

全国高职高专教育规划教材

制冷与空调技术专业

制冷原理与装置

■ 刘佳霓 主编 王子彪 副主编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

全国高职高专教育规划教材

制冷与空调技术专业

制冷原理与装置

Zhileng Yuanli Yu Zhuangzhi

刘佳霓 主 编

王子彪 副主编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是高职高专教育制冷与空调技术专业系列教材之一。

本书分为制冷原理与制冷装置两大部分,着重介绍人工制冷的热力学原理,制冷剂、载冷剂特性,蒸气压缩式制冷循环和溴化锂吸收式制冷循环的工作原理及热力分析,实用制冷装置等内容。在内容编排上注重补充大量的新技术、新工艺、新设备,力求联系生产实际,突出能力培养,体现高职高专教育特色。

本书可作为高职院校、成人高校、民办高校以及本科院校举办的二级职业技术学院制冷与空调技术专业及相关专业的教学用书,亦可供五年制高职及中职相关专业使用,并可作为相关专业的工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

制冷原理与装置/刘佳霓主编. —北京:高等教育出版社, 2011. 8

ISBN 978 - 7 - 04 - 032926 - 1

I. ①制… II. ①刘… III. ①制冷—理论—高等职业教育—教材
②制冷装置—高等职业教育—教材 IV. ①TB61②TB657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 121034 号

策划编辑 毛红斌
插图绘制 尹 莉

责任编辑 毛红斌
责任校对 张小镝

封面设计 于 涛
责任印制 张泽业

版式设计 范晓红

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 中国农业出版社印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 13
字 数 310 千字
购书热线 010 - 58581118

咨询电话 400 - 810 - 0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2011 年 8 月第 1 版
印 次 2011 年 8 月第 1 次印刷
定 价 19.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 32926 - 00

全国高职高专教育 制冷与空调技术 规划教材编写委员会

(按姓氏笔画排序)

主 任：匡奕珍 陈 礼

委 员：王 宏 王凌杰 王 琪 尹选模 卢 勇 李好学
朱 立 任 峰 刘 乐 刘佳霓 何 晖 余华明
邹新生 邵长波 张 敏 罗 伦 钱华梅 徐思维
殷 浩

前 言

随着科技的发展、社会的进步和人民生活水平的不断提高,制冷与空调行业迅猛发展,越来越多的高职高专院校开设了制冷与空调技术等相关专业。为适应行业和专业的发展,高等教育出版社组织十多所高职院校编写了这套高职高专制冷与空调技术专业系列教材,以满足制冷与空调技术专业高素质技能型人才的培养要求。

本书分为制冷原理与制冷装置两大部分,着重介绍人工制冷的热力学原理,制冷剂、载冷剂特性,蒸气压缩式制冷循环和溴化锂吸收式制冷循环的工作原理及热力分析,实用制冷装置等内容。在专业面上,知识覆盖广,既涉及家用、商用制冷与空调装置,又涉及工业制冷装置;在内容编排上,立足于专业最前沿,既介绍传统的制冷原理、方法、设备,又补充大量的新技术、新工艺、新设备,力求深入浅出,强调实际、实用,实训贴近真实生产,突出能力培养,体现高职特色。

本书由武汉商业服务学院刘佳霓副教授任主编,沈阳建筑大学王子彪副教授任副主编。全书共八章,其中第一章、第五章由刘佳霓副教授编写,第二章、第四章由江苏经贸职业技术学院王时静讲师编写,第三章、第六章由苏州经贸职业技术学院张敏讲师编写,第七章、第八章由王子彪副教授编写。

华中科技大学能源与动力工程学院陈焕新教授审阅了全书,并提出了许多宝贵的意见,特此致谢。

由于编者水平有限,书中不足之处,恳请专家和读者指正。

编 者
2011年3月

主要符号表

G	制冷剂质量流量	w	单位质量物质作的容积变化功
h	比焓	W	容积变化功
H	焓	x	空气的干度
k	绝热指数	Δ	两者的差值
m	质量	β	热力完善度
q_m	质量流量	λ	输气系数
n	物质的量, 多变指数	ε	压缩比, 制冷系数
p	压力	η	效率
P	功率	ξ	喷射式与吸收式制冷装置的热量利用系数
q	单位物质的吸热量	(以下为下角标)	
q_v	单位容积制冷量	a	吸收式制冷循环吸收器中的
q_0	单位质量制冷量	g, G	外界输入到制冷循环的
Q	吸(放)热量	gl	过冷的
s	比熵	gr	过热的
S	熵	h	环境状态的
t	摄氏温度	k	制冷循环冷凝端的
t_s	标准沸点	L	制冷循环中的被冷却介质端
T	热力学温度	m	中间的(用于双级压缩制冷循环)
v	比体积(比容)	r	发生器中的
V	体积(容积)	0	制冷循环蒸发端的, 初始状态
V_h	理论输气量		
V_s	实际输气量		

