

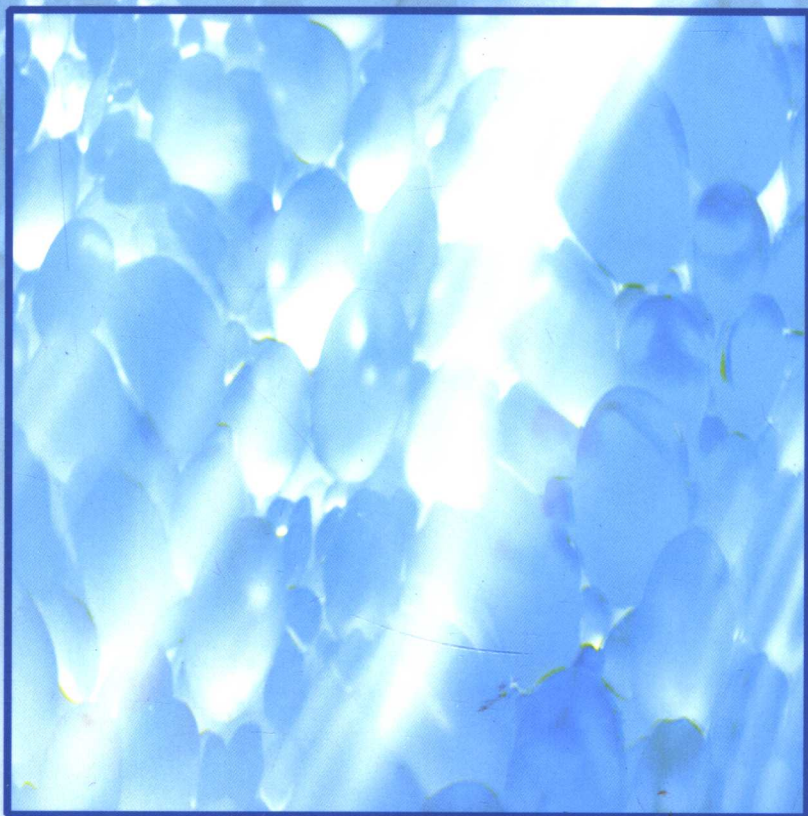
中原工学院学术专著出版基金资助

绿色替代制冷剂

制冷性质的计算及应用

高洪亮 著

LUSE TIDAI ZHILENGJI



ZHILENG XINGZHI DE JISUAN JI YINGYONG



黄河水利出版社

中原工学院学术专著出版基金资助

绿色替代制冷剂制冷性质的计算及应用

高洪亮 著

黄河水利出版社

内 容 提 要

本书以绿色环保制冷剂作为主要研究对象,以商品化的、环保的天然和人工合成工质为选择目标,研究了制冷剂的替代问题。主要研究内容如下:对大气臭氧层衰减和温室效应所涉及的背景问题进行了广泛的调研分析,分析了大气臭氧层损耗和气候变化之间的关系,以及温室气体与臭氧损耗之间的关系;对利用制冷剂进行节能的机理进行了全面分析,通过查阅文献和理论分析,对现行的制冷剂的循环性能进行了较全面的评价,同时对制冷剂的节能性能也在理论上加以比较分析,为选择和使用节能型的制冷剂提供了依据;对制冷剂的各种制冷性能的理论计算进行了详细的讨论,并以 RKS2 方程为例对新型绿色环保制冷剂进行了性能计算。本书可作为冰箱、空调行业设计及科研人员进行有关设计的参考书,也可作为制冷空调工程、热能动力工程、环境科学与工程等专业学生的课外参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

绿色替代制冷剂制冷性质的计算及应用/高洪亮著.
郑州:黄河水利出版社,2005.8
ISBN 7-80621-945-5

I.绿… II.高… III.制冷剂-无污染技术-研究 IV.TB64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 084374 号

出版社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市金水路 11 号 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371-66026940 传真:0371-66022620

E-mail:yrpc@public.zz.ha.cn

承印单位:黄河水利委员会印刷厂

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:9

字数:205 千字

印数:1-1 000

版次:2005 年 8 月第 1 版

印次:2005 年 8 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7-80621-945-5/TB·11

定价:18.00 元

前 言

我国对氟利昂替代技术的研究十分重视。早在 1997 年 11 月 18 日,国家计划委员会就发布了《“九五”国家重点技术开发指南》166 项重大关键技术,其中轻工行业 7 项,家用电器用 CFCs 替代技术也名列其中。这充分说明了国家对 CFCs 替代技术的重视。截至目前,无论是国内还是国外,绿色制冷剂替代方案都还在进一步研究和开发中,还没有哪一套方案可以被认为是终结方案。目前,我国主要研究的是氟利昂中对臭氧层破坏能力小、温室效应低的化合物,而对非氟利昂制冷剂的研究则是一个新的领域,还有待于广泛地进行理论上和试验上的探讨。

