

制冷空调 新技术及进展

主 编 刘卫华
副主编 郭宪民 黄虎

 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



制冷空调新技术及进展

主 编 刘卫华
副主编 郭宪民 黄 虎

机械工业出版社

本书较全面地介绍了近二十年来制冷空调技术所取得的最新进展及研究热点。内容包括环境保护与替代工质研究、CO₂ 制冷技术、制冷压缩机的发展、固体吸附/吸收式制冷技术研究进展、空气制冷技术、半导体制冷技术、磁制冷技术、脉管制冷机、热声制冷、室内空气品质与置换通风、房间空调器的技术进步、家用中央空调、空调工程中的蓄冷技术、空调工程中的热泵技术、制冷空调装置中的仿真技术、制冷空调控制技术、互联网与现代制冷空调等。

本书可作为高校制冷空调及相关专业本科生和研究生“新技术讲座”课程的教材或教学参考书，也可供制冷空调等领域的专业技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

制冷空调新技术及进展 / 刘卫华主编. —北京: 机械工业出版社, 2004.9

ISBN 7-111-15123-2

I. 制... II. 刘... III 制冷—空气调节器—研究 IV. TB657.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 084805 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号, 邮政编码 100037)

责任编辑: 蒋有彩 版式设计: 张世强 责任校对: 申春香

封面设计: 解辰 责任印制: 石冉

三河市宏达印刷有限公司印刷·新华书店北京发行所发行

2005 年 1 月·第 1 版第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16 · 20.75 印张 · 510 千字

0001—4000 册

定价: 35.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

本社购书热线电话 (010) 68993821、88379646

封面无防伪标均为盗版

序

制冷已是一门超越百年历史的老学科，却又是一门与国计民生密不可分的
重要学科。因此，它总是显得生气勃勃、日新月异。

改革开放以来，我国的制冷技术发展迅猛，许多产品在数量与质量上已进
入了世界先进行列。它不仅给广大人民群众带来了实惠，也为国家建设作出了
巨大贡献。

技术与产品的发展要求有相应的人才支持，但现行高等教育的改革是使大
学生日趋通才化，这使得学生在校期间接受专业教育的时间较之过去大大减少，
也使得他们在毕业后难以很快进入专业领域胜任工作；或者对于那些继续攻读
学位，希望在制冷方面深造的学生，却对已有的制冷知识知之甚少。为了改善
这种脱节现象，刘卫华教授等结合自己的工作实践，编写了《制冷空调新技术
及进展》一书，意欲起到启承转合的作用，填补上述方面的不足。

该书涉及面较广，限于篇幅，每个方面并未做十分深入探讨，仅简介了相
关方面的基本概念、工作原理、研究热点及应用现状，应该说主要的作用在于
给以启蒙，扩大读者的眼界。

我认为这是一本有较好可读性的著作，将对相关读者有不小的帮助。同时
借此机会，仅对作者们表示祝贺。

西安交通大学 郁永章

2004年5月8日

前 言

制冷空调行业是近二十年来我国发展最快的行业之一，从人们的日常生活到国民经济各部门，从传统产业到高新技术产业，从国防科技到航空航天，到处都离不开制冷空调技术和设备。制冷空调行业的快速发展，不仅要求提高技术人员的质和量，同时亦促进了制冷空调技术的发展，使得制冷空调技术和产品日新月异。例如：新型热力循环的应用、新型制冷压缩机技术的发展、CFC 替代工质的研究、蓄冷技术、热泵技术、房间空调器的技术进步等。技术进步带来了许多新思想、新观念，需要将这些新思想、新观念及制冷空调行业的最新研究、发展状况介绍给学生，以扩大学生的专业知识面，提高学生的专业素质，满足制冷空调行业快速发展对人才的要求。《制冷空调新技术及进展》一书正是在此背景下编写的。

全书共分 12 章，第 1 章主要介绍环境保护与替代制冷工质的研究动向，它包括环境问题与制冷工质、制冷工质的发展历程及替代路线、替代制冷工质研究动态、绿色环保制冷剂的展望等方面的内容；第 2 章简介了 CO_2 作为制冷工质的应用历史、 CO_2 工质的热力性质及制冷循环的特点及应用，综述了 CO_2 制冷系统中关键设备研究进展及 CO_2 跨临界循环应用前景；第 3 章介绍了各类制冷压缩机的工作原理及特点、相关标准、应用现状及技术进步；第 4 章介绍了固体吸附和吸收式制冷技术研究进展，它包括新型制冷循环的研究、新型工质的研究、传热传质的研究等；第 5 章介绍了空气制冷技术和半导体制冷技术的研究进展及其应用；第 6 章主要介绍了一些低温技术的研究进展，它包括磁制冷技术、脉管制冷机和热声制冷技术；第 7 章介绍了有关室内空气品质评价方法、改善措施、研究现状和一项对改善室内空气品质有一定成效的新型通风技术——置换通风技术的工作原理及研究热点；第 8 章主要介绍了近年来房间空调器的技术进步，这主要体现在节能、低噪声、高舒适度及变频技术等；第 9 章介绍了家用中央空调的特点、设计规范、安装要领及发展趋势；第 10 章和第 11 章分别介绍了空调工程中的蓄冷和热泵技术，它包括常见的蓄冷和热泵系统结构型式及其分析、发展方向及研究热点、与冰蓄冷相结合的低温送风技术等；第 12 章介绍了一些制冷空调相关的技术研究进展，它包括制冷空调装置中的仿真技术、控制技术、互联网与现代制冷空调专业。