目 录

第一章 制冷技术的热力学基础	1	思考题与习题	77
第一节 热力学定律在制冷 技术中的应用	1	第五章 溴化锂吸收式制冷循环	78
第二节 制冷剂的压焓图和温焓图 ...	2	第一节 吸收式制冷循环概述	78
第三节 制冷循环的热力学 特性分析	5	第二节 溴化锂吸收式制冷循环工 质对的性质及热力状态图 ...	81
思考题与习题	6	第三节 溴化锂吸收式制冷循环	84
第二章 制冷剂与载冷剂	7	第四节 溴化锂吸收式制冷机的 性能及其提高途径	102
第一节 制冷剂概述	7	思考题与习题	105
第二节 制冷剂的选择及使用 要求	12	第六章 其它制冷循环	106
第三节 常用制冷剂的性质	15	第一节 蒸气喷射式制冷	106
第四节 载冷剂与蓄冷剂	20	第二节 涡流管制冷	107
思考题与习题	24	第三节 热电制冷	108
第三章 单级蒸汽压缩式制冷循环	25	第四节 吸附式制冷	110
第一节 单级蒸汽压缩式制冷 理论循环	25	第五节 脉管制冷	111
第二节 单级蒸汽压缩式制冷 实际循环	30	第六节 空气压缩式制冷	112
第三节 单级蒸汽压缩式制冷 实际循环的热力计算	42	思考题与习题	113
第四节 单级蒸汽压缩式制冷 循环的特性分析	48	第七章 制冷与空调设备	114
思考题与习题	53	第一节 制冷压缩机	115
第四章 多级压缩和复叠式制冷 循环	54	第二节 热交换设备	117
第一节 采用多级压缩制冷 循环的原因	54	第三节 节流装置	130
第二节 双级压缩制冷循环	56	第四节 制冷系统的辅助设备	135
第三节 双级压缩制冷循环的 热力计算	66	思考题与习题	148
第四节 复叠式制冷循环	74	第八章 实用制冷装置	149
		第一节 食品快速冻结装置	149
		第二节 食品真空干燥装置	157
		第三节 制冰及干冰装置	160
		第四节 空调用制冷装置	168
		第五节 试验用制冷装置	193
		思考题与习题	198
		参考文献	200

第一章 制冷技术的热力学基础

热力学是研究热能与其它形式能量之间相互转换的规律以及热力系统内、外条件对能量转换的影响的学科。在人工制冷中，不仅有热量的转移，也包括热功转换的过程。制冷技术应用热力学原理，并服从热力学规律。

第一节 热力学定律在制冷技术中的应用

一、热力学定律

1. 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒和转换定律在具有热现象的能量转换中的应用。它指出：自然界的一切物质都具有能量，能量能够从一种形式转换为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，在转换与传递过程中能量的数量不变。

当系统与外界发生能量传递与转换时，热力学第一定律可表述如下：

$$\text{进入系统的能量} = \text{系统中热力学能的增加量} + \text{离开系统的能量}$$

2. 热力学第二定律

热力学第二定律揭示了能量交换和转换的条件、深度和方向。

热力学第二定律的开尔文说法是：不可能从单一热源吸取热量，使之完全变为有用功而不产生其它变化。由此可知，利用单一的热源（或冷源）是无法完成循环过程的。机械功可以全部变为热，但热却不能无条件地全部转换成机械功。制冷剂在循环过程中，除了向低温热源吸热（制冷）外，还必须向高温热源排热。

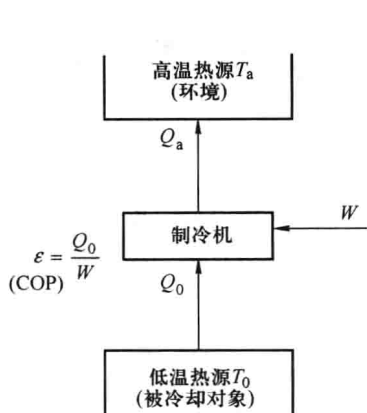
热力学第二定律的克劳修斯说法是：不可能把热从低温物体传至高温物体而不引起其它变化。就像水不能自发地从低处流向高处一样，只有借助于外界的力量（消耗一定的机械功），才能使水从低处流向高处。这个外界的作用力的“补偿”是必须的。同样，热量也不能自发地从低温物体传向高温物体，要有一个补偿过程，必须消耗一定量的功或者热量。