本书探讨了利用制冷剂进行节能的机理,并得出结论:由于混合物制冷剂能够实现非等温相变,因而可以减少热交换过程中的不可逆损失,提高能量利用率,达到节能的目的。对制冷剂的性能进行评价,首先要讨论工质气液相平衡的计算方法。传统的方法多是采用活度系数法或活度系数与逸度系数相结合的方法,这两种方法不仅需要较多的精确试验数据,而且还要选择液相逸度的标准态,因而十分烦琐,难以计算。本书选用近年来发展起来的状态方程法来计算,就克服了这些缺点,这种方法所需试验数据少,计算简单方便,精确度也较高。用 EOS 法计算气液相平衡,重要的是要选择一个合适的状态方程,作者查阅了大量文献,并经过编制程序上机计算发现,RKS2 方程具有较高的精度,因而选用 RKS2 方程作为基本方程,取得了较好的计算效果。以 RKS2 方程为基本方程,根据热力基本计算公式推导出了计算工质热物理性质的基本公式,分析了制冷循环的基本原理。把国际上最先进的能量分析法——焓分析法尝试性地应用于制冷系统,并探讨了减少焓损失的途径,这对找出制冷装置的薄弱环节从而对其进行改进有重大的指导意义。制冷剂的选择与配对方法是选择制冷剂的重要环节,本书根据理想溶液和非理想溶液的理论,以及对制冷剂性质的要求,设计了制冷剂混合物的选择标准,使选择制冷剂的方法上升到理论的高度。根据本书所做的理论工作,作者编制了工质气液相平衡的计算程序、工质热物理性质的计算程序和制冷循环模拟计算的程序。在碳氢化合物中筛选出了环丙烷/2-甲基丙烯、环丙烷/1-丁烯两种替代体系,计算了环丙烷/异丁烷在制冷循环中的理论性能,并与现用的氟利昂 R12 进行了比较,环丙烷/2-甲基丙烯在 0.45/0.55 配比时比 R12 节能 8.7%;环丙烷/1-丁烯在 0.45/0.55 配比时比 R12 节能 5.4%。这两种混合物都可用于实际制冷机中,不但可以节能,而且由于它们的臭氧层破坏能力和温室效应均为零,因而对保护环境也有重大意义。

本书是作者对硕士学位毕业论文的进一步总结和充实,大部分内容是作者攻读硕士学位期间的科研成果。本书的研究成果,不改变制冷剂所用的制冷系统的原有装置,就可直接用于实际制冷机中,具有良好的经济效益和社会效益。

由于本人的水平和经验有限,书中难免存在疏漏和不足之处,恳请读者批评指正。

作 者

2005年6月

目 录

前 言

第 1 章 绪 论	(1)
1.1 全球生产和使用氟利昂的历史和现状	(1)
1.2 氟利昂的使用与臭氧层衰减	(3)
1.3 保护臭氧层的对策	(8)
1.4 氟利昂的使用与温室效应的关系.....	(10)
1.5 全球气候变化与臭氧层破坏之间的关系.....	(12)
1.6 我国制冷空调业的发展现状.....	(13)
1.7 氟利昂的淘汰与替代.....	(15)
1.8 CFCs 替代制冷剂的发展方向	(21)
第 2 章 利用制冷剂节能的机理分析	(25)
2.1 压缩式制冷系统的工作原理.....	(25)
2.2 压缩式制冷系统的节能原理分析.....	(26)
2.3 共沸混合制冷剂节能的机理分析.....	(28)
2.4 非共沸混合制冷剂节能的机理分析.....	(30)
2.5 新型绿色替代工质的能耗分析.....	(33)
第 3 章 新型替代制冷剂制冷性质的理论计算	(40)
3.1 概 述.....	(40)
3.2 状态方程法计算制冷剂的热物性参数.....	(40)
3.3 热力学基本计算公式的推导.....	(46)
3.4 气液相平衡的计算.....	(52)
3.5 制冷剂制冷性能的计算.....	(58)
第 4 章 新型替代制冷剂的选用与混合的理论分析	(62)
4.1 制冷剂的选择与评价标准.....	(62)
4.2 单一制冷剂的筛选与分析.....	(67)
4.3 混合制冷剂的选择与配对理论分析.....	(80)
4.4 共沸混合制冷剂的性能分析.....	(82)
4.5 非共沸混合制冷剂的性能分析.....	(83)
4.6 混合工质应用中存在的问题分析.....	(85)
第 5 章 制冷系统的焓分析	(87)
5.1 焓分析方法概述.....	(87)
5.2 稳定流动的焓平衡方程.....	(88)
5.3 压缩式制冷系统的焓分析.....	(90)

5.4	压缩式制冷系统的焓效率.....	(93)
5.5	减少焓损失的基本途径.....	(94)
第6章	新型替代制冷剂用于制冷系统的模拟计算	(96)
6.1	气液相平衡计算程序的编制.....	(96)
6.2	饱和线上各点参数计算程序的编制.....	(98)
6.3	压缩机出口状态参数计算程序的编制	(100)
6.4	制冷剂在制冷系统中的模拟计算示例	(101)
附录 A	制冷剂热物理性质计算程序	(112)
附录 B	纯气体和液体的压缩因子	(121)
参考文献	(133)

第1章 绪论

在经济快速发展的同时,环境污染和生态破坏也越来越严重地影响到人类的生存,它们已经成为制约经济发展和影响社会稳定的重要因素。特别是从20世纪中叶开始,随着科学技术的飞跃进步和世界经济的迅速发展,世界各国在取得巨大经济成果的同时,也日益暴露出环境危机和自然资源危机。目前全球面临如下几大环境问题:温室气体引起的温室效应问题;臭氧层衰减问题;酸雨问题;土地荒漠化问题;热带雨林锐减问题;生物多样性的破坏问题;有害废弃物的越境转移问题和海洋污染问题。资源危机主要表现为能源问题、土地资源问题、水资源问题及其他资源问题。

为了人类的生存和发展,保护环境和合理开发利用自然资源成为21世纪科学技术发展的中心议题。由于一些使用中的氟氯烃(国际通称CFC与HCFC,国内俗称氟利昂)制冷剂对大气臭氧层的消耗和产生的温室效应,对环境有严重的破坏作用,该类制冷剂正在被逐步淘汰,所以与人们日常生活密切相关的制冷和空调行业的发展受到严重影响。