本书由南京航空航天大学制冷空调研究所组织编写。参加编写的成员有：南京航空航天大学刘卫华教授（第 1 章、第 6 章、第 8 章、第 9 章、第 10 章及第 4 章的 4.2 节），武艳博士生（第 4 章的 4.1 节），夏文庆博士生（第 5 章的 5.2 节），蒋彦龙博士（6.2 节部分），天津商学院郭宪民副教授（第 2 章、第 5 章的 5.1 节、第 7 章的 7.1 节），南京师范大学黄虎副教授（第 3 章、第 11 章），西安交通大学的高秀峰博士（第 7 章的 7.2 节、第 12 章）。本书由刘卫华任主编，郭宪民、黄虎任副主编。天津商学院申江教授审阅了全文并提出了许多宝

贵的修改意见。

本书编写过程中得到了西安交通大学郁永章教授的关心、指导，并蒙郁先生作序，同时还得到了南京航空航天大学童明波教授帮助，在此一并表示感谢。限于编著者水平，书中不足之处，恳请读者指正。

作 者
2004年3月

目 录

序	
前言	
第 1 章 环境保护与替代工质研究动向	1
1.1 环境问题与制冷工质	1
1.1.1 环境保护的发展过程	1
1.1.2 导致全球环境问题的两个重要原因	2
1.1.3 《蒙特利尔议定书》与《京都协议书》	3
1.2 制冷工质的发展历程及替代路线	6
1.2.1 制冷工质的种类和符号表示方法	6
1.2.2 制冷工质发展历程	7
1.2.3 制冷工质的替代路线	8
1.2.4 如何正确对待替代物的多样性	10
1.3 替代制冷工质研究动态	10
1.3.1 电冰箱 CFC 替代技术研究动态	10
1.3.2 空调机组 HCFC22 替代技术研究动态	12
1.3.3 冷水机组替代技术研究动态	16
1.3.4 替代制冷剂管内冷凝传热研究进展	18
1.4 21 世纪绿色环保制冷剂的展望	20
参考文献	22
第 2 章 CO ₂ 制冷技术	23
2.1 概述	23
2.1.1 CO ₂ 作为制冷剂的应用历史	23
2.1.2 CO ₂ 制冷工质的性质	24
2.1.3 CO ₂ 制冷循环	26
2.1.4 CO ₂ 跨(超)临界循环的研究和应用	27
2.2 几种典型 CO ₂ 制冷循环应用简介	28
2.2.1 带回热器的跨临界 CO ₂ 制冷循环	28
2.2.2 带膨胀机的跨临界 CO ₂ 制冷循环	30
2.2.3 复叠式 CO ₂ 制冷循环	31
2.3 CO ₂ 制冷系统中关键设备研究进展	32
2.3.1 制冷压缩机	32
2.3.2 换热器	33
2.3.3 节流机构	35
2.4 CO ₂ 跨临界循环应用前景	37
参考文献	37
第 3 章 制冷压缩机的现状与发展	41
3.1 概述	41
3.1.1 制冷压缩机的分类	41
3.1.2 制冷压缩机的研究动态	43
3.2 往复式制冷压缩机	44
3.2.1 往复式制冷压缩机的工作过程	44
3.2.2 往复式制冷压缩机的特点及相关标准	45
3.2.3 往复式制冷压缩机在我国的发展	47
3.2.4 国内外往复式制冷压缩机的生产状况	47
3.2.5 往复式制冷压缩机的技术进步	48
3.3 滚动转子压缩机	48
3.3.1 滚动转子压缩机的工作过程	48
3.3.2 滚动转子压缩机的特点与相关标准	49
3.3.3 滚动转子压缩机的发展与生产状况	51
3.3.4 滚动转子压缩机的技术进步	51
3.4 涡旋压缩机	53
3.4.1 涡旋压缩机的工作过程	53
3.4.2 涡旋压缩机的特点及相关标准	54
3.4.3 涡旋压缩机的发展与生产状况	56

