

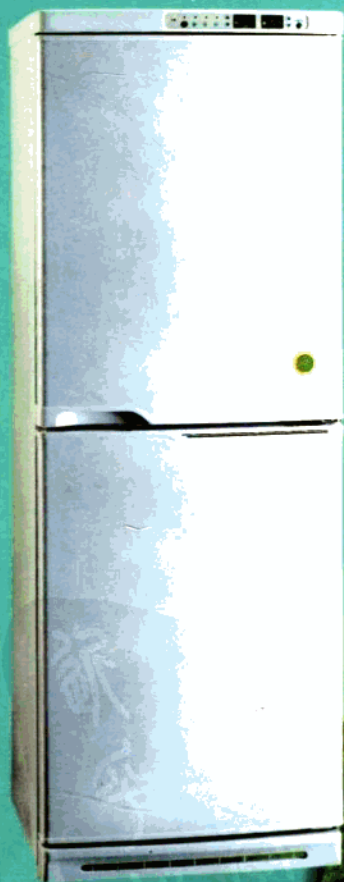
新编

学一门手艺丛书

沈大林 主编
刘胜利 编



绿色环保冰箱与冰箱检修技术



新时代出版社

新编学一门手艺丛书

绿色环境箱 与 冰柜维修技术

沈大林 主编
刘胜利 编

新 时 代 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

绿色环保冰箱与冰箱维修技术/刘胜利编. —北京:
新时代出版社, 2001. 4
(新编学一门手艺丛书/沈大林主编)
ISBN 7-5042-0580-x

I. 绿... II. 刘... III. ①冰箱-理论②冰箱-维修
IV. TM925.21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 73588 号

新 时 代 出 版 社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

涿中印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 15½ 359 千字

2001 年 4 月第 1 版 2001 年 4 月北京第 1 次印刷

印数:1—4000 册 定价:22.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

出版者的话

“学一门手艺”丛书是我社自 1986 年起陆续出版的以家电维修技术为主的普及读物。十多年来,丛书出版了 20 多种近百万册,在本行业以其易学易会,针对性和实用性强而闻名。

鉴于新形势下家用电器技术飞速的发展,在原丛书基础上,我们又出版了本套“新编学一门手艺”丛书。新编丛书具有以下特点:第一,被维修的对象,是近年来出现的新技术产品,如大屏幕彩电、VCD 机、环保冰箱等。第二,先进的检修技术,如使用示波器以及数字电路的检修。第三,在方法上以机心为主线,带动数百个品牌,使读者一通百通,做到了高效率地学习。

最后,我们衷心地期望,“新编学一门手艺”丛书将给家电维修行业带来新的活力!

前

言

近几年,厄尔尼诺现象、温室效应在全球逐步升温,把人类赖以生存的环境破坏得体无完肤,而用在冰箱当中的制冷剂氯氟烃(CFCs,又称氟里昂)能够反射来自地球表面的辐射能,而它的这种反射辐射能的能力,较之大气层中原本所含的能够反射辐射能的气体,诸如二氧化碳和甲烷等气体要高出许多倍,于是这种人造的温室气体也构成了地球逐渐变暖的一个重要因素。基于此,电冰箱制冷剂的无氟替代技术便被提上了日程,也成为被全世界广泛关注的议题。

1999年11月28日,中国环境标志产品认证委员会宣布:自2000年开始,中国家用制冷器具环境标志产品,将依据新标准重新认证;在新的《家用电冰箱环境标志产品技术》中,规定必须把对臭氧层无损耗、节能、低噪声三项,作为考核所有获得环境标志冰箱的指标。2005年,我国将在全国停止以氟里昂为制冷剂的冰箱的生产。自此之后,冰箱产业进入一场绿色革命时期。

作为一名跨世纪的维修员,承担着承前启后的责任,既要完成对目前正在服役的电冰箱(以CFC-12作为制冷剂)的维修任务,又要学会新型制冷剂(HFC-134a)的维修方法和操作技巧,为此我们编写了本书。书中在介绍以CFC-12作为制冷剂电冰箱的维修经验的基础上,特别介绍新型制冷剂(HFC-134a)的替代技术、环保冰箱的结构特点、维修注意事项和维修实例。

本书主编沈大林,王亦军、肖凤明、幸坤涛、孙军华、刘庆利、王建军、刘潇、刘国华、邢洪新、范玲、李炳臣等同志不同程度地参加了编写工作,在此表示衷心地感谢。郑谚、张媛负责全部书稿的计算机录入工作,在此一并表示感谢。