二、制冷的基本热力学原理

从热力学角度说，人工制冷系统是利用逆向循环的能量转换系统，其过程是在外界的“补偿”下，将低温物体的热量传送给高温物体。

目前使用的补偿过程的方法有两种：一种是消耗功（机械能或电能）来提高制冷剂的压力和温度，把制冷剂从低温物体（低温热源）吸取的热量连同机械功转换成的热量一同排至环境介质（高温热源）中，从而完成热量从低温传向高温的过程，如蒸汽压缩式制冷机等；另一种是消耗热能为“补偿”，来实现将低温物体的热量传送到高温物体的过程，如吸收式、蒸气喷

射式、吸附式制冷机等。以上两类制冷机的能量转换关系如图 1-1、图 1-2 所示。



$$Q_0 + W = Q_a \tag{1-1}$$

对于以热能驱动的制冷机, 制冷机从驱动热源(温度为 T_g)吸收热量 Q_g 作为补偿, 完成从低温热源吸热 Q_0 向高温热源排热 Q_a 的能量转换。同样根据热力学第一定律, 有

$$Q_0 + Q_g = Q_a \tag{1-2}$$

为了实现上述能量转换, 还必须使制冷机达到比低温热源更低温度的过程, 并连续不断地从被冷却物体吸取热量。

三、基本制冷方法

在制冷技术范围内, 实现制冷过程有下述几种基本方法:

- (1) 相变制冷: 利用液体在低温下的蒸发过程或固体在低温下的融化或升华过程从被冷却物体吸取热量以制取冷量。
- (2) 气体绝热膨胀制冷: 高压气体经绝热膨胀即可达到较低的温度, 令低压气体复热即可制取冷量。
- (3) 气体涡流制冷: 高压气体经涡流管膨胀后即可分离为热、冷两股气流, 利用冷气流的复热过程即可制冷。
- (4) 热电制冷: 令直流电通过半导体热电堆, 即可在一端产生冷效应, 在另一端产生热效应。

第二节 制冷剂的压焓图和温熵图

一、压焓图 (lg p - h 图)

在制冷循环的分析与计算中, 通常借助于制冷剂的压焓图和温熵图。由于循环的各个过程

中功与热的变化均可用焓值的变化量来描述，因此压焓图在制冷工程中得到广泛的应用。

压焓图是以特定制冷剂的焓值 h (kJ/kg) 为横坐标，以压力 p (MPa) 为纵坐标绘制成的线图，称为该制冷剂的压焓图。为了缩小图的尺寸，并使低压区内的线条交点清楚，纵坐标使用压力的对数值 $\lg p$ 绘制，因此压焓图又称 $\lg p - h$ 图，如图 1-3 所示。

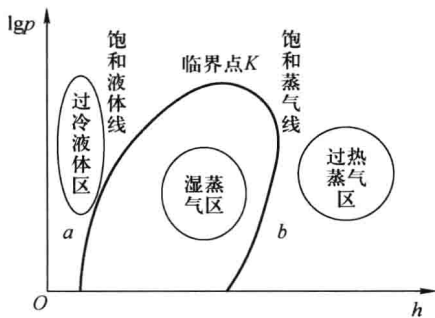


图 1-3 压焓图

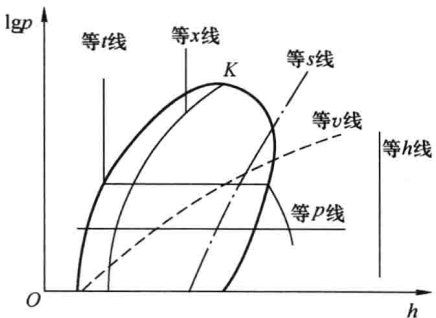


图 1-4 压焓图

$\lg p - h$ 图的组成如下：

1. 临界点 K 和饱和曲线

临界点 K 为两根粗实线的交点。在该点，制冷剂的液态和气态差别消失。

K 点左边的粗实线 Ka 为饱和液体线，线上任意一点的状态，均是相应压力下的饱和液体状态； K 点右边的粗实线 Kb 为饱和蒸气线，线上任意一点的状态均为对应压力下的饱和蒸气状态。

2. 三个状态区

Ka 线左侧——过冷液体区，该区域内的制冷剂温度低于相同压力下的饱和温度，处于液态状态； Kb 线右侧——过热蒸气区，该区域内的蒸气温度高于相同压力下的饱和温度，处于过热蒸气状态； Ka 线和 Kb 线之间——湿蒸气区，即气液共存区(气液两相区)。在该区域中，等压线和等温线重合，压力与温度一一对应。