1.1 全球生产和使用氟利昂的历史和现状

现代制冷技术起源于18世纪中叶,以1755年英国人William Cullen和他的学生Joseph Black利用液体乙醚在真空下蒸发制得人工冰为标志。在此以后的200多年时间里,制冷技术得到了快速的发展。尤其是,自1930年化学家用氯原子和氟原子取代饱和烃中的氢原子而制造出氟利昂(CFC)制冷剂以来,由于它们优良的热物理性质而被广泛用于制冷与空调装置,促进了制冷空调技术的全面发展与应用。此外,它们还大量用做气凝胶、溶剂和制造隔热材料的原料。起初,人们认为这类物质对人类及其生活环境是无害的,但是,1974年,美国加利福尼亚大学欧文分校的莫莱耐(Molina)和罗兰(Rowland)两位教授发现,某些含氯的化合物对大气臭氧层有很强的破坏作用。经过长期的观察,这种破坏作用越来越明显地得到证实,而且它们还有很大的温室效应,引起大气温度的升高。一些使用中的CFCs与HCFCs制冷剂正在被逐步淘汰,所以与人们日常生活密切相关的制冷空调行业正面临着严峻的挑战,寻找替代物,尤其是绿色替代物已经引起国际社会的普遍关注。寻求对环境破坏尽量小的替代工质是暂行的措施,安全使用自然物质(如水、碳氢化合物、二氧化碳、氨等)作为绿色替代制冷工质,已成为制冷技术发展的必然趋势。

CFCs是一类含氯、氟、碳的化合物总称,如通常所说的R11、R12及含溴的哈龙(Halon)灭火剂等。CFCs工业化生产始于20世纪30年代,美国科学家Midgley和Henne在1930年声称发现了R12可作为家用冰箱的制冷剂,它具有无毒、不燃烧的特性。此后,由于CFCs是具有好的化学稳定性、不燃性、无腐蚀性、毒性低、热力学性能和电学性能优良的一类化合物,广泛地用做制冷剂、泡沫塑料的发泡剂、电子元件的清洗剂、气溶胶喷射剂和灭火剂,形成独特的CFCs工业,并对其他工业部门产生了广泛和巨大的影响。

由于 CFCs 的优越性能及广泛的应用,1986 年世界的 CFCs 生产量达 114 万 t,其中美国约占 30%。大量的 CFCs 用于汽车工业、制冷机、电子电气、精密机械、塑料加工和日化等多种工业部门,与经济发展及人们的生活有着密切的联系。随着近代工业的发展和人们生活水平的提高,对 CFCs 的需求量也日益增加。如 1985 年美国人均年消费 CFCs 量是 122kg,居世界第一位。日本人均年消费量为 0.91kg,位居第二。我国 1985 年产 CFCs 约 2 万 t,人均年消费量低于关于消耗臭氧层物质的《蒙特利尔议定书》(简称《议定书》)规定的发展中国家 1997 年人均年消费量 3kg 的限额。目前,使用的 CFCs 主要是 R11、R12、R113 及哈龙-1211 和哈龙-1301 等品种,其消耗臭氧潜能值均相当高。由于它们在大气中的寿命大多在 100 年以上,因此 CFCs 在大气中的积存量是相当惊人的。有人估计,到目前为止,散失在大气中的 CFCs 已多达 2 000 万 t,其中在 20 世纪 80 年代以前 R11、R12 以每年平均浓度 4%~5% 的速度递增,而 R113 则以 10%~20% 的速度增加。

早在 20 世纪 20 年代,制冷机和空调器使用的制冷剂主要是氨、二硫化碳和乙烯,因曾多次发生事故,便有了寻找无毒、不燃的惰性制冷剂的强烈要求。通过化学家们的努力,终于找到了含氟的有机化合物。1931 年开始进行 CFC-12(二氯二氟甲烷)的商业化生产,随后又开始进行 CFC-11(三氯一氟甲烷)的商业化生产。以后,又陆续开发了沸点范围在 $-41\sim+48^{\circ}\text{C}$ 的 5 种氟氯烃,满足了制冷空调对制冷剂的需要。20 世纪 50 年代后,前苏联、日本、东欧、西欧各国都开始了 CFC-11 和 CFC-12 的商业化生产,它的应用也由制冷剂扩展到发泡剂和气雾剂的推进剂。世界范围内氟氯烃的产量与日俱增,1974 年,全球 CFC-11 的产量达 37 万 t,CFC-12 的产量达 44.3 万 t。我国在 1956 年开始试制和小批量生产氟氯烃,70 年代仅数千吨的生产能力,进入 80 年代,由于经济的发展促进了消费,氟氯烃的生产才达到万吨以上。哈龙灭火剂是一种卤代烷烃类化合物,这类化合物具有特殊的灭火效果,不导电、低毒性、无残留。由于这类化合物具有这些独特的综合性质,所以在许多场合下被选为灭火剂。哈龙灭火剂的第一个产品是四氯化碳(哈龙-104),以后哈龙灭火剂又经过进一步发展,经过世界各国的消防试验和研究中心对各种哈龙产品的特性和毒性的试验和研究,确定哈龙-1301 和哈龙-1211 为较理想的灭火剂,这两种灭火剂的应用日趋广泛。60 年代和 70 年代是哈龙-1211 和哈龙-1301 灭火剂应用的大发展时期。在计算机房、文史博物馆、舰船、飞机等重要场合,都有了较广泛的应用。我国在 1964 年成功试制哈龙-1211 灭火剂后即逐步推广应用。70 年代初又试制了哈龙-1301 灭火剂,但直至 1981 年以后才开始较大批量生产。70 年代初,研究大气的科研人员发现臭氧层有不断耗减趋势,由此引起当时各国有关科学家和政府首脑的极大关注。在探究其发生原因时,氟氯烃以及哈龙等被世界上越来越多的科学家认定是破坏臭氧层的祸首之一,并称之为“消耗臭氧层物质”(国际简称 ODS)。面对此情形,在国际社会的共同努力下,1985 年《保护臭氧层维也纳公约》(简称《公约》)签署;为使《公约》进一步落实,1987 年又制定了关于消耗臭氧层物质的《蒙特利尔议定书》(简称《议定书》),对破坏臭氧层的化学物质提出了削减使用的时间限制,以后又对其进行了三次修正。根据淘汰时间表,按《议定书》第 2 条行事的缔约国(主要为经济发达国家)须在 1994 年 1 月 1 日停止生产和使用哈龙(少量必要场所除外),1996 年 1 月 1 日停止生产和使用氟氯烃(少量必要场所除外)。《议定书》签署后,全球消耗臭氧层物质的使用量有了大幅