3.4.4 涡旋压缩机的研究	57	第 6 章 低温技术新进展	126
3.5 螺杆压缩机	60	6.1 磁制冷技术	126
3.5.1 双螺杆压缩机	60	6.1.1 概述	126
3.5.2 单螺杆压缩机	65	6.1.2 磁制冷工质的研究现状	133
3.6 离心式压缩机	67	6.1.3 磁制冷样机研究进展	137
3.6.1 离心式压缩机的工作原理	67	6.2 低温制冷机	139
3.6.2 离心式压缩机的特点	67	6.2.1 低温制冷机简介	139
3.6.3 离心式制冷压缩机的发展与生产 现状	67	6.2.2 脉管制冷机	145
3.6.4 离心式制冷压缩机的技术进步	68	6.2.3 脉管制冷机的应用研究	153
参考文献	69	6.3 热声制冷	156
第 4 章 固体吸附/吸收式制冷技术 研究进展	71	6.3.1 概述	156
4.1 固体吸附式制冷技术	71	6.3.2 热声制冷机研究现状及发展	161
4.1.1 概述	71	参考文献	166
4.1.2 固体吸附式制冷系统的研究	74	第 7 章 室内空气品质 (IAQ) 与置换 通风	169
4.1.3 固体吸附式制冷在能量综合 利用方面的应用研究	80	7.1 室内空气品质	170
4.1.4 固体吸附式制冷技术研究热 点及发展趋势	83	7.1.1 室内空气品质的定义	170
4.2 吸收式制冷技术研究进展	83	7.1.2 室内空气品质的评价	171
4.2.1 概述	83	7.1.3 影响室内空气品质的因素	177
4.2.2 吸收制冷 (制热) 循环的研究	86	7.1.4 改善 IAQ 的对策和措施	182
4.2.3 吸收式制冷工质对的研究	93	7.1.5 国内 IAQ 研究现状和展望	188
4.2.4 传热与传质研究	98	7.2 置换通风	190
4.2.5 智能化控制方式的研究	100	7.2.1 概述	190
参考文献	101	7.2.2 置换通风研究热点	198
第 5 章 其他制冷技术新进展	103	参考文献	203
5.1 空气制冷技术	103	第 8 章 房间空调器的技术进步	206
5.1.1 概述	103	8.1 房间空调器设计技术的进步	206
5.1.2 紧凑式换热器	108	8.1.1 降噪设计技术	206
5.1.3 空气制冷系统的应用	110	8.1.2 节能设计技术	207
5.2 半导体制冷技术	115	8.1.3 健康舒适性设计技术	208
5.2.1 概述	115	8.1.4 环保设计技术	209
5.2.2 半导体制冷材料研究进展	121	8.2 房间空调器用换热器的研究进展 及技术进步	210
5.2.3 现存的主要问题与改进方法	124	8.2.1 房间空调器用换热器的研究 进展	211
参考文献	124	8.2.2 房间空调器用换热器的技术	

进步	212	11.2.1 空气源热泵的特点及相关 标准	272
8.3 房间空调器用压缩机的发展趋势	217	11.2.2 空气源热泵的研究与技术 进步	278
8.4 气流设计	220	11.3 水源热泵技术	281
8.5 房间空调器变频技术的研究趋势	223	11.3.1 水源热泵概述	281
8.6 日本房间空调器的新技术	225	11.3.2 水源热泵技术的研究	285
参考文献	227	11.4 土壤源热泵技术	285
第9章 家用中央空调	229	11.4.1 土壤源热泵概述	285
9.1 概述	229	11.4.2 国内有关土壤源热泵的研究	287
9.2 家用中央空调设计	236	参考文献	288
9.2.1 设计规范简介	236	第12章 制冷空调相关技术研究进展	292
9.2.2 家用中央空调设计基础	237	12.1 制冷空调装置中的仿真技术	292
9.3 家用中央空调的安装	241	12.1.1 制冷空调装置仿真技术的研究现 状及发展	292
9.4 我国家用中央空调发展趋势及关键 技术	244	12.1.2 制冷空调系统仿真的模型 和算法	293
第10章 空调工程中的蓄冷技术	246	12.1.3 制冷空调装置智能仿真方法的提 出及应用	299
10.1 概述	246	12.2 制冷空调控制技术进展	300
10.2 常见的蓄冷系统及其分析	250	12.2.1 智能控制概述	301
10.3 与冰蓄冷相结合的低温送风空调 系统	259	12.2.2 制冷空调系统智能控制目标	307
10.4 蓄冷技术的发展方向及应用前景	265	12.2.3 控制元件的技术进步	312
参考文献	267	12.3 互联网与现代制冷空调专业	316
第11章 空调工程中的热泵技术	269	参考文献	320
11.1 概述	269		
11.2 空气源热泵的研究与技术进步	272		

第 1 章 环境保护与替代工质研究动向

臭氧层的破坏和全球气候变化，是当前世界所面临的主要环境问题。由于制冷空调行业广泛采用的 CFC 与 HCFC 类物质，对臭氧层有破坏作用以及产生温室效应，使全世界的这一行业面临严重的挑战，因此 CFC 与 HCFC 的替代已成为当前国际性的热门话题。

1.1 环境问题与制冷工质

1.1.1 环境保护的发展过程

1. 环境保护的兴起

18 世纪兴起的工业革命，在极大地提高了生产力的同时，也给人类社会埋下了生存和发展的潜在威胁。随之而来的是污染问题不断蔓延扩大，最终对人类形成了灾难。

随着人类社会认识的不断提高，到 20 世纪 50~60 年代，很多人都意识到有必要用科学的手段、有效的措施、统一的步骤来解决环境问题，保护大自然，使人类和自然和谐相处。在这样的背景下，召开了斯德哥尔摩会议。

1972 年 6 月 5 日，“联合国人类环境会议”在瑞典首都斯德哥尔摩召开。共有 113 个国家和一些国际机构的 1300 多名代表参加了会议。这是联合国历史上首次研讨保护人类环境的会议，也是国际社会就环境问题召开的第一次世界性会议。这次会议对推动世界各国保护和改善人类环境发挥了重要作用和影响。为了纪念大会的召开，当年联合国大会决议，把每年的 6 月 5 日定为“世界环境日”。