在制冷循环中，制冷剂的蒸发过程与冷凝过程主要在湿蒸气区进行，压缩过程则是在过热蒸气区内进行。

3. 六组等参数线

(1) 等压线(p)：图 1-4 中与横坐标轴相平行的水平细实线均是等压线，同一水平线的压力均相等。

(2) 等焓线(h)：图 1-4 中与横坐标轴垂直的细实线为等焓线，凡处在同一条等焓线上的工质，不论其状态如何焓值均相同。

(3) 等温线(t)：图 1-4 中用折线表示的为等温线。等温线在不同的区域内变化形状不同：在过冷液体区等温线几乎与横坐标轴垂直；在湿蒸气区是与横坐标轴平行的水平线；在过热蒸气区是向右下方急剧弯曲的倾斜线。

(4) 等熵线(s)：图 1-4 中自左向右上方弯曲的点画线为等熵线。制冷剂的理论压缩过程沿等熵线进行，因此过热蒸气区的等熵线用得较多。

(5) 等比容线(v)：图 1-4 中自左向右稍向上弯曲的虚线为等比容线。与等熵线比较，

等比容线要平坦些。制冷循环中常用等比容线查取制冷压缩机吸气点的比容值。

(6) 等干度线(x): 在饱和液体线与干饱和蒸气线之间绘有等干度线。从临界点 K 出发, 把湿蒸气区各相同的干度点连接而成的线为等干度线。它只存在于湿蒸气区。饱和制冷剂液体的干度 $x=0$, 湿蒸气的干度 $0 < x < 1$, 饱和蒸气的干度 $x=1$, 也称干饱和蒸气。

上述六个状态参数(p, t, v, x, h, s)中, 只要知道其中任意两个状态参数值, 就可确定制冷剂的热力状态, 并在 $\lg p-h$ 图上确定其状态点, 查取该点的其余四个状态参数。

二、温熵图($T-S$ 图)

温熵图也是制冷工程中比较常见的图, 如图 1-5、图 1-6 所示。它可以同 $\lg p-h$ 图一一对应起来。

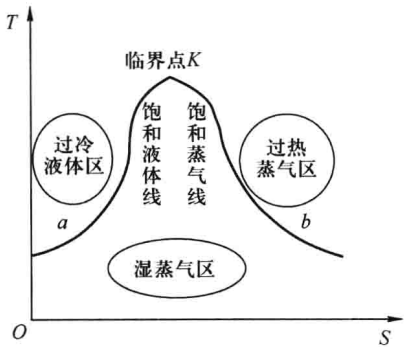


图 1-5 温熵图

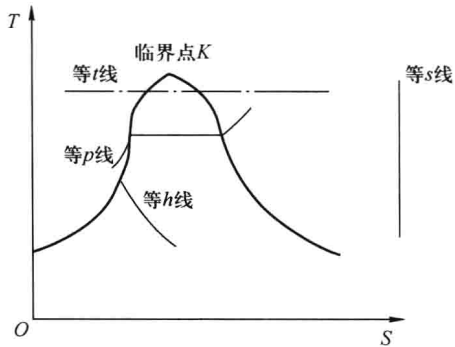


图 1-6 温熵图

$T-s$ 图的组成如下:

1. 临界点 K 和饱和曲线

临界点 K 为两根粗实线的交点。 K 点左边的粗实线 Ka 为饱和液体线, K 点右边粗实线 Kb 为饱和蒸气线。

2. 三个状态区

Ka 线左侧——过冷液体区, 该区域内的制冷剂处于液体状态;

Kb 线右侧——过热蒸气区, 该区域内制冷剂处于过热蒸气状态;

Ka 线和 Kb 线之间——湿蒸气区, 即气液共存区。在该区域中, 等压线和等温线正好重合, 压力和温度一一对应。

3. 常用的四组等参数线

(1) 等压线(p): 图 1-6 中用细实线表示, 等压线在不同的区域变化形状不同。在过冷液体区, 等压线略偏移饱和液体线, 在湿蒸气区, 等压线与对应的等温线重合, 在过热蒸气区, 等压线是向右上方急剧弯曲的倾斜线。

(2) 等焓线(h): 在湿蒸气区, 等焓线近似与饱和气体线平行。在制冷循环中, 通常把节流过程看作等焓过程。

(3) 等温线(t): 图 1-6 中用点画线表示的与横坐标轴平行的线为等温线。

(4) 等熵线(s): 图 1-6 中与纵坐标轴相平行的线为等熵线。

在 $T-s$ 图中, 还可以表示其它参数, 但是常用的一般是以上四个。

第三节 制冷循环的热力学特性分析

在热力学里，循环可分为正向循环和逆向循环两种。把热量转化成机械功的循环是正向循环，如动力循环。所有的热力发动机都是按正向循环工作的。在温-熵图或压-焓图上，正向循环的各个过程都是按顺时针方向依次变化的。