由于编写时间仓促,加之作者水平有限,书中错误在所难免,恳请广大读者赐教。

编 者

内 容 简 介

本书介绍绿色环保(无氟)冰箱和普通冰箱结构、制冷系统管路图、电子温度控制器的工作原理以及故障判断的方法和维修技巧。全书共分为十三章,第一章制冷原理与制冷剂;第二章冰箱的技术特点;第三章制冷部件的结构;第四章制冷部件的维修技术;第五章电气部件的结构特点;第六章电气部件的维修技术;第七章冰箱的维修方法及注意事项;第八章容声冰箱的故障判断与维修技巧;第九章春兰冰箱的故障判断与维修技巧;第十章松下冰箱的故障判断与维修技巧;第十一章华菱冰箱的故障判断与维修技巧;第十二章上海夏普电冰箱故障判断与维修技巧;第十三章疑难故障综合维修实例。

本书的特点是内容新颖、资料实用、图文并茂、通俗易懂,尤其是第八、九、十一、十二、十三章介绍的维修技术资料,实用性更为突出。

本书读者对象:各类制冷维修员、中专、职教培训班的教材、电冰箱用户及电子爱好者。

目

录

第一章 绿色环保冰箱制冷原理与制冷剂	1
第一节 环保冰箱实现制冷的原理	1
第二节 制冷剂(发泡剂)的替代技术	6
第二章 环保冰箱的技术特点	10
第一节 环保冰箱的产品介绍	10
第二节 环保冰箱的箱体结构	10
第三节 制冷系统结构特点概况	16
第三章 环保冰箱制冷部件的结构	19
第一节 无 CFC 制冷剂压缩机的结构特点	19
第二节 冷凝器的作用及结构特点	28
第三节 蒸发器的结构特点	30
第四节 毛细管的节流原理及测定	34
第五节 干燥过滤器的作用及特点	36
第四章 制冷部件的维修技术	39
第一节 压缩机故障与维修技术	39
第二节 冷凝器与蒸发器的故障与检修技术	62
第三节 毛细管和干燥过滤器故障与维修技术	65
第四节 制冷系统的检修步骤	67
第五章 环保冰箱电气部件的结构特点	77
第一节 环保冰箱的温度自动控制	77
第二节 环保冰箱中的自动化霜控制	95
第三节 加热器、箱内风扇及照明控制	101
第四节 压缩机的启动与保护装置	104
第五节 环保冰箱的冷气循环系统	110
第六章 电气部件的维修技术	112
第一节 电源电路故障的维修技术	112
第二节 照明电路故障的维修技术	112
第三节 温控器故障的维修技术	113

第四节	启动与安全运转装置故障的维修技术	116
第五节	通风与化霜系统故障的维修技术	120
第七章	冰箱的维修方法及注意事项	123
第一节	电冰箱的非故障现象	123
第二节	检查故障的简便方法	124
第三节	专用工具及使用方法	126
第四节	无 CFCs 电冰箱维修中的注意事项	130
第八章	容声冰箱的故障判断与维修技巧	134
第一节	BCD-255W 技术特点	134
第二节	制冷系统循环原理	135
第三节	控制系统工作原理	136
第四节	故障的诊断	138
第五节	维修实例	139
第九章	春兰冰箱的故障判断与维修技巧	144
第一节	控制电路的基本功能	144
第二节	电路组成和工作原理	145
第三节	自诊断和测试功能	150
第四节	简单故障的排除	151
第十章	松下冰箱的故障判断与维修技巧	156
第一节	松下 NR-105TAH 冰箱的故障判断	156
第二节	松下 NR-165TAH 冰箱的维修技巧	158
第三节	松下 NR-173TE 冰箱的维修技巧	160
第十一章	华菱冰箱的故障判断与维修技巧	164
第一节	华菱 BCD-182W、205W 冰箱技术特点与维修技巧	164
第二节	华菱 BCD-320W 微电脑温控器电路分析	167
第三节	华菱冰箱检修实例	170
第十二章	上海夏普冰箱故障判断与维修技巧	173
第一节	主要技术参数	173
第二节	电路工作原理	173
第三节	制冷系统结构特点	178
第四节	故障判断与维修技巧	179
第十三章	疑难故障综合维修实例	185
附录	国产电冰箱压缩机产品技术参数	233

第一章

绿色环保冰箱制冷原理与制冷剂

第一节 环保冰箱实现制冷的原理

一、实现制冷的原理

从低于环境温度的物体中吸取热量,并将其转移给环境介质的过程,称为制冷。

由于热量只能自动地从高温物体传给低温物体,因此为了实现热量从低温物体传给高温物体的过程(制冷),就必须消耗能量(如电能,机械能等),这就是补偿过程。

电冰箱、冷藏柜的制冷:

借助制冷系统消耗一定的电能,利用物态变化过程中的吸热(液态 $\rightarrow$ 气态)、放热(气态 $\rightarrow$ 液态)物理过程,强制热量由低温物体(冷柜/冰箱内的食物)转至高温物体(室内空气),从而达到制冷的目的。

图 1-1 是制冷系统循环过程的示意图。压缩机将低温低压的制冷剂(CFC-12 或 CFC-134a)气体吸入气缸,经过压缩机压缩,变成高温高压的气态 CFC-12 或 CFC-134a,排到冷凝器内,在冷凝器内,高温高压的 CFC-12 或 CFC-134a 气体与温度较低的环境进行交换,温度降低并冷凝为液体;液体 CFC-12 或 CFC-134a 通过毛细管节流,降低压力后进入蒸发器,在蒸发器内吸热气化,(未气化的暂留在储液管里),气化后被吸回压缩机,重新压缩。如此周而复始,不断循环,使箱/柜内温度降低。

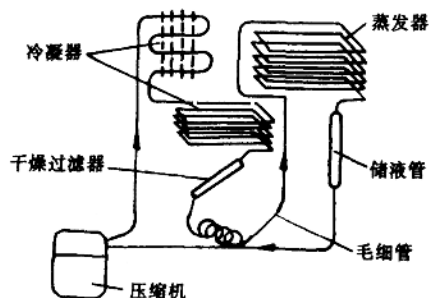


图 1-1 制冷循环过程的示意图

整个制冷循环过程可分为四个阶段:

(1)绝热压缩:压缩机将蒸发后的低温低压制冷剂吸入,这时气体的理想状态是充分气化,无液滴,稍微过热,经压缩机活塞的急剧压缩,对气体所做的机械功转换为热,使之变成高温高压气体,此压缩过程很短,被升温气体的热量几乎没有传到外部,故此过程称为绝热压缩过程。

(2)等温压缩:压缩机将高温高压气态制冷剂送至冷凝器中冷却到其完全液化,这段时间放出冷凝潜热,在此过程中,因制冷剂温度不变,仅发生气 $\rightarrow$ 液状态变化,故称为等温压缩。在冷凝器末端,制冷剂全部液化后,温度有所下降,即为过冷。

在这一过程中,制冷剂通过蒸发器吸收的热量和压缩机活塞做功转换的热量已全部放出,这时已完成了将低温物体的热量送到高温的外界空气中的任务。

(3)绝热膨胀:液态制冷剂在毛细管中受到节流作用,使液体压力急剧降到蒸发压力,制冷剂在此过程中温度虽剧降,但因时间极为短暂,未能吸收外界的热量,故称绝热膨胀。

(4)等温膨胀:进入蒸发器的制冷剂迅速蒸发,不断从冰箱/冷柜内吸收热量(蒸发潜热),直到液体完全气化为止,在此过程中,制冷剂的温度恒定,故称为等温膨胀。

二、常用制冷剂

1. 制冷剂的概念

制冷剂是制冷系统中实现制冷循环的工作介质,也称为制冷工质。制冷剂在制冷系统中循环流动,其状态参数在循环的各个过程中不断发生变化。其状态变化是物理变化,只起吸收和释放热量的作用,本身性质并不改变,如果系统没有泄漏,制冷剂可长期循环使用。

2. 对制冷剂的要求和选用制冷剂的原则

压缩式冰箱/冷柜中使用的制冷剂,在热力学方面应该满足下列基本要求:

(1) 制冷剂在大气压下的沸点要低,这样不仅可以获得较低的制冷温度,而且在制冷系统中的蒸发压力也能稍高于大气压,可以防止空气漏入制冷系统而影响换热效果和系统件的使用寿命。

(2) 制冷剂在常温下的冷凝压力要尽量低,一般不超过 1.5MPa,使制冷系统中选用的配件和管道不致于有过高的强度要求,同时可以降低功率和减小渗漏。制冷剂按正常蒸发温度 t_0 和常温下的冷凝压力 p_k 可分为三种,如表 1-1。

表 1-1 制冷剂正常蒸发温度和常温下的冷凝压力

项 目 \ 制冷剂	高温制冷剂	中温制冷剂	低温制冷剂
$t_0/^\circ\text{C}$	0~70	-60~0	≤ -60
p_k/MPa	≤ 0.3	0.2~0.3	≤ 2.0
举例	CFC-11、CFC-113、CFC-114	CFC-12、HCFC-22、HCFC-22/CFC-115、 HCFC-134a、HC-600a、 HCFC-22/HCFC-152a/HCFC-124	CFC-13、CFC-14