下降,到1993年底,根据缔约国上报数据的统计,使用哈龙、氟氯烃的总量比1986年(基准年)下降了58%。到1997年,除经济转轨国家外,其他国家已经停止了哈龙和氟氯烃的生产和使用(少量必要场所除外)。全球生产消耗臭氧层物质的情况见表1-1和表1-2。

表1-1 全球氟氯烃、哈龙历年 ODP 情况

(单位:t)

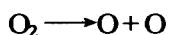
年份	CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-114	CFC-115	哈龙
1931		544				
1934	45	680				
1949	4 491	26 127				
1959	35 562	87 589				
1974	369 724	442 798				
1986	350 148	398 363	157 291	19 101	7 091	197 458
1993	147 131	214 664	38 430	4 576	6 847	71 189
1996	22 123	48 856	4 806	713	1 211	45 896
1997	18 577	32 900	2 406	1 196	502	

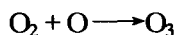
表1-2 主要消耗臭氧层物质

分子式	物质代号	中文名称
CFCl_3	CFC-11	三氟一氟甲烷
CF_2Cl_2	CFC-12	二氟二氟甲烷
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	CFC-113	三氟三氟乙烷
$\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$	CFC-114	二氟四氟乙烷
$\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$	CFC-115	一氟五氟乙烷
CF_3Cl	CFC-13	一氟三氟甲烷
CF_2ClBr	Halon-1211	二氟一氟一溴甲烷
CF_3Br	Halon-1301	三氟一溴甲烷

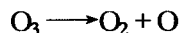
1.2 氟利昂的使用与臭氧层衰减

在距离地球表面10~50km的大气中有一层臭氧,包括平流层臭氧和对流层臭氧两个部分,其中平流层臭氧浓度高达百万分之十,约占垂直大气中总臭氧量的80%以上,占这一高度空气总量的十万分之一。它是由于氧分子吸收了波长小于242nm的太阳紫外线而形成的,能够挡住太阳辐射出的对生物有害的波长为280~315nm的大部分紫外线,从而使得地球上万物繁衍生息,人类得以自由地生存、繁衍和发展。其生成过程为:





当生成的 O_3 受到波长为 220~320nm 的紫外线照射时又可以发生分解,其分解过程为:



在自然条件下,臭氧的分解和生成处于一种化学平衡状态,然而,由于氟氯烃类制冷剂的大量使用,使得这一保护层正在遭受快速破坏。当这些氟氯烃逸散到平流层后与臭氧相遇,在紫外线的照射下分裂成为自由的氯原子,这些氯原子与臭氧发生化学反应生成氧分子,在反应中氯原子只起催化作用,本身并没有消耗。臭氧本身在自然界可以被紫外线破坏生成氧,但是该过程与其逆过程在地球存在的整个历史中一直共存,并处于相对平衡的状态,由于氯原子的产生加速了臭氧的分解,打破了这种平衡状态,使大气臭氧层被过度消耗。由于氟氯烃类物质在大气中的寿命长,科学家估计 1 个氯原子可破坏数万个臭氧分子,到 1994 年,南极上空的臭氧层空洞面积已经达到 2 400 万 km^2 ,北半球上空的臭氧层比以往任何时候都稀薄。

臭氧层的严重衰减导致太阳辐射到地球表面的紫外线的量越来越大。有关专家预测,大气臭氧层的臭氧每减少 1%,紫外线辐射量约增加 2%,臭氧层的衰减对人类生存环境造成的危害主要有以下几个方面。

1.2.1 对人体健康产生极大危害

阳光紫外线 UV-B 段的增加对人类健康有严重的危害作用。潜在的危险包括引发和加剧眼部疾病、皮肤癌和传染性疾病。对有些危险如皮肤癌已有定量的评价,但其他影响如传染病等目前仍存在很大的不确定性。紫外线 UV-B 段的增加能明显地诱发人类常患的 3 种皮肤疾病。这 3 种皮肤疾病中,巴塞尔皮肤瘤和鳞状皮肤瘤是非恶性的。利用动物试验和人类流行病学的的数据资料得到的最新的研究结果显示,若臭氧浓度下降 10%,则非恶性皮肤瘤的发病率将会增加 26%。另外的一种恶性黑瘤是非常危险的皮肤病,科学研究也揭示了 UV-B 段紫外线与恶性黑瘤发病率的内在联系,这种危害对浅肤色的人群特别是儿童尤其严重;人体免疫系统中的一部分存在于皮肤内,使得免疫系统可直接接触紫外线照射。动物试验发现,紫外线照射会减少人体对皮肤癌、传染病及其他抗原体的免疫反应,进而导致对重复的外界刺激丧失免疫反应。人体研究结果也表明,暴露于紫外线 UV-B 中会抑制免疫反应,人体中这些对传染性疾病的免疫反应的重要性目前还不十分清楚。但在世界上一些传染病对人体健康影响较大的地区以及免疫功能不完善的人群中,增加的 UV-B 辐射对免疫反应的抑制影响相当大。紫外线会损伤角膜、视网膜和水晶体,进而引起白内障、眼球晶体变形等,甚至导致失明。据分析,平流层臭氧每减少 1%,全球皮肤癌患者的发病率增加 4%~6%,眼白内障患者的发病率增加 0.2%~0.6%,全世界由于白内障而引起失明的人数将增加 1 万~1.5 万。如果不对紫外线辐射的增加采取措施,从现在到 2075 年,紫外线辐射的增加将导致大约 1 800 万例白内障病例的发生。长期暴露于强紫外线的辐射下,会导致细胞内的 DNA 改变、人体免疫系统的机能减退、人体抵抗疾病的能力下降。这将使许多发展中国家人们本来就不好的健康状况更加恶化,大量疾病的发病率和严重程度都会增加,尤其是包括麻疹、水痘、疱疹等病毒性