逆向循环是一种消耗功的循环。所有的制冷机和热泵都是按逆向循环工作的。在温-熵图或压-焓图上，逆向循环的各个过程都是按逆时针方向进行的。

循环还可以分为可逆循环和不可逆循环两种。在构成循环的各个过程中，只要包含不可逆过程，则这个循环就是不可逆循环。在制冷循环中，各种形式的不可逆过程可分成两类：内部不可逆和外部不可逆。制冷剂在其流动或状态变化过程中因摩擦、扰动及内部不平衡而引起的损失，属于内部不可逆；蒸发器、冷凝器及其它换热器中有温差时的传热损失，属于外部不可逆。

研究逆向可逆循环的目的是要寻找热力学上最完善的制冷循环，作为评价实际循环效率高低的标准。

一、热源温度不变的逆向可逆循环——逆卡诺循环

在热力学中，逆卡诺循环是工作在一个恒温热源和一个恒温冷源之间的理想逆向循环。逆卡诺循环与卡诺循环路线相同，但沿相反方向进行，由两个等熵过程和两个等温过程组成。

图 1-7 中逆卡诺循环中制冷工质沿绝热线 $a-d$ 定熵膨胀，温度从 T_1 降低至 T_2 ，沿等温线 $d-c$ 膨胀，在 T_2 温度下，从低温冷源吸收热量 Q_2 ；工质再从状态 c 被绝热压缩至状态 b ，温度从 T_2 升高至 T_1 ；最后沿等温线 $b-a$ 压缩，在 T_1 温度下向高温热源（环境介质）放出热量 Q_1 。整个循环过程中，工质从低温热源吸取热量 Q_2 ，消耗循环净功 W ，向高温热源（环境介质）放出热量 Q_1 。根据热力学第一定律，有

$$Q_1 = Q_2 + W \quad (1-3)$$

在热力学中，用制冷系数来定义制冷循环的经济性。所谓制冷系数，它表示完成制冷循环时，从被冷却系统中吸收的热量 Q_2 与所消耗功量 W 的比值，即：

$$\varepsilon = Q_2 / W \quad (1-4)$$

逆卡诺循环的制冷系数 ε_c 可从图 1-7 推得：

$$Q_2 = T_2 (s_c - s_d) \quad (1-5)$$

$$Q_1 = T_1 (s_b - s_a) \quad (1-6)$$

由式(1-1)得

$$W = Q_1 - Q_2 = T_1 (s_b - s_a) - T_2 (s_c - s_d) \quad (1-7)$$

由于

$$s_c = s_b, \quad s_d = s_a$$

所以

$$W = (T_1 - T_2) (s_c - s_d)$$

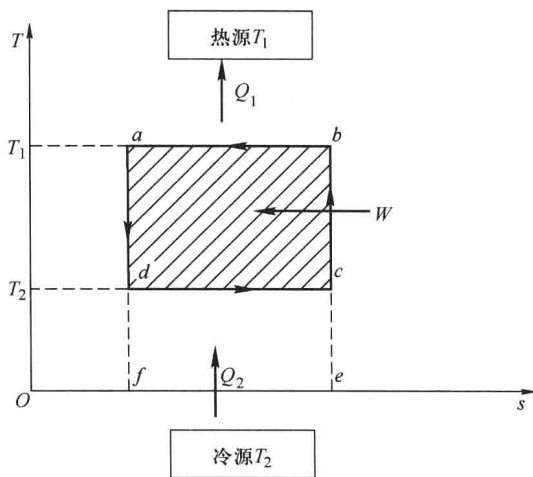


图 1-7 逆卡诺循环的 $T-s$ 图

则：

$$\begin{aligned}\varepsilon_e &= Q_2/W = [T_2(s_e - s_d)] / [(T_1 - T_2)(s_e - s_d)] \\ &= T_2 / (T_1 - T_2)\end{aligned}\quad (1-8)$$

热力学第二定律表明：由两个等温过程与两个绝热过程所组成的逆卡诺循环最经济，其制冷系数也最大，任何实际制冷循环的制冷系数都小于逆卡诺循环的制冷系数。因为逆卡诺循环没有任何不可逆损失，所以它是具有恒温热源的理想制冷循环。

然而任何实际过程都不可能是无传热温差或无任何损失的机械运动，实际的热交换过程总是在有温差的情况下进行的，否则理论上要求换热设备(蒸发器或冷凝器)具有无限大的传热面积，这当然是不可能的。因此由于热交换时存在温差，在吸热过程中，工质的温度就会低于低温热源的温度 T_2 ；而在放热过程中，工质的温度应高于高温热源的温度 T_1 ，从而使实际循环的制冷系数下降。