(3) 制冷剂的临界温度要高,凝固温度要低,使其在常温区内就能液化,增加制冷温度的适用范围。

(4) 制冷剂的导热系数和放热系数要高,粘度和密度要小,以提高换热器的效率,而且避免制冷剂在蒸发温度下凝固。

(5) 绝热指数要小,可使压缩过程耗功减小,压缩终了时,气体的温度不过高。

(6) 不燃烧、不爆炸、无毒,对金属不起明显的腐蚀作用,与润滑油不起化学反应,高温下不分解,同时对人体无毒害。

(7) 制冷剂的渗透性应较弱,以减少渗漏,如果发生渗漏,应容易发现和确定渗漏处。

(8) 价格便宜,便于获得。

3. 制冷剂的代号

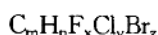
制冷剂的种类和品种都比较多,目前世界上多数国家均采用美国供暖与空调工程委员会标准规定的一套代号。这一标准的编号方法是将制冷剂的代号同它的种属和化学构成联系起来。

代号由字母 R 和其后的数字组成。

近年来由于无氟制冷剂的研制开发,无氟制冷剂的代号又有新的代号,如混合共质 M39、JD01、JD02 等。

下面重点介绍制冷器具上使用的几种制冷剂。

(1) 氟里昂:氟里昂是饱和碳氢化合物(烷族)的卤族元素衍生物的总称。饱和碳氢化合物的分子式为 C_mH_{2m+2} , 当 H_{2m+2} 被氟、氯、溴部分或全部取代后,所得的衍生物将是:



根据化学中饱和这一含义,各元素之间的关系,R 后面的数字可以为 $(m-1)$ 、 $(m+1)$ 、 (x) 等。其中,氯原子数不记入代号中。

若有溴原子,则在数字后在再加 Br,并在 Br 右下角标明溴原子的原子数 z 。为了便于记忆,也可按以下规则识别,从代号右起第一位数字是氟(F)的原子数,第二位数字是氢(H)的原子数加 1,第三位是碳原子数减 1。例如,二氟二氯甲烷的分子式为 CCl_2F_2 ,代号为 R12。

常用制冷剂的代号规则如表 1-2。

氟里昂的化学结构决定了它的化学性质。氟里昂的化学分子式中氟原子数愈多,对人体愈无害。对金属的腐蚀性愈小,即化学稳定性越好。氟里昂制冷剂的燃烧性随分子式中氢原子数目的减小而显著降低,其蒸发温度随氯原子数目的增加而升高,而且所含的氯原子在与明火接触时还能分解出有毒的气体,并且消耗臭氧潜能和温室效应潜能较高,对人类生存环境不利。

在家用制冷系统中,最常用的是 R12、R22 和 R502,无氟的有 R134a、R600a、M39、JDR02,其中 R12、R134a、R600a 使用温度为 $-40 \sim +10^\circ\text{C}$; R22 为 $-50 \sim +10^\circ\text{C}$; R502 为 $-60 \sim -20^\circ\text{C}$ 。

(2) 共沸溶液制冷剂:是两种(或两种以上)互溶的单纯制冷剂,在常温下按一定的比例混合而成。它的性质与单纯制冷剂的性质一样,在恒定的压力下有恒定的蒸发温度,且气相和液相的组分也相同,共沸制冷剂在标准中规定 R 后的第一个字母为 5,其后的两位数字按实用的先后次序编号。目前出于无氟代替的原因,我国新推出了一种新型的制冷剂,一种与矿物油相溶的 R134a 基共沸混合工质,其代号为 JDR02,尚未投入使用。常用共沸制冷剂混合百分比见表 1-3。

表 1-2 常用制冷剂的代号规则

制冷剂名称	分子式	代号
二氟二氯甲烷	CCl_2F_2	R12
一氟三氯甲烷	CCl_3F	R11
三氟一氯甲烷	$CClF_3$	R13
四氟乙烷	$C_2H_2F_4$	R134a
三氟溴甲烷	$CBrF_3$	R13B1
丙烷	C_3H_8	R290

表 1-3 常用共沸制冷剂混合百分比

代号	成分	混合百分比/%
R500	R12/R152	73.8/26.3
R501	R22/R12	75/25
R502	R22/R115	48.8/51.2
R503	R23/R13	40.1/59.9
R504	R32/R115	48.2/51.8
M39	R22/R152a/R124	53/13/34

4. 制冷器具常用制冷剂的性质

电冰箱和其它制冷设备常用的制冷剂有 R12、R22、R502、R134a、R600a、M39 等,其物理性能见表 1-4。这里重点介绍目前冰箱和冷柜中使用最多的 R12 与 R134a 的性质。

(1) R12 的性质:R12 是电冰箱/冷柜制冷系统中应用最广泛的制冷剂。

当冷凝温度为 55°C 时,冷凝器中的工作压力(绝对)不超过 1.4MPa 。R12 的临界温度为 111.2°C ,在环境温度范围内就能液化。由于绝热指数较小,因此排气温度较低。

