可惜依然没有工作机械诞生。直到1834年,Perkins发明了蒸气压缩机才正式提出了制冷剂这个概念。他在1834年申请的专利描述了第一部蒸气压缩式制冷机的工作原理,即“采用挥发性流体来产生冷却和冷冻效果……同时对此流体进行冷凝,使之循环工作而不浪费”^[8]。后来为了纪念他为蒸气压缩式制冷循环所作的里程碑式贡献,制冷行业将此循环称为Perkins循环。从此,蒸气压缩式制冷循环得到了快速发展,人类迎来了制冷技术的发展期,制冷剂的发明、更新和替换始终贯穿整个过程,制冷剂的选择也开始得到飞速的发展。自然工质的发展历程伴随着整个制冷剂的发展历史,目前人们将制冷剂的发展分为4个阶段,见图1-4。



图 1-4 制冷剂的发展历程

1.1.1 第一代制冷剂

第一阶段的制冷剂包括了容易获得的常见溶剂和其他易挥发流体,首选是自