逆卡诺循环从理论上指出了提高制冷装置经济性的重要方向，还可以用作评价实际制冷循环完善程度的标准。

二、热力完善度

实际制冷循环中，制冷工质在流动或状态变化过程中，因摩擦、扰动及内部不平衡等因素会产生一定的损失，在换热器中，因传热温差的存在又会有一定的传热损失。因此，实际制冷循环是一个不可逆循环，其不可逆程度可用热力完善度 β 来衡量。

通常将实际制冷循环的制冷系数 ε 与工作于相同温度间的可逆循环的制冷系数 ε_e 的比值，称为该不可逆循环的热力完善度，用 β 表示，即

$$\beta = \varepsilon / \varepsilon_e \quad (1-9)$$

热力完善度用来表示实际制冷循环接近逆卡诺循环的程度。它的值越接近 1，说明实际循环越接近可逆循环，不可逆损失越小，经济性越好。

热力完善度与制冷系数的意义不同。 ε 仅从热力学第一定律的数量角度反映循环的经济性，而 β 是同时考虑了能量转换的数量关系和实际循环中不可逆程度的影响。从数值上看， ε 可以小于 1、等于 1 或大于 1， β 则始终小于 1，因为理想的可逆循环实际上是不可能达到的。当比较两个制冷装置循环的经济性时，如果两者的工作温度 T_1 、 T_2 相同，采用 ε 与采用 β 进行比较是等价的；如果两者的 T_1 、 T_2 不相同，只有对它们的热力完善度加以比较才能够如实反映出制冷装置循环的经济性优劣。因此，热力完善度是制冷循环的一个技术经济指标。



思考题与习题

1. 热力学第一、二定律的实质是什么？
2. 画出制冷剂压焓图中各等值线的走向。
3. 制冷系数的大小与哪些因素有关？
4. 什么是热力完善度？它和制冷系数有什么不同？
5. 什么是理想制冷循环？

第二章 制冷剂与载冷剂

制冷剂是制冷循环中的工作流体，制冷剂的性质直接影响到制冷机的种类、构造、尺寸和运行特性，同时也会影响制冷循环的形式、设备结构及经济技术性能，因此为制冷系统选配合适的制冷剂是非常重要的。载冷剂和蓄冷剂是间接制冷系统中传递能量的物质。本章主要介绍制冷剂的分类与命名，制冷剂的选用要求及常见制冷剂的性质，载冷剂和蓄冷剂的使用要求及常见载冷剂、蓄冷剂的性质和应用。

第一节 制冷剂概述

在制冷循环中，制冷剂通过自身热力状态的变化在被冷却对象和环境介质之间传递热量，最终把热量从低温的被冷却对象传递给环境介质，从而达到制冷的目的。

一、制冷剂的发展

最早使用的制冷剂是乙醚。它易燃、易爆，标准蒸发温度为 $34.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。用乙醚制取低温时，蒸发压力低于大气压，因此，一旦空气渗入系统，就有引起爆炸的危险。后来，查尔斯·泰勒采用二甲基乙醚作制冷剂，其沸点为 $-23.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，蒸发压力也比乙醚高得多。

1866 年，威德豪森提出使用 CO_2 作制冷剂。

1870 年，卡特·林德对使用 NH_3 作制冷剂作出了贡献，从此大型制冷机中广泛采用 NH_3 为制冷剂。

1874 年，拉乌尔·皮克特采用 SO_2 作制冷剂。 SO_2 和 CO_2 在历史上曾经是比较重要的制冷剂。 SO_2 沸点为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，毒性大，它作为重要的制冷剂曾有 60 年之久的历史，后逐渐被淘汰。 CO_2 的特点是在使用温度范围内压力特别高，例如常温下冷凝压力高达 8 MPa ，致使机器极为笨重，但 CO_2 无毒，使用安全，所以曾在船用冷藏装置中作制冷剂，此历史也延续了 50 年之久，直到 1955 年才被氟利昂制冷剂所取代，近年来，由于它对大气臭氧层无破坏作用，同时又具有良好的传热性能，因而重新引起人们的广泛研究并在一定场合得到了应用。

卤代烃也称氟利昂 (Freon, 美国杜邦公司过去曾长期使用的商标名称)，是链状饱和碳氢化合物的氟、氯、溴衍生物的总称。在 18 世纪后期，人们就已经知道了这类化合物的化学组成，但当作制冷剂使用是汤姆斯·米杰里于 1929—1930 年间首先提出来的。氟利昂制冷剂的种类很多，它们之间的热力性质有很大区别，但在物理、化学性质上有许多共同的优点，所以，得到迅速推广，成为制冷业发展的重要里程碑之一。