表 1-4 常用制冷剂的物理性能

制冷剂 项目	R12	R22	R13	R502	R134a	R600a	M39
代号	CFC-12	HCFC-22	CFC-13	HCFC-22/ CFC-115	HFC-134a	HC-600a	HCFH-22 HFC152a HCFC-124
化学式及名称	CCl_2F_2 二氯二氟甲烷	CHClF_2 二氟一氯甲烷	CClF_3 三氟一氯甲烷	CCl_2F_3 五氟二氯甲烷	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 四氟乙烷	C_4H_{10} 异丁烷	
分子大小/Å	4.2				4.0	4.3	
分子量	120.91	86.48	104.47	111.6	102.03	50.12	94.4
标准沸点/℃	-29.8	-40.8	-8.14	-45.4	-26.1	-11.73	-33.1
凝固点/℃	-165	-160	-181	-185	-101	-160	
临界点/℃	111.1	96	28.8	91.8	101	135.0	108
标准汽化温度 时气化潜热 $/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	165.3	227			219.8		234.3
25℃时水的 溶解性 $/\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$	0.009	0.0025	极微	极微	0.15	极微	
临界压力 $/\text{kPa}$	4113	4974	3865	4072	4067.0	3645	4604
对润滑油 的溶解性	极易溶	能溶	不易溶	易溶	极易溶酯类油	极易溶	极易溶
可燃可爆炸性	无	无	无	无	无	易	无
毒性等级	6	5a	6	6	6	3	6
臭氧消耗潜能 ODP	1.0	0.055			0	0	0.03
温室效应潜能 GWP	2.8~3.4	0.36			0.24~0.29		0.22
使用温度范围 /℃	10~-40	10~-50	-60~-100	-20~-60	10~-40	10~-40	10~-40
注:毒性等级数字越大,越安全。							

R12 无色,气味很弱,有芳香味,当它在空气中含量达到 20%时,人才会感觉到。R12 毒性小,不燃烧,不爆炸,是一种很安全的制冷剂。只有在空气中浓度过大时,容积浓度超过 80%才会使人窒息。

R12 当温度达到 400℃以上时与明火接触,会分解出光气(COCl_2)。

水在 R12 中的溶解度很低,且随温度的降低而减少,所以在 R12 系统里应该严格限制含水量,一般规定 R12 中的含水量不得超过 $25 \times 10^{-6}\text{g}$ 。制冷系统中的设备和管道在充灌 R12 之前必须经过严格的干燥处理,且需在制冷系统中设干燥器。

在 -55°C 以上的温度时, R12 能与矿物性润滑油以任意比例相互溶解, 并形成均匀的溶液而不出现分层现象, 故不易在传热表面形成油膜。但溶于制冷剂后会使制冷剂的性能下降。如图 1-2 所示。

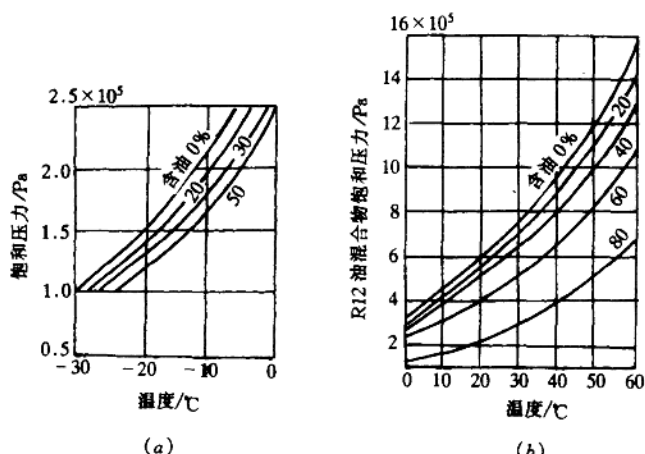


图 1-2 含油的 R12 饱和压力与温度的关系

(a) $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$; (b) $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

含油氟里昂的饱和压力与温度的关系是, 油的含量越大, 在相同压力下的饱和温度就越高。若在油中溶有氟里昂, 则会使粘度降低。运行中蒸发压力和温度变化时, 将导致油位变化, 尤其是在压缩机刚开始启动运行时, 变化较剧烈。

R12 能溶解多种有机物, 例如能使天然橡胶制成的密封圈溶胀而引起泄漏。此外 R12 的渗透力很强, 最易从螺纹结合处, 机器的结合缝隙, 铸件疏松和小孔等处泄漏, 且不易被发现。所以, 要求系统的密封性良好, 对铸件质量要求较高。