这次会议通过了两个主要文件：一是受联合国人类环境会议秘书长委托，为大会提供的一份非正式报告“只有一个地球”；二是大会通过的《人类环境宣言》。“宣言”在保护和改善人类环境方面所阐述的观点和原则，已成为世界各国制定环境法的重要依据，以及国际环境保护的重要指导原则。

2. 环境保护的发展

1984 年南极上空“臭氧空洞”的发现，引发了新一轮世界环境问题高潮。1985 年 3 月，世界 21 个国家和欧共体签署了第一个国际性的保护臭氧层的条约——《保护臭氧层维也纳公约》。公约要求缔约国采取适当措施减少对臭氧层的破坏。1987 年 9 月，在加拿大蒙特利尔会议上，通过了划时代的《关于臭氧层物质的蒙特利尔议定书》。议定书及其修正案定义了 CFC 和哈龙等臭氧层损耗物质为受控物质，破坏力较小的 HCFC 物质为过渡物质。它要求发达国家在 1996 年 1 月 1 日前停止受控物质的使用，并逐步削减过渡物质的使用量。同时它给予发展中国家一定的延缓期，在 2010 年最终淘汰受控物质的使用。

1992 年 6 月 3 日至 14 日，联合国环境与发展大会在巴西里约热内卢举行。183 个国家的代表团和联合国及其下属机构等 70 个国际组织的代表出席了会议，102 位国家元首或政府首脑亲自与会。我国也派出了由总理率团的代表团出席。

里约热内卢大会通过了《里约环境与发展宣言》和《21 世纪议程》两个纲领性文件，

以及《关于森林问题的原则声明》，签署了《气候变化框架公约》和《生物多样性公约》。在《气候变化框架公约》中规定，到2000年温室气体（GHG, Green House Gas）的排放量应控制在1990年的水平上。随后在1995年，在柏林召开的第一次缔约国大会上确认，工业发达国家到2000年二氧化碳的排放量控制在1990年的水平上还不够，同时还要求它们在2000年以后，采取更严格的措施减少二氧化碳的排放量。1996年7月在日内瓦召开了《气候变化框架公约》缔约国第二次大会，敦促各缔约国政府采取具体行动，减少导致温室效应的各种气体的排放量，以防止地球气温上升，并呼吁各缔约国遵守公约的规定。1997年12月，在日本东京召开的联合国《气候变化框架公约》缔约国第三次会议上通过了《京都协议书》，对发达国家进一步减少温室气体排放做出了第一步的规范。这些文件和对策充分体现了当今人类社会可持续发展的新思想，反映了关于环境与发展领域合作的全球共识。

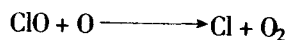
1.1.2 导致全球环境问题的两个重要原因

1. 臭氧层的破坏和耗损

大气中的臭氧含量仅一亿分之一。在离地面20~30km的平流层中，存在着臭氧层，其中臭氧的含量相对较高，占这一高度空气总量的十万分之一。臭氧层中臭氧含量虽然极其微小，却具有非常强烈的吸收紫外线的功能，可以吸收太阳光紫外线中对生物有害的部分（UV-B）。由于臭氧层有效地挡住了来自太阳紫外线的侵袭，才使得人类和地球上各种生命能够存在、繁衍和发展。

1985年，英国科学家观测到南极上空出现臭氧层空洞，并证实它同氟利昂（CFC）分解产生的氯原子有直接关系。这一消息震惊了全世界。到1994年，南极上空的臭氧层破坏面积已达到2400万 km^2 ，北半球上空的臭氧层比以往任何时候都要薄，欧洲和北美上空的臭氧层平均减少了10%~15%，西伯利亚上空甚至减少了35%。

已经证实：氟利昂等消耗臭氧物质是臭氧层破坏的原因。氟利昂是20世纪30年代出现的，由于其化学性质稳定，不具有可燃性和毒性，被当作制冷剂、发泡剂和清洗剂。在对氟利昂实行控制之前，全世界向大气中排放的氟利昂已达到了2000万t。由于它们在大气中的平均寿命高达数百年，所以排放的大部分氟利昂仍留在对流层，一小部分升入平流层。在对流层相当稳定的氟利昂，在上升进入平流层后，在一定的气象条件下，会在强烈紫外线的作用下进行分解。分解释放出的氯原子同臭氧发生连锁反应，不断破坏臭氧分子。科学家估计一个氯原子可以破坏数万个臭氧分子，其反应的基本原理方程式为：



2. 全球气候变化

空气中的水蒸气、二氧化碳和其他微量气体，如甲烷、臭氧、氟利昂等，可以使太阳的短波辐射几乎无衰减地通过，但却吸收地球的长波辐射。因此，这类气体有类似温室的效应，被称为“温室气体”。温室气体吸收长波辐射并再反射回地球，从而减少向外层空间的能量净排放，大气层和地球表面将变得热起来，这就是“温室效应”。大气层能产生温室效应的气体已经发现近30种。1995年2月，在柏林召开的100多个国家参加的防止大气气候改变的第二次会议上，明确向大气排放的二氧化碳是大气变暖的根本原因，而二氧化碳的衰减周期，在500年后仍有26%~27%存在于大气中。同时对地球变暖的含碳气体排放量还在逐年增加。其中发电站排放废气是最主要的温室效应气体的来源，大致占全部的96%。依