疾病,疟疾等通过皮肤传染的寄生虫病,肺结核和麻疯病等细菌感染以及真菌感染疾病等。

1.2.2 干扰陆地生态系统

臭氧层损耗对植物的危害的机制目前尚不如其对人体健康的影响清楚,在已经研究过的植物品种中,超过 50% 的植物对来自 UV-B 的辐射有不良反应,比如豆类、瓜类等作物,另外,某些作物如土豆、番茄、甜菜等的质量将会下降。植物的生理和进化过程都受到 UV-B 辐射的影响,甚至与当前阳光中 UV-B 辐射的量有关。植物也具有一些缓解和修补这些影响的机制,在一定程度上可适应 UV-B 辐射的变化。不管怎样,植物的生长直接受 UV-B 辐射的影响,不同种类的植物,甚至同一种类不同栽培品种的植物对 UV-B 辐射的反应都是不一样的。这样在农业生产中,就需要种植耐受 UV-B 辐射强的品种,并同时培养新品种。对森林和草地,UV-B 辐射量的变化可能会改变物种的组成,进而影响不同生态系统的生物多样性分布。此外,UV-B 辐射还会带来其他间接影响,例如植物形态的改变、植物各部位生物质的分配、各发育阶段的时间及二级新陈代谢等可能跟 UV-B 造成的破坏作用同样大,甚至更为严重。这些对植物的竞争平衡、食草动物、植物致病菌和生物地球化学循环等都有潜在影响。目前,这方面的研究工作尚处起步阶段。

1.2.3 水生食物网会受到严重影响

世界上 30% 以上的动物蛋白质来自海洋,它们用来满足人类的各种需求。在许多国家,尤其是发展中国家,这一百分比往往还要高。因此,很有必要知道紫外线辐射增加后对水生生态系统生产力的影响。此外,海洋在与全球变暖有关的问题中也具有十分重要的作用。海洋浮游植物的吸收是大气中二氧化碳(CO₂)的一个重要去除途径,它们对未来大气中二氧化碳浓度的变化趋势起着决定性的作用。海洋对 CO₂ 气体吸收能力的降低,将导致温室效应的加剧。紫外线的过量照射还会引起海洋浮游生物及虾蟹幼体和贝类的死亡,造成某些生物的灭绝。研究人员的测定结果已经表明了南极地区 UV-B 辐射及其穿透水体量的增加,证实天然浮游植物群落与臭氧浓度的变化直接相关。海洋浮游植物并非均匀分布在世界各大洋中,通常高纬度地区的密度较大,热带和亚热带地区的密度要降低 10~100 倍。除可获取的营养物、温度、盐度和光外,在热带和亚热带地区,普遍存在的阳光紫外线 UV-B 的含量过高的现象也在浮游植物的分布中起着重要作用。浮游植物的生长局限在光照区,即水体表层有足够光照的区域,生物在光照区的分布地点受到风力和波浪等作用的影响。另外,许多浮游植物也能够自由运动以提高生产力,保证其生存。暴露于阳光 UV-B 辐射下会影响浮游植物的定向分布和移动,因而降低这些生物的存活率。研究人员已经测定了南极地区 UV-B 辐射及其穿透水体的量的增加,有足够证据证实天然浮游植物群落与臭氧的变化直接相关。对臭氧空洞地区内和臭氧空洞以外地区的浮游植物生产力进行比较的结果表明,浮游植物生产力下降与臭氧减少造成的 UV-B 辐射增加有直接关系。一项研究结果表明在冰川边缘地区浮游植物的生产力下降了 6%~12%。由于浮游生物是海洋食物链的基础,浮游生物种类和数量的减少

还会影响鱼类和贝类生物的产量。另一项科学研究的结果表明,如果平流层臭氧减少 25%,浮游生物的初级生产力将下降 10%,这将导致水面附近的生物减少 35%。研究发现,阳光中的 UV-B 辐射对鱼、虾、蟹、两栖动物和其他动物的早期发育阶段都有危害作用。最严重的影响是这些动物的繁殖力下降和幼体发育不全。即使在现有的水平下,阳光紫外线 UV-B 已是限制因子。紫外线 UV-B 照射量增加很少就会导致消费者生物的显著减少。尽管已有确凿的证据证明 UV-B 辐射的增加对水生生态系统是有害的,但目前还只能对其潜在危害进行粗略的估计。