纯 R12 对金属无腐蚀作用, 但含水分时会腐蚀镁及其合金, 而对铁的腐蚀则非常缓慢。

(2) R134a 的性质: R134a 是一种新型无公害的制冷剂, R12 的替代品。它属于氢氟碳化物(四氟乙烷)它与 R12 相比具有较相似的热物理性质, 但消耗臭氧潜能($\text{ODP}=0$)和温室效应潜能($\text{GWP}=0.24 \sim 0.29$)很低。

在常温常压下 R134a 无色, 轻微醚类气味, 不易燃, 没有可测量的闪点。它对皮肤、眼睛无刺激, 不会引起皮肤过敏, 在暴露时会产生轻微毒性, 工作场所每天 8h 共吸入量不应超过 $1000 \times 10^{-6}\text{g}$ 。

R134a 是非溶于矿物油的制冷剂, 采用酯类油(ester)或合成油来满足压缩机的润滑要求。

常用金属类如铜、铝、钢、铸铁及黄铜等是与 R134a 相兼容的, 因此, R134a 工质压缩机运动部件的表面需做处理, 使其具有较强的耐磨损性, 合成橡胶和塑料(PVC、尼龙、聚乙烯、氟化塑料、聚氟丁烯)大多数不受 R134a 的影响, 只有个别的会有不同程度的影响。因此制冷压缩机的密封圈和连接管一般采用氢化丁腈橡胶等材料替代原来的丁腈橡胶。电机绕组的绝缘漆膜采用改进材料, 具有抗氟性能。

R134a 是部分卤化物, 化学性质不如全卤化的碳氢化合物稳定, 极易发生水解去卤化反应。规定 R134a 中的含水量不得超过 $20 \times 10^{-6}\text{g}$, 故制冷系统要保持绝对干燥。R12 制冷系统中使用的干燥剂 4A(XH-型分子筛)已不适用, 应改用干燥能力更强的干燥剂 3A(XH-7 或 XH-9 型分子筛)。

R134a 分子较小,其渗透性较强,从而对密封材料的选用及系统的气密性提出了更高的要求。

第二节 制冷剂(发泡剂)的替代技术

家用电冰箱中的 CFC-12 的 ODP(ODP 又称臭氧消耗潜能,即 Ozone Depletion Potential 的缩写)、GWP(GWP 又称全球变暖潜能,即 Global Warming Potential 的缩写),二者值均为 1,对臭氧层有破坏作用,且有明显的温室效应。依照 1992 年哥本哈根第四次保护臭氧层议定书缔约国大会决议,发达国家应于 1995 年低停止使用 CFC-11,广大发展中国家则于 2010 年禁用。中国决定提前 5 年,即 2005 年禁用。因此研究开发 CFC-11 的替代物质就成为各电冰箱生产企业的首要任务。目前主要有两种替代方案,即以美国、日本为首的 HCFC-141b 替代 CFC-11 方案和以欧盟为首的采用环戊烷(C_5H_{10})替代 CFC-11 方案,目前 CFC-11 的替代物主要有 HCFC-141b、 C_5H_{10} 、HFC-245fa 等,各替代物的特性比较见表 1-5。

表 1-5 各种发泡剂物理特性比较

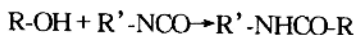
	CFC-11	HCFC-141b	C_5H_{10}	C_5H_{12}	HFC-245fa
分子式	$CFCl_3$	CH_3CFCl_2	C_5H_{10}	C_5H_{12}	$CF_3CH_2CF_2H$
摩尔分子量/ $g \cdot mol^{-1}$	137	117	70	72	134
沸点/ $^{\circ}C$	23.8	32.1	49.0	36.0	15.3
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	1.49	1.24	0.74	0.62	1.32
导热系数/ $mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	8.7	9.7	12.0	15.0	11.2
闪点/ $^{\circ}C$	无	无	-37	-40	无
可燃性/(% (容积))	无	弱(5.6~17.7)	1.4~7.8	1.4~7.8	无
ODP	1	0.11	0	0	0
GWP	1	0.12	<0.001	<0.001	0.02
毒性	无	无	无	无	无

一、HCFC-141b 替代 CFC-11

HCFC-141b 具有 ODP、GWP 值均较小,导热系数优于 C_5H_{10} 及 HFC-245fa,保温性能好,泡沫物理性能优越,不燃烧,化学性能稳定,无毒等特性。

1. HCFC-141b 发泡剂泡沫的制作机理

HCFC-141b 发泡剂泡沫是由 R-OH(多元醇)、水、 $R'-NCO$ (异氰酸)反应生成的氨基酸乙酯结合体和尿素结合体的树脂材料,其反应式如下:



由反应热使 HCFC-141b 气化,从而使氨基甲酸乙酯树脂成为由许多微小气泡构成的多孔泡沫体。

2. HCFC-141b 发泡剂泡沫的物理特性

泡沫的导热系数

$$\lambda = \lambda_g + \lambda_s + \lambda_r + \lambda_c$$

式中 λ ——泡沫的导热系数; λ_g ——气体的导热系数; λ_s ——树脂的导热系数; λ_r ——辐射导热系数; λ_c ——对流导热系数。

这里,占绝热泡沫体积 95% 的气体导热系数 λ_g 最大,占 50%~60%,其次是树脂和辐射,气

体的导热系数对泡沫材料的保温性能影响最大。

由表 1-5 可知,发泡剂 CFC-11 的导热系数最小,沸点 23.8℃,室温下比较容易液化,作为泡沫的发泡剂一直被广泛采用。而 HCFC-141b 的 ODP 值小,气体状态下导热系数 CFC-11 小 5%~10%,树脂的溶解性也大,引起泡沫强度降低。目前主要采用以下措施来改善 HCFC-141b 泡沫性能。①微孔发泡技术,使泡沫孔微细化;②增大多元醇的活性,控制加入的水量(可减少副生的 CO₂ 量),努力改进反应性(使乳白时间缩短),优选催化剂、整泡剂的种类及加入量。采取以上措施后,增加了单位体积泡沫孔数,使树脂高强度化,改善了泡沫的机械性能,减少了由辐射及树脂本身引起的热传导。

降低氨基甲酸酯树脂的 HCFC-141b 溶解性方法,是增加水酸基和交联密度,从而使树脂高强度化,对于由高强度化带来的泡沫粘度增加,流动性差的问题,采用优先催化剂和调整 R-OH(多元醇)的分子量,达到最佳流动性。HCFC-141b 沸点为 32℃,比 CFC-11 高 8℃,由于低温区域的发泡剂凝缩而引起绝热性能下降,为此需要采取减小室温域的导热系数措施。由于泡沫孔的微细化,泡沫密度增加,分布均匀,流动性均一,具有良好的原液充填性,箱体可靠性高,泡沫尺寸稳定性好。

3. 与 HCFC-141b 相关联的内箱、门内胆材料

电冰箱内箱、门内胆一般采用 ABS 树脂,ABS 中的 A 代表丙烯腈,具有耐腐蚀性;S 代表苯乙烯,具有刚性;B 是丁二烯橡胶,具有耐冲击性。由于 HCFC-141b 对树脂的溶解性大,致使对 ABS 树脂有腐蚀作用,易使电冰箱的箱体强度低的部位和应力集中的座架、薄壁部位产生裂纹。为了确保箱体的强度,可对 ABS 树脂加以改进。增加 A 成分,提高耐腐蚀性,对改善 HCFC-141b 的抗腐蚀性有利。但高温保持树脂着色,热稳定性差,真空成型差,粘接性低,HCFC-141b 易被 ABS 中的丁二烯橡胶吸收,产生裂纹。为此,控制 A 成分量,增加 B 成分中吸收氟里昂的新橡胶,提高其缓冲性,这种新材料具有成型时的热稳定和良好的真空成型性能,树脂的挤压性比改性前 ABS 树脂好,ABS 树脂改性前后的对比如表 1-6 所示。

表 1-6 ABS 树脂改性前后对比

	ABS 树脂	改性 ABS 树脂
拉伸强度/MPa	36	30
弯曲强度/MPa	60	53
弯曲弹性/MPa	2.4	2.0
冲击强度/kg·cm·cm ⁻¹	42	30
耐 HCFC-141b 腐蚀性	×	○
挤压性能	○	◎
真空成型性能	○	◎
热稳定性	○	○

注:×:差,○:较好,◎:很好。

二、C₅H₁₀替代 CFC-11

环戊烷的 ODP=0, GWP≈0,可满足环保要求。环戊烷作发泡剂的泡沫成品中,环戊烷的易燃性不再明显,目前已用于无霜冰箱,因而也被认为是目前为止 CFC-11 的首选替代物。

但环戊烷的绝热性比 CFC-11 差 15%~20%,需采用微孔发泡技术和适当加厚发泡层来改善泡沫绝热性能。环戊烷做发泡剂时,需在储运、混合工段、箱体及门体发泡工段采用封闭防爆

设施及报警装置,安全防爆投资较大。而且目前我国环戊烷依靠进口,成本高,国外已采用正、异戊烷试验,其发泡强度和流动性优于环戊烷,但绝热性比环戊烷稍差。由于我国正、异戊烷资源丰富,成本可降低8%以上,故此方案值得提倡。