据各种计算模型的预测, 如果二氧化碳含量从工业革命前的 280×10^{-6} 增加到 560×10^{-6} , 全球平均温度可能上升 $1.5 \sim 4^{\circ}\text{C}$ 。

1.1.3 《蒙特利尔议定书》与《京都协议书》

1. 《蒙特利尔议定书》及其修正案

1985年缔结的《保护臭氧层维也纳公约》, 以及1987年缔结的《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》, 是为保护臭氧层而进行全球合作的开端。之后, 随着保护臭氧层日益紧迫的要求, 《蒙特利尔议定书》缔约方大会又先后通过了《伦敦修正案》(1990年)、《哥本哈根修正案》(1993年)、《蒙特利尔修正案》(1997年)和《北京修正案》(1999年)。这些修正案对《蒙特利尔议定书》所列受控物质(ODS)的种类、消费量基准及禁用时间等作了进一步的调整和限制, 反映了削减与禁用HCFC类物质的要求和趋势。

(1) 《蒙特利尔议定书》及1990年《伦敦修正案》 主要规定了逐年削减与禁用CFC类和哈龙类物质的要求和时间表, 对HCFC类物质没有提出相应的限制要求。

(2) 1993年《哥本哈根修正案》 第一次将HCFC类物质纳入受控物质清单, 并规定了相应的逐步削减与禁用时间表。确定以1989年CFC消费量的3.1%, 加上1989年HCFC消费量(以ODP加权计算)作为“基准”。在此“基准”上, 所有国家的HCFC类物质生产量, 于1996年1月1日起冻结, 至2004年1月1日削减35%, 至2010年1月1日削减65%, 至2020年1月1日削减99.5% (0.5%仅用于现有设备的维修), 至2030年1月1日削减100%。

(3) 1997年《蒙特利尔修正案》 进一步将原定的最后禁用时间从2030年提前到2020年(发达国家), 并把“基准”从原来1989年CFC消费量的3.1%改为2.8%。对于发展中国家, 则规定2016年1月1日冻结在2015年的消费水平上, 并于2030年1月1日起禁止生产与使用。

(4) 1999年《北京修正案》 决定发达国家于2004年将其HCFC类物质生产冻结在其1989年生产和消费的水平上, 并在其后可以生产不超过其冻结水平的15%来满足其国内基本需求; 决定发展中国家于2016年将其HCFC类物质生产冻结在其2015年生产和消费水平上, 并在其后可以生产不超过其冻结水平的15%来满足国内基本需求。

根据联合国环境规划署(UNEP)报告, 截至到2001年4月, 已批准《维也纳公约》、《蒙特利尔议定书》、《伦敦修正案》、《哥本哈根修正案》、《蒙特利尔修正案》和《北京修正案》的缔约方分别为176、175、147、120、56和5个国家或地区。已批准《北京修正案》的国家和地区为智利、加蓬、加拿大、约旦和卢森堡。我国政府至今只批准了《伦敦修正案》。

美国环境保护署(US EPA)最近宣布将计划遵守《蒙特利尔议定书》及其修正案的规定, 将于2003年1月1日起禁用HCFC141b发泡剂; 2010年1月1日起冻结HCFC22和HCFC142b的生产, 不再制造使用HCFC22的新制冷空调设备; 2015年1月1日起冻结HCFC123和HCFC124的生产; 2020年1月1日起禁用HCFC22和HCFC141b, 不再制造使用HCFC123和HCFC124的新设备; 2030年1月1日起禁用HCFC123和HCFC124。

欧盟国家将实行新的限制使用HCFC类物质的政策, 要求从2001年1月1日起, 严禁在新生产的制冷和空调产品中使用HCFC类物质, 但制冷量小于100kW的固定式空调设备, 可宽限到2002年7月1日; 而可转换的空调/热泵系统, 从2000年1月1日起, 严禁在维修过程中使用新生产的HCFC类物质, 但允许使用回收的HCFC类物质, 从2015年起严禁使用所

有的 HCFC 类物质。

2. 《京都协议书》

作为联合国气候变化框架公约下的《京都协议书》，是在 1997 年 12 月于日本京都举行的联合国气候变化框架公约缔约国第三次会议上通过的。《京都协议书》对发达国家减少排放温室气体做出了第一步的规范，但未对发展中国家规定新义务。《京都协议书》是人类历史上第一个为发达国家规定减少温室气体排放的法律文件，是对联合国气候变化框架公约的重要补充，对保护大气层将有积极意义。按《京都协议书》规定，HFC 与 CFC、HCFC 类物质都是“温室气体”，对其排放量需加控制。协议要求缔约国中的发达国家在协议实施的第一个五年，即 2008~2012 年，必须决定如何减少协议规定的各自的份额。中国也于 1998 年 5 月签署了该协议。

3. 如何正确协调《蒙特利尔议定书》与《京都协议书》的要求

《蒙特利尔议定书》与《京都协议书》是有联系的，均是为了保护环境的需要，但又有不同要求。《蒙特利尔议定书》要求限期逐步淘汰 CFC 和 HCFC 等物质，是强制的；而《京都协议书》要求控制温室气体的排放，并不对温室气体的产生、使用采取强制性手段。