1974 年，美国加利福尼亚大学的莫利纳和罗兰教授首先撰文指出，卤代烃中的氯原子会破坏大气臭氧层。根据莫利纳和罗兰的理论，在卤代烃制冷剂中，全卤代烃 (即分子中只有氯、氟、碳原子，简称 CFCs) 对大气臭氧层的破坏性最大，这就是著名的 CFCs 问题。为此，瑞

典皇家科学院将 1995 年的诺贝尔化学奖授予这两位教授，以表彰他们在大气化学特别是臭氧的形成和分解研究方面做出的杰出贡献。

二、制冷剂的分类与命名

目前常用的制冷剂按组成划分，有单一制冷剂和混合制冷剂。按化学成分划分，有无机化合物、氟利昂和碳氢化合物等。

国家标准 GB/T 7778—2001《制冷剂编号方法和安全性分类》规定：对于技术性应用，用“Refrigerant”（制冷剂）的首写字母“R”作为制冷剂的代号，在“R”后用规定的编号（数字及字母）来表示制冷剂的种类和化学构成，例如 R12、R134a 等。对于非技术性应用，在制冷剂编号前加 C、H、F、B 说明含有的碳、氢、氟、溴等元素，例如 CFC - 12、HCFC - 22、BCFC - 12B1、HFC - 134a、CFC/HFC - 500 等。

（一）单一制冷剂

1. 无机化合物类制冷剂

无机化合物制冷剂有水、氨、二氧化碳、空气等。其简写符号为 R7XX，XX 是该无机化合物的相对分子质量（取整数部分）。若相对分子质量的整数部分相同，则在相对分子质量后加 a、b、c、…以示区别（表 2 - 1）。

表 2 - 1 部分无机化合物制冷剂的简写符号

制 冷 剂	相对分子质量 整数部分	制冷剂代号	制 冷 剂	相对分子质量 整数部分	制冷剂代号
NH ₃	17	R717	空气	29	R729
H ₂ O	18	R718	CO ₂	44	R744
SO ₂	64	R764	N ₂ O	44	R744a

2. 氟利昂类制冷剂

氟利昂是饱和碳氢化合物氟、氯、溴衍生物的总称。将饱和碳氢化合物（主要是甲烷和乙烷）中的氢元素全部或部分地用氟、氯、溴取代，即形成氟利昂类制冷剂。

氟利昂的分子通式为 C_mH_nF_xCl_yBr_z。其中 m、n、x、y、z 分别表示分子中 C、H、F、Cl、Br 原子的数目， $n + x + y + z = 2m + 2$ 。

氟利昂的简写符号为 R_{(m-1)(n+1)(x)}B_(z)。当首位数字 m - 1 为零时，省略不写；当 z 为零时，与字母 B 一起省略。化合物的同素异构体，在符号后加 a、b、c、…以示区别（表 2 - 2）。

表 2 - 2 部分氟利昂制冷剂的简写符号

制冷剂名称	分 子 式	m, n, x, z 值	制冷剂代号
二氟二氯甲烷	CF ₂ Cl ₂	m = 1, n = 0, x = 2, z = 0	R12
二氟一氯甲烷	CHF ₂ Cl	m = 1, n = 1, x = 2, z = 0	R22
四氟乙烷	C ₂ H ₂ F ₄	m = 2, n = 2, x = 4, z = 0	R134
四氟乙烷	CH ₂ FCF ₃	m = 2, n = 2, x = 4, z = 0	R134a

续表

制冷剂名称	分子式	m, n, x, z 值	制冷剂代号
三氟一氯甲烷	CF_3Cl	$m=1, n=0, x=3, z=0$	R13
四氟化碳	CF_4	$m=1, n=0, x=4, z=0$	R14
三氟一溴甲烷	CF_3Br	$m=1, n=0, x=3, y=0, z=1$	R13B1

3. 碳氢化合物类制冷剂

碳氢化合物类制冷剂主要有甲烷、丙烷、异丁烷、丙烯等。其分子通式为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$ ，是完全由 C、H 两种元素组成的天然物质。甲烷、乙烷、丙烷的命名原则与氟利昂相同。如甲烷 CH_4 ，简写为 R50。乙烷 CH_3CH_3 ，简写为 R170。丙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，简写为 R290。而丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 则写成 R600。异丁烷 $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ 为 R600a。对于乙烯、丙烯则是在 R 后先写一个“1”，其余数字与氟利昂代号规则相同。如乙烯 C_2H_4 简写为 R1150，丙烯 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 简写为 R1270。