由于环戊烷的易燃性,必须采取一系列严密的安全防火措施。如采用专用储罐及预混设施,将其储存在地下,用沙封并用氮气冲走氧气。发泡场所用防燃材料与周围隔开,发泡设备接地,采用防爆电机,水蒸气加热发泡模具,储存及发泡场所需通风良好,且布满 C_5H_{10} 浓度监测报警仪及灭火装置。 C_5H_{10} 的容积密度达到 1.4%~7.8% 时便会爆炸,一旦某区域 C_5H_{10} 溶度达到爆炸下限(1.4%)的 20% 时,发出灯光报警信号,当达到爆炸下限浓度的 40% 时,发出灯光和警笛报警信号,同时切断整个发泡系统电源,通风排放装置从正常状态切换至报警工作状态以加大风量运行。如起火,则灭火装置自动启动进行灭火。

发泡剂对环境的影响有 3 个方面:臭氧层消耗、综合温室效应和产生对流层臭氧。

1. 综合温室效应(TEWI)

综合温室效应用 TEWI(Total Equivalent Warming Impact 的缩写)表示,由直接温室效应和间接温室效应组成。直接影响为其释放到大气层时对环境产生的影响,间接影响为电冰箱耗能对环境造成影响,因为由矿物燃料燃烧产生电能从而驱动冰箱运行,随之产生大量 CO_2 排入大气层,而 CO_2 是温室效应很厉害的气体。泡沫绝热性能越好,冰箱能耗便越低,间接温室效应就越小。直接温室效应由冰箱发泡剂多少决定,而间接温室效应可由冰箱能耗计算出,HCFC-141b 比 C_5H_{10} 泡沫导热系数低,性能较好,间接温室效应小,从而抵消了直接温室效应方面影响。基于 TEWI 指标比较,HCFC-141b 综合温室效应稍低于 C_5H_{10} 。

2. 对流层臭氧

每个分子总会在大气中分裂。由于碳氢化合物的寿命很短,只有几小时或几天就将在对流层中分解,并产生对流层臭氧这一严重污染物,即“雾气”,这在人口稠密地区是一个特别尖锐的问题。分子能导致易挥发有机化合物(简称 VOC),产生对流层臭氧,美国加州、新泽西州等地已制定相关法规限制易挥发有机化合物的辐射量。

产生对流层臭氧潜能可用化合物光化学臭氧产生潜能 POCP 来定量描述,POCP 是反映气体对地球表面产生雾气的 ability。POCP 越高,分子产生对流臭氧潜能便越大。表 1-7 是一些常见发泡剂、制冷剂的 POCP 值。

表 1-7 常见发泡剂、制冷剂的 POCP 值

	正戊烷	异戊烷	正丁烷	异丁烷	HFC-152a
POCP	62.4	59.8	59.9	42.6	1
	HCFC-141b	HFC-134a	CFC-11	HFC-245fa	
POCP	0.1	0.1	<0.1	0.1	

由表可见,正、异戊烷及异丁烷的 POCP 值较高,而 HFC-134a、HCFC-141b 的 POCP 值很低,因而采用正、异戊烷作发泡剂受到 VOC 规定及 TEWI 综合温室效应方面的限制。

臭氧层消耗的问题可以顾名思义,此处不作详细讨论。

三、HFC-245fa 替代 HCFC-141b

由于美国目前使用的 HCFC-141b 属过渡性替代物,2003 年将禁止使用,为此他们正在开发 HCFC-141b 的替代物,主要有 HFC-245fa、HFC-236ea 和 HFC-365mfc 三种。从已完成的各项试

验来看,HFC-245fa 效果很好,很有可能成为 HCFC-141b 的替代品。目前,HFC-245fa 毒性试验已完成,效果很好,其 $ODP = 0$, $GWP = 0.2$,综合温室效应很小,很低的 POCP(常认为是无 VOC),其泡沫导热系数已接近 HCFC-141b 水平,优于 C_5H_{10} 泡沫,绝热性能较好,老化慢,较 HCFC-141b 泡沫稳定,强度与 CFC-11 泡沫相当,不可燃,对内箱无副作用,泡孔密度低,单台冰箱用量少。

日本旭硝子公司用 HFC-245fa 在冰箱技术上作了大量发泡试验,结果令人满意。目前技术方面问题已基本解决,关键是产品的价格问题,由于目前试产量小,价格为 HCFC-141b 的四倍,成本较高,如产量达到一定经济规模,并考虑到 HCFC-141b 发泡时,要采用改性 ABS 内箱及门胆等也要增加成本,有望将成本控制在采用 HCFC-141b 的水平,甚至更低。

总之,选择一种发泡剂时,必须考虑其对环境的影响,对臭氧层消耗、综合温室效应影响及对流层臭氧的产生。故对新一代发泡剂的需求特点为:高的能效、好的 TEWI 值、低的 POCP 值及不可燃。