1.2.4 加速材料的老化

因平流层臭氧损耗导致阳光紫外线辐射的增加会加速建筑、喷涂、包装及电线电缆等所用材料的变质,尤其是高分子材料的降解和老化变质。特别是在高温和阳光充足的热带地区,这种破坏作用更为严重。由于这一破坏作用造成的损失估计全球每年达到数亿美元。无论是人工聚合物,还是天然聚合物以及其他材料都会受到不良影响。当这些材料尤其是塑料用于一些不得承受日光照射的场所时,只能靠加入光稳定剂或进行表面处理以保护其不受日光破坏。阳光中 UV-B 辐射的增加会加速这些材料的光降解速度,从而限制了它们的使用寿命。研究结果已证实,短波 UV-B 辐射对材料的变色和机械完整性的损失有直接的影响。在聚合物的组成中,增加现有光稳定剂的用量可能缓解上述影响,但必须满足下面三个条件:

- (1) 在阳光的照射光谱发生了变化,即 UV-B 辐射增加后,该光稳定剂仍然有效;
- (2) 该光稳定剂自身不会随着 UV-B 辐射的增加被分解掉;
- (3) 经济可行。

目前,利用光稳定性更好的塑料或其他材料替代现有材料是一个正在研究中的问题。然而,这些方法无疑将增加产品的成本。而对于许多正处在用塑料替代传统材料阶段的发展中国家来说,解决这一问题更为重要和迫切。

1.2.5 加剧大气污染

平流层臭氧的变化对对流层的影响是一个十分复杂的科学问题。一般认为,平流层臭氧减少的一个直接结果是使到达低层大气的 UV-B 辐射增加。由于紫外线 UV-B 的高能量,这一变化将导致对流层的大气化学过程更加活跃。过量的紫外线辐射导致有关氮氧化物的化学反应加速,结果带来光化学大气污染,产生地表臭氧及其他大气污染物质,使大气品质恶化,并能够造成酸雨等问题。在污染地区如工业和人口稠密的城市、氮氧化物的浓度较高的地区,UV-B 的增加会促进对流层臭氧和其他相关的氧化剂如过氧化氢(H_2O_2)等的生成,使得一些城市的某些地区臭氧超标率大大增加。而与这些氧化剂的直接接触会对人体健康、陆生植物和室外材料等产生各种不良影响。在那些较偏远的地区,即 NO_x 的浓度较低的地区,当臭氧的增加较少时,甚至还可能出现臭氧减少的情况。但不论是污染较严重的地区还是清洁地区, H_2O_2 和 OH 自由基等氧化剂的浓度都会增加。其中, H_2O_2 浓度的变化可能会对酸沉降的地理分布带来影响,结果使污染向郊区蔓延,清洁地区的面积越来越小;对流层中一些控制着大气化学反应活性的重要微量气体

的光解速率将提高,其直接的结果是导致大气中重要自由基浓度如 OH 自由基的增加。OH 自由基浓度的增加意味着整个大气氧化能力的增强。由于 OH 自由基浓度的增加,会使甲烷和 CFC 替代物如 HCFCs 和 HFCs 的浓度成比例地下降,从而对这些温室气体气候效应产生影响。而且,对流层反应活性的增加还会导致颗粒物生成的变化,例如,云的凝结核由来自人为源和天然源的硫(如氧硫化碳和二甲基硫)的氧化和凝聚形成。尽管目前对这些过程了解得还不十分清楚,但平流层臭氧的减少与对流层大气化学及气候变化之间复杂的相互关系正逐步被揭示。

1.2.6 对生物化学循环的影响

阳光紫外线的增加会影响陆地和水体生物的地球化学循环,从而改变地球与大气这一系统中一些重要物质在地球各圈层中的循环,如温室气体和对化学反应具有重要作用的其他微量气体的排放和去除过程,包括二氧化碳(CO₂)、一氧化碳(CO)、氧硫化碳(COS)及 O₃ 等。这些潜在的变化将对生物圈和大气圈之间的相互作用产生影响。对陆生生态系统,增加的紫外线会改变植物的生成和分解,进而改变大气中重要气体的吸收和释放。植物的初级生产力随着 UV-B 辐射的增加而减少,但对不同物种和某些作物的不同栽培品种来说,其影响程度是不一样的。在水生生态系统中,阳光紫外线也有显著的作用,这些作用直接造成 UV-B 对水生生态系统中碳循环、氮循环和硫循环的影响。UV-B 对水生生态系统中碳循环的影响主要体现于 UV-B 对初级生产力的抑制。在几个地区的研究结果表明,现有 UV-B 辐射的减少可使初级生产力增加,由南极臭氧空洞的发生导致全球 UV-B 辐射增加后,水生生态系统的初级生产力受到损害。除对初级生产力的影响外,阳光紫外线辐射增加还会抑制海洋表层浮游细菌的生长,从而对海洋生物的地球化学循环产生重要的潜在影响。阳光紫外线促进水中的溶解有机质(DOM)发生降解,使得其所吸收的紫外辐射被消耗,同时形成溶解无机碳(DIC)、CO 以及可进一步矿化或被水中微生物利用的简单有机质等。UV-B 辐射增加对水中的氮循环也有影响,它不仅抑制硝化细菌的作用,而且可直接光降解硝酸盐这样的简单无机物种。UV-B 辐射对海洋中硫循环的影响可能会改变 COS 和二甲基硫(DMS)在海洋与大气中的释放,这两种气体可分别在平流层和对流层中被降解为硫酸盐气溶胶。

大气的总臭氧量可以用臭氧分光仪或人造卫星进行观测,臭氧浓度用 DU(多布森单位)来表示。它的定义如下:假定垂直大气柱的臭氧全部集中起来形成一个纯臭氧层,该臭氧层在 0℃、1 个标准大气压下的厚度代表臭氧总量,则厚度为千分之一厘米时的臭氧厚度为 1DU。一般来说,全球大气的平均总臭氧量约为 300DU,总臭氧量随时间和地点的不同而改变,南极臭氧空洞并不是指该地区总臭氧量为零或真正是个空洞的区域,而是指该地区春天总臭氧量低于 200DU 的区域。