(二) 混合制冷剂

混合制冷剂是由两种或两种以上的纯质制冷剂按一定比例混合而成的。按照混合制冷剂定压下相变时的热力学特征，可分为共沸混合制冷剂和非共沸混合制冷剂两种。

1. 共沸混合制冷剂

共沸混合制冷剂与纯质制冷剂一样呈现单一工质的特性，具有几乎不变的饱和蒸发温度和相同的气、液相成分，即相变时有一个固定的沸点。

共沸混合制冷剂的简写符号为 R5XX，XX 按该制冷剂命名的先后顺序编写，从 00 开始。例如 R500、R501、R502、…(表 2-3)。

表 2-3 部分共沸混合制冷剂的简写符号

制冷剂组分	制冷剂代号	制冷剂组分	制冷剂代号
R12/R152a	R500	R23/R13	R503
R22/R12	R501	R32/R115	R504
R22/R115	R502	R12/R31	R505

2. 非共沸混合制冷剂

非共沸混合制冷剂没有共沸点，在定压下相变时，气相和液相的成分不同，相变温度也不断变化。

非共沸混合制冷剂的简写符号为 R4XX，XX 按该制冷剂命名的先后顺序编写，从 00 开始。如 R401、R402 等。若构成该非共沸制冷剂的纯物质种类相同而成分不同时，则在代号最后加上大写英文字母以示区别。如 R407A、R407B、R407C 等(表 2-4)。

表 2-4 部分非共沸和近共沸制冷剂的简写符号

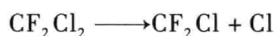
制冷剂组分	质量比例	制冷剂代号	制冷剂组分	质量比例	制冷剂代号
R22/R124/R152a	53/34/13	R401A	R22/R124/R152a	33/52/15	R401C
R32/R125/R134a	20/40/40	R407A	R32/R125/R134a	10/70/20	R407B
R32/R125/R134a	23/25/52	R407C	R32/R125	50/50	R410A
R22/R115	48.8/51.2	R502	R12/R152a	73.8/26.2	R500

三、制冷剂对环境的影响及环保化替代

(一) 制冷剂对环境的影响

1. 臭氧层消耗及臭氧破坏指数 ODP

离地球表面约 25 km 处存在着一个臭氧层。臭氧(O_3)的作用在于其能吸收太阳辐射中波长在 300 nm 以下的紫外线,使地球生物免遭过量紫外线的辐射。从 20 世纪 70 年代开始,人们发现大气臭氧层总量有明显的下降趋势,并且得出包括 CFC(氟氯化碳)制冷剂在内的许多含氯物质可以与臭氧发生反应,引起臭氧层的消耗。例如 R12 与臭氧的反应方程式:



臭氧破坏指数 ODP(Ozone Depletion Potential)用来表示物质分子分解臭氧的能力。以 R11(CFC11)为基准,其 ODP 值为 1。其它制冷剂与 R11 相比得到其 ODP 值。制冷剂的 ODP 值越大,其破坏臭氧层的能力越强。

因此,为了方便地判别出氟利昂对大气臭氧层的破坏能力,对制冷剂又有了一种新的命名方式。根据氟利昂分子中含氯、氟、氢的情况,将它们为三类:

(1) 卤代烃类,符号表示为 CFCs 类:它是原碳氢化合物中的 H 原子被氯、氟原子完全置换出去后的氯氟衍生物,分子中仅含碳、氟、氯原子。如三氟三氯乙烷 R113($CF_2ClCFCl_2$)、二氟二氯甲烷 R12(CF_2Cl_2)。

它们是对大气臭氧层的破坏能力最强的氯氟烃类制冷剂,已经被列为首批限制和禁止生产的工质。

(2) 氟烃类,符号表示为 HCFCs 类:它是分子中含氢、碳、氟、氯原子的不完全卤代烃,也称为含氢氯氟烃。分子中原有的 H 原子仅被氯、氟原子部分地置换出去。如二氟一氯甲烷 R22(CHF_2Cl),一氟二氯甲烷 R21($CHClF_2$)。

它们对大气臭氧层的破坏能力仅比 CFCs 类物质小,所以也被列为第二批限制和禁止生产的工质。

(3) 氢氟烃类,符号表示为 HFCs 类:它是分子中含氢、氟、碳原子的无氯卤代烃,也称含氢氟烃。分子中不含氯原子,原有的 H 原子被氟原子部分地置换出去。如四氟乙烷 R134a($C_2H_2F_4$)、二氟乙烷 R152a(CH_3CHF_2)、三氟甲烷 R23(CHF_3)。

它们对大气臭氧层的破坏能力为零。但它们中的一些物质能够对环境产生温室效应,最终