制冷空调行业为了适应 CFC 和 HCFC 类制冷剂的淘汰，纷纷转轨使用 HFC 物质。但现在《京都协议书》又将 HFC 物质列入了温室气体清单中，要对它们的排放加以控制。显然，后者的要求，对于制冷空调行业近些年来为采取 HFC 所作的各种努力，确实产生了一些负面的影响，以致造成无所适从的感觉。

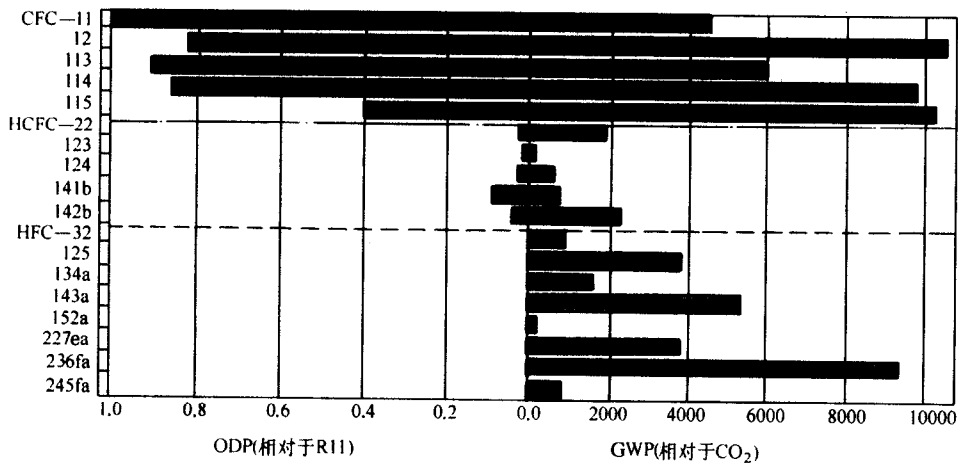


图 1-1 主要纯化合物制冷剂的臭氧层消耗指数 (ODP) 与全球变暖潜能值 (GWP) 的比较

图 1-1 对比了主要的纯化合物 CFC、HCFC 和 HFC 类制冷剂的 ODP (Ozone Depletion Potential, 臭氧层消耗指数) 和 GWP (Global Warming Potential, 全球变暖潜能值) 值。由图可见, CFC 类制冷剂 (如 CFC11、12、113、114、115), 不但 ODP 值最高, 而且 GWP 值也相对较高, 无论从臭氧层破坏和全球气候变化来看, CFC 类物质都需要被控制和淘汰。HFC 类制冷剂 (如 HFC32、125、134a、143a 等) 的 ODP 值为零, 但 GWP 值大多都较高, 对臭氧层不再破坏, 但对全球气候变化仍有较大影响, 因而《京都协议书》规定, 对其排放量需加控制。表 1-1 列出了几种常用卤代烃的 GWP 值。从表中可以看出, 广泛应用的 HFC134a 的

GWP值尽管比CFC低，但它的值依然很高，在20年时是3100，即使在第500年降到400，也仅比同期的CFC的GWP值低一个数量级。

表 1-1 几种卤代烃制冷剂的 GWP 值

制冷剂种类	GWP		
	20年	100年	500年
R744 (CO ₂)	1	1	1
CFC11	4500	3400	1400
CFC12	7100	7100	4100
CFC114	6100	7000	5800
HCFC22	4200	1600	540
HCFC123	330	90	30
HCFC124	1500	440	150
HCFC141b	1800	580	200
HFC134a	3100	1200	400
HFC152a	530	150	49

为了正确协调《蒙特利尔议定书》与《京都协议书》的要求，以及全面正确衡量制冷剂对全球气候变化的影响，制冷空调行业许多学者持有这样的观点：由于制冷系统均需依靠电力或化石燃烧的消耗来维持运行，而煤、石油和天然气燃料生产电力时都产生CO₂，进而也会影响全球变暖。这样，除了制冷剂的GWP值外，空调制冷系统还会以另一种方式对全球变暖起作用。因此，提出应以变暖影响总当量TEWI (Total Equivalent Warming Impact) 为指标。它考虑了两方面因素，即制冷剂排放的直接效应和能源利用引起的间接效应。直接效应取决于制冷剂的GWP值、气体释放量及考虑的时间框架长度；间接效应取决于系统的效率及能源来自何处。

表 1-2 给出了不同制冷空调系统的 TEWI 值。这是基于 500 年的时间框架，如果使用较长的时间框架，直接效应就较小。

表 1-2 主要制冷用途的变暖影响总当量 (TEWI)

制冷用途	TEWI (以 1000kg CO ₂ 为基准)		HCFC, HFC 替代品 TEWI 的组成	
	CFC 基准	HCFC/HFC 替代品	直接效应 (%)	间接效应 (%)
零售业制冷	116000	28000	37	63
汽车空调	49	7	32	68
8.8kW (2.5Rt) 整体空调器	83	93	2	98
冰箱/冰柜	25	20	1	99
8.8kW (2.5Rt) 热泵	368	474	0.5	99.5
1000kW (300Rt) 离心冷水机组	19000	15000	0.5	99.5

从表 1-2 可以看出，对于整体式空调器、离心式冷水机组、热泵等制冷空调系统，间接

效应对 TEWI 的影响要比直接效应大得多。

从 TEWI 的定义可知, 如果解决了系统的泄漏问题和工质的循环再利用问题, 也就大大地降低了工质的直接温室效应; 如果提高系统的运行效率, 降低能耗, 也就降低了工质的间接温室效应。所以, 有学者认为, 降低温室效应不仅仅是工质自身的问题, 也是技术上的问题。如果技术上允许, 同样可以使用 HFC。