臭氧损耗潜能(ODP)是评价某物质破坏臭氧层能力的指标,其定义为 1kg 某给定物质释放到大气中损耗臭氧的程度。该值是在相对基础上计算得到的,一般将 CFC-11 的 ODP 值设定为 1,其他物质则依此为标准进行计算。

1.3 保护臭氧层的对策

1.3.1 国外情况

为了保护大气臭氧层,世界各国都在采取相应举措。联合国环境规划署(UNEP)组织召开了多次国际会议,签署了一系列的保护大气臭氧层的国际公约,其中有代表性的为《保护臭氧层维也纳公约》和《蒙特利尔议定书》。我国也非常重视环境保护,并对保护臭氧层这一关系全球生态环境的问题高度重视。1991年,我国加入了《蒙特利尔议定书》并制定了《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》。

1985年3月,联合国环境署(UNEP)理事会制定了《保护臭氧层维也纳公约》,该《公约》在前言中指出了臭氧层破坏给人类带来的潜在影响,并根据《联合国人类环境宣言》中的原则,呼吁各国采取预防措施,使本国内开展的活动不要对全球环境造成破坏。同时,它还呼吁各国加强该领域的研究。值得一提的是,该《公约》在前言中指出在保护臭氧层中应考虑发展中国家的特殊情况和要求,这实际上暗示了发达国家和发展中国家在处理全球环境问题上的合作原则,即1992年联合国环境与发展大会所确定的“共同但有区别的责任”原则。该《公约》在一般义务条款中,要求各国采取法律、行政、技术等方面措施保护人们健康和环境,减少臭氧层破坏的影响。《公约》中还对各加强研究、信息交换提出要求。同时对《公约》通过有关议定书和修改有关附录做出了具体规定。《公约》还确定了缔约国大会为《公约》的决策机构。《公约》缔约国会议现在每三年召开一次,并同《议定书》缔约国会议一同召开。《公约》鼓励政府间在研究以及有计划地观测臭氧层、监督CFCs的生产、使用和 信息交流方面进行合作,该《公约》缔约国承诺对人类改变臭氧层的活动共同采取措施以保护人类健康和生存环境安全。《公约》并不包含法律的约束和控制目标,该《公约》的通过和签署的意义在于,国际社会在处理重大的全球环境问题上的合作迈出了重要一步,为后来处理国际环境问题的一系列立法奠定了基础。我国政府于1989年9月正式加入该《公约》并于当年12月生效,至2000年加入该条约的缔约国已达到174个。

为进一步保护大气臭氧层,世界27个国家的环境保护协会和消防科技组织联合起来,于1987年9月16日在加拿大的蒙特利尔市签署了《蒙特利尔议定书》(Montreal Protocol)(已于1989年1月1日生效),明确规定了停止生产和使用氟氯溴烃及其他破坏性化学物质的时间表,规定了限制和禁用5种氟利昂(R11、R12、R113、R114、R115)和3种哈龙物质(Halon-1211、Halon-2402、Halon-1301)。其后《议定书》缔约国又在1990年6月召开了缔约国第二次会议,对《议定书》进行了修正,将受控物质的品种在原规定的基础上又增加了10种CFCs(R13、R111、R112、R211、R212、R213、R214、R215、R216、R217)以及我国还未生产的4种哈龙、四氯化碳、甲基氯仿、38种HCFC和HFC等过渡性物质(包括R22、R123、R124、R125、R132、R134a、R141b、R142b、R143a、R152a等),合计7类,共104种。限制和禁用这些物质的进程也大大加快:氟氯烃最后停止使用期限放宽至2020~2060年,但限制其生产期限,对发达国家要求在2000年前完全停止,对发展中国

家要求 2010 年前完全停止。1992 年 11 月哥本哈根会议确定,发达国家从 1996 年 1 月 1 日起禁止使用 CFC 类物质;对于发展中国家,基于实际情况,其完全淘汰 CFC 类物质的时限由原定的 2010 年提前到 2005 年。

1.3.2 国内情况

《议定书》在前言中指出,在有关消耗臭氧层物质的生产和使用过程中的排放对臭氧层产生直接的破坏作用,从而对人类健康和生存环境造成了极大的负面影响,国际社会应该共同采取行动积极淘汰这些物质,加强研究和开发有关的替代品。另外,该《议定书》还特别指出,有关的控制措施应当必须考虑发展中国家的特殊情况,尤其是在资金和技术方面的限制。该《议定书》的签署标志着国际社会已经普遍认识到全球共同行动是保护臭氧层行动成功的必由之路。在 1989 年召开的该《议定书》缔约国第一次全体会议上,我国政府正式提出了设立臭氧层国际基金的建议。1990 年在伦敦召开了第二次缔约国大会,正式通过了建立多边基金的决议。过渡性多边基金于 1991 年开始运行,并于 1992 年 12 月成为正式基金。

我国在 1989 年签署该《议定书》后,于 1992 年编制了《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》,并于 1993 年初得到我国国务院和联合国保护臭氧层多边基金执行委员会的批准。该方案统计分析了我 国臭氧层消耗物质的生产、使用现状以及发展趋势,总结了我国及国际上臭氧层消耗物质的替代物研究及替代技术的发展情况,制定了我国逐步淘汰臭氧层消耗物质的行动计划,提出了一套符合我国国情的保护臭氧层政策以及配套的机构框架。在该方案的指导下,我国保护臭氧层的工作取得了令人瞩目的成就。