空调制冷行业为防止气候变暖, 需做出的努力主要如下:

- 1) 提供高效节能设备, 减少 CO_2 排放量。
- 2) 尽可能减少制冷设备使用和销毁时制冷剂的排放量或泄漏量, 并采取有效的回收再生设备, 加强制冷剂的回收利用。
- 3) 在选择制冷剂时, 不仅要考虑它们的 ODP 值为零, 而且还要求 GWP 值低, 热力性能好, 具有节能效果和充注量少。

1.2 制冷工质的发展历程及替代路线

面对 21 世纪, 国内外制冷空调行业均在探索如何总结历史经验, 寻求正确、科学地解决由于环保要求而提出的制冷剂替代问题, 力争少走弯路。因此, 简要地回顾一下制冷剂的发展历程, 以明确替代制冷剂发展方向是十分必要的。

1.2.1 制冷工质的种类和符号表示方法

常用制冷工质按化学成分区分, 主要有无机物、氟利昂和碳氢化合物三类。按组成区分, 有单一制冷工质和混合制冷工质。

根据 ISO817 制冷工质编号规定, 制冷工质符号由字母“R”和跟随其后的一组数字与字母组成。“R”表示制冷工质, 后面的数字与字母是根据制冷工质的化学组成按一定规则编写的。其编写规则如下:

1. 单一制冷工质

(1) 氟利昂和烷烃类 烷烃化合物的分子通式为 $\text{C}_m\text{H}_{2m+2}$; 氟利昂的分子式通式为 $\text{C}_m\text{H}_n\text{F}_x\text{Cl}_y\text{Br}_z$ ($n+x+y+z=2m+2$)。它们的符号为 $\text{R}(m-1)(n+1)(x)B(z)$ 。如二氟二氯甲烷 (CCl_2F_2) 为 R12, 五氟乙烷 (CF_3CHF_2) 为 R125, 丙烷 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) 为 R290。600 系列被指定用于一些有机制冷工质, 如丁烷为 R600, 异丁烷为 R600a。

对于环状衍生物, 在制冷工质符号的数字前加字母“C”, 如八氟环丁烷 (C_4F_8) 的符号为 RC318。链烯烃及链烯烃的卤代物, 在“R”后面先写 1, 其后的数字编写方式, 与氟利昂及烷烃类符号表示中的数字编写方式相同, 例如丙烯 (C_3H_6) 符号为 R1270。当乙烯系列有异构体时, 附加连续的小写字母 (例如 a, b, c)。当丙烷系列有异构体时, 每一种异构体都有相同的编号, 异构体由两个附加的小写字母来区分。

如上所述, 在单一氟利昂和烷烃类制冷工质所规定的编号前, 一般加字母“R”。但近年来由于涉及臭氧层的损耗情况, 为了能从符号上显示制冷工质元素的组成, 从而了解是否含有氯或溴等消耗臭氧的元素, 也可以在规定的符号中, 不用“R”而用组成元素符号表示。一般元素用单字母表示, 如氟用字母 F, 溴用字母 B, 氯用字母 C, 碳也用字母 C, 在工质表示中, 碳 C 写在最后, 氯 C 写在前面。这样分子中含氯、氟、碳的完全卤代烃写作“CFC”, 如 CFC12 ; 含有氢的制冷工质, 字母“H”放在更前面。分子中含有氢、氟、氯、

碳的不完全卤代烃写作“HCFC”，如 HCFC22；分子中含有氢、氟、碳的无氯卤代烃写作“HFC”，如 HFC134a。碳氢化合物则写作“HC”，如 HC170。

(2) 无机物 无机物的符号中编号首位为 7，7 后面的数字是该无机物的分子量（取整数部分）。例如：R717 表示 NH_3 ，R744 表示 CO_2 ，R764 表示 SO_2 。值得注意的是：因为 N_2O 和 CO_2 分子量的整数部分相同，为区别起见，通用 R744a 表示 N_2O 。

2. 混合物制冷工质

混合物制冷工质是由两种或多种化合物组成的，按其特性分为共沸混合物制冷工质和非共沸混合物制冷工质。

共沸混合物呈现单一制冷工质的特性，起单一制冷工质的作用。共沸混合物制冷工质用“5”开始的 3 位数字编号，如 R500、R502。

混合物制冷工质还保持组分物质某些特性的，称为非共沸混合物制冷工质。例如，不像单一制冷工质和共沸混合物制冷工质那样在某一个温度下沸腾，各组分物质的沸点决定了非共沸混合物制冷工质在一个温度区间内沸腾。非共沸混合物制冷工质的编号由数字“4”开始的三位数表示，并以一个字母结尾，以区分相同组分物质的不同质量分数，如 R410A、R407C。

混合物制冷工质由它们各自的制冷剂编号和质量分数做标识。制冷工质根据其组分的标准沸点由低到高排列。例如，R501 用 R22/12 (75/25) 表示，R407C 则标识为 R32/125/134a (23/25/52)。

1.2.2 制冷工质发展历程

从历史上看，制冷剂的发展经历了三个阶段。

1. 早期的制冷剂 (1830 ~ 1930 年)

1805 年，Oliver Evans 原创性地提出了在封闭循环中，使用挥发性流体的思路，用以将水冷冻成冰。他描述了这种系统，在真空下将乙醚蒸发，并将蒸汽泵到水冷式换热器，冷凝后再利用。迄今为止，虽然没有发现有关建成这种制冷机的任何报导，但他的思想对后来的 Jacob Perkins 和 Richard Trevithick 产生了很大的影响。

1824 年，Richard Trevithick 首先提出了空气制冷循环设想，但也未建成此装置。

1834 年，Jacob Perkins 第一次开发了蒸汽压缩制冷循环，并获得了专利。在他所设计的蒸汽压缩制冷设备中使用二乙醚（乙基醚）作为制冷剂。

随着 Jacob Perkins 所发明的蒸汽压缩式制冷设备正式投入使用，从 19 世纪 30 年代开始，陆续开发了一些实用的制冷剂。

在 19 世纪 30 年代，Perkins 开发的第一台制冷机，使用的制冷剂是作为工业溶剂的橡胶馏化物 (Caoutchoucine)。他之所以选用这种流体，主要是由于当时能比较容易获得。由此可见，从早期开始，“易获得性”始终成为制冷剂筛选的一条重要准则。

从 19 世纪 30 年代到 20 世纪 30 年代，这些制冷剂都是当时所熟悉的一些流体，筛选的目标是制冷和设备寿命。当纯流体工质解决不了时，1885 年，Pictet 提出了使用混合物的设想。

随着第一次世界大战的结束，制冷机产量的增加，筛选制冷剂的原则转向了安全性和性能参数。

1924 年，Willis H. Carrier 和 R. W. Waterfill 进行了开创性的系统研究。他们调查了一些适

用于正排量压缩机和离心压缩机的候选制冷剂，详细分析了 NH_3 、乙基乙醚、 CO_2 、 CCl_4 、 SO_2 和 H_2O 的情况。结论是： CO_2 的性能取决于循环方式和过冷度，而其性能比其他所调研的制冷剂都差。水蒸气的效率低。由于安全原因， SO_2 被排除。由于 CCl_4 腐蚀金属，特别是含水时， CCl_4 也被放弃。他们最终选择了二氯乙烷异构体 (R1130) 作为第一台离心压缩机的制冷工质。

早期的制冷剂多数是可燃的或有毒的，或两者兼而有之，而且有些还有很强的反应性。因此，在当时事故经常发生。

2. CFC 和 HCFC (1930 ~ 1990 年)

CFC 和 HCFC 制冷剂的发现和开发，源于 1928 年有人给 Thomas Midgley 爵士的一个电话。当时他已开发了用四乙化铅改进正辛烷汽油的性能。电话中说：“制冷工业需要一种新制冷剂，而且希望这种制冷剂很容易获得”。

于是他助手 Albert L. Henne 和 Robert R. Mc Nary 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、无毒和不可燃。当时出版的四氟化碳沸点，引导他们的注意力集中到了有机氟化物。尽管当时发表的 CF_4 沸点值是不正确的（比后来证实的沸点高了许多），但却使氟化物引起了他们的注意。氟本身有毒，但他们认识到含氟的化合物可以是无毒的。

当他们意识到当时出版的四氟化碳沸点数据有误后，他们就转向了元素周期表，并且很快地从元素周期表中删除了不理想的挥发物元素，然后又删除了会导致不稳定、有毒化合物的那些元素，以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 个元素的“行”与“列”的交点。他们进而作了三种有趣的观察并发现：第一，这几种元素从左到右，可燃性下降；第二，从底下的重元素到顶部的轻元素，毒性下降；第三，当时众所周知的制冷剂，无非是除了 F 元素以外的 7 种元素的组合，唯独没有含 F 元素的。于是他们确定了元素 F 这个目标。

1930 年，Midgley 发表的第一份关于氟化制冷剂的文献中，说明了如何根据所要求的沸点，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。CFC12 (R12) 的商业化开始于 1931 年。1932 年，CFC11 (R11) 也被商业化。于是出于安全性的考虑，一些 CFC 和 HCFC 陆续得到了开发，逐渐替代了已使用 100 年之久的那些早期制冷剂（除 NH_3 外），成为 20 世纪制冷剂的主要潮流，在制冷空调和热泵系统中得到了广泛应用。后来的研究人员，用更新的方法和数据重复了 Midgley 的工作，都得到了相似的结果。

3. HFC 和天然制冷剂 (1990 年后)

M. J. Molina 和 F. S. Rowland 在 1974 年的论文中指出，CFC 类物质会产生改变自然界臭氧生长和消亡平衡的氯，从而造成对臭氧层的破坏。由此引发了人们对由于人造化合物中的氯和溴元素而引起的臭氧层变薄的关注。《蒙特利尔议定书》及其修正案，对发达国家和发展中国家分别要求和规定了 CFC 和 HCFC 制冷剂的淘汰进程。CFC 和 HCFC 制冷剂的替代成为近十多年来国际性的热门话题。

1.2.3 制冷工质的替代路线

国际上，为了应对环保要求的挑战，在寻找、开发替代制冷剂的过程中，逐渐形成了下列两种基本思路和两种替代路线。