在蒙特利尔多边基金的援助下,从 1993 年开始,我国开始了消耗臭氧层物质的限制与淘汰工作。到目前为止,我国已获得联合国保护臭氧层多边基金执行委员会批准的赠款约 55 亿美元,淘汰 7 万多吨消耗臭氧层的物质,拆除 51 320t CFCs 生产线和 10 568t 哈龙生产线。按照《议定书》的要求,到 1999 年 7 月 1 日,我国也已经成功地实现了冻结消耗臭氧层物质的生产和消费的目标。目前,我国正在为 2010 年完全淘汰 CFC 类物质的控制目标的实现而努力工作。1994 年,国家环境保护总局颁发了《环保标志产品认证管理办法》。1999 年,国家环境保护总局、原国家计划委员会、经济贸易委员会、工商行政管理总局联合发出了《关于禁止新建生产、使用消耗臭氧层物质生产设施的通知》,该通知规定各地不得新建、扩建或改建以氟氯烃为发泡剂或以氟氯烃为制冷剂的冰箱、冰柜、工商业用冷藏冷冻设备生产线和空调器生产线。1999 年 11 月 4 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《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),其中规定消防业哈龙-1211 的全部淘汰由 2010 年提前到 2006 年,汽车空调、清洗等行业的臭氧层消耗物质也将提前完成淘汰。这进一步表明我国政府对保护环境极为重视,同时也为开发研制高效环保工质提出了更高的要求。

面对如此严峻的形势,目前和未来的很长一段时期内各国制冷空调业面临着巨大的挑战。为此,各国都制定了近期、中期和长期的战略目标,寻找制冷剂替代物,开发新型制冷机械或开发新型不用氟利昂的制冷工艺。在所有的方 法中,寻找与原制冷剂性质相近

的替代物而使现有的设备不需改动就能加以利用是最为经济的方法,因而各国都在研究无公害的 CFCs 替代物。但是有希望作为过渡性的替代物中仍然是氟氯烃,如以 R123 代替 R12、以 R134a 或 R152a 代替 R11。由于这些替代物有的具有较高的温室效应、有的可燃、有的有毒,因而它们又成为后期限制和禁用的对象。面对如此情况,除合成新型制冷剂或开发新型制冷方式外,重新评价非 CFC 类制冷剂如各种烃、醚、酮、醇、氨等,扬长避短,对加快 CFC 类制冷剂的替代进程也具有重大意义。

我国的制冷空调业起步较晚,但近年来得到迅速发展,生产的制冷空调类产品除满足国内市场,还大量出口进入国外市场。而《议定书》对受控 CFCs 的进口亦作了相应限制,这势必影响到我国的冰箱、空调出口前景。寻找 CFC 类替代物的问题已迫在眉睫,我国制冷与空调界、化工界必须加速研究。

1.4 氟利昂的使用与温室效应的关系

CFCs 与 HCFCs 物质在大气中浓度增加的另一个副作用是造成“温室效应”。地球表面温室效应的主要原因是大气中的 CO_2 浓度的增加,但大多数 CFCs 与 HCFCs 物质也能产生类似的效应。随着世界各国(主要是西方发达国家)工业的飞速发展,大气中的 CO_2 与其他几种温室气体的浓度正逐年上升,并且上升的速度也越来越快。据测定南极冰川上空空气中 CO_2 的体积分数在工业革命以前(1880 年)只有 $270 \times 10^{-6} \sim 290 \times 10^{-6}$; 1990 年,南极冰川上空空气中 CO_2 的体积分数已经增加到 355×10^{-6} ,比工业革命以前(1880 年)增加 25%。按照这样的速度,在今后的 50 年南极冰川上空空气中 CO_2 的体积分数可增加 50%。20 世纪 60 年代前,大气中 CO_2 的体积分数增加速度为每年 $0.1 \times 10^{-6} \sim 0.3 \times 10^{-6}$,60 年代后已经增加为每年 1.0×10^{-6} ,近年来更是达到每年增加 1.5×10^{-6} 。目前, CO_2 对“温室效应”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,在未来半个世纪内,大气中的 CFCs 与 HCFCs 等其他温室气体的增加所引起的大气温度升高将与 CO_2 浓度增加所引起的温度升高基本相等。

温室效应使地球表面的温度上升,引起全球性气候反常。全球表面温度自 19 世纪后半叶上升了 0.60°C ,而最近 5~6 年的温室效应导致大气温度升高了大约 0.15°C ,这是一个很大的幅度。在过去的几个世纪中,20 世纪是地球表面温度上升幅度最大的一个世纪。在 20 世纪 90 年代初,科学家们发现 20 世纪 80 年代是 20 世纪最热的 10 年;而现在科学家又发现,90 年代是 20 世纪最热的 10 年。关于温室效应对社会政治稳定的影响很难估测,20 世纪 30 年代的长期干旱和沙尘暴,迫使几百万美国中西部人口向西迁移。由此可见,气候的变化对社会和政治的稳定也有巨大影响。随着气候的变暖,各大洲陆地将会变得非常干燥,沿海地带将变得更加温暖潮湿;寒冷季节将会缩短,温暖季节将会延长;由于蒸发增强,大片地区的土壤将会变得越来越干燥。

为解决因经济发展所引起的诸如气候变化及其他重大的全球性环境问题,联合国近年召开了一系列会议。1992 年 6 月,联合国在里约热内卢召开了联合国环境与发展大会,通过了《里约热内卢环境与发展宣言》;165 个国家签署了《联合国气候变化框架公约》及其他几项公约与声明,其中阐述了为应对温室效应各国应当承担的责任与防止气温上