

第 8 篇 制 冷

主稿、编写人 张社祐 西安交通大学 教授

符号说明	8-2	3.2 冷凝温度、蒸发温度变化对制冷机性能的影响和制冷机的工况	8-15
1 机械制冷及其应用	8-3	3.2.1 冷凝温度变化的影响	8-15
参考文献	8-4	3.2.2 蒸发温度变化的影响	8-15
2 制冷剂和载冷剂	8-4	3.2.3 单级压缩制冷机的工况	8-15
2.1 制冷剂的种类和编号表示方法	8-4	3.2.4 单级压缩制冷机的工作温度范围	8-16
2.2 制冷剂的热力学性质	8-4	3.3 两级压缩制冷循环	8-16
2.3 制冷剂的实用性质	8-6	3.3.1 两级压缩制冷循环的型式	8-17
2.3.1 制冷剂的相对安全性	8-6	3.3.2 两级压缩制冷循环中间压力的确定	8-19
2.3.2 制冷剂的热稳定性	8-7	3.3.3 两级压缩制冷机的变工况特性	8-19
2.3.3 制冷剂对材料的作用	8-7	3.4 复叠式制冷循环	8-20
2.3.4 制冷剂同水的溶解性	8-7	3.4.1 复叠式制冷循环的型式	8-21
2.3.5 制冷剂同润滑油的溶解性	8-8	3.4.2 有关复叠式制冷循环的几个问题	8-22
2.3.6 制冷剂的泄漏判断	8-8	3.5 混合制冷剂制冷循环	8-22
2.4 常用制冷剂的特性	8-8	3.5.1 常规的单级压缩循环	8-23
2.4.1 无机化合物	8-8	3.5.2 单级压缩单级分凝循环	8-23
2.4.2 氟利昂	8-9	参考文献	8-24
2.4.3 碳氢化合物	8-9	4 制冷压缩机	8-24
2.4.4 混合制冷剂	8-9	4.1 制冷压缩机的种类和工作特点	8-24
2.5 制冷剂的选用	8-9	4.2 活塞式制冷压缩机	8-24
2.5.1 选用制冷剂应考虑的问题	8-9	4.2.1 活塞式制冷压缩机的系列型谱和基本参数	8-24
2.5.2 CFC 的代用问题	8-10	4.2.2 高速多缸型压缩机的典型结构	8-25
2.6 载冷剂	8-10	4.2.3 活塞式压缩机的性能	8-26
2.6.1 载冷剂的种类及选用	8-10	4.3 螺杆式制冷压缩机	8-28
2.6.2 盐水	8-10	4.3.1 螺杆式制冷压缩机的构造及基本参数	8-28
2.6.3 有机物载冷剂	8-10	4.3.2 螺杆式制冷压缩机工作过程的特点及性能	8-29
参考文献	8-11	4.4 离心式制冷压缩机	8-30
3 蒸气压缩制冷循环	8-11	4.4.1 离心式制冷压缩机的构造及特点	8-30
3.1 单级压缩制冷循环	8-11	4.4.2 离心式制冷压缩机的性能	8-31
3.1.1 单级压缩制冷机的基本组成和工作过程	8-11	参考文献	8-32
3.1.2 理论循环及其性能指标	8-11	5 蒸气压缩式制冷机的设备和工艺流程	8-32
3.1.3 液体过冷、吸气过热对循环的影响和回热循环	8-13	5.1 蒸气压缩式制冷机的传热设备	8-32
3.1.4 实际循环	8-14		

5.1.1	冷凝器和过冷器	8-32
5.1.2	蒸发器和冷凝蒸发器	8-33
5.1.3	中间冷却器和回热器	8-34
5.2	蒸气压缩式制冷机的节流机构	8-34
5.2.1	节流机构的功用及种类	8-34
5.2.2	浮球调节阀	8-34
5.2.3	热力膨胀阀	8-35
5.3	蒸气压缩式制冷机的辅助设备	8-35
5.3.1	制冷剂的贮存和分离设备	8-35
5.3.2	制冷剂的净化设备	8-36
5.3.3	润滑油的分离及收集设备	8-36
5.4	制冷工艺流程简介	8-37
5.4.1	冷水机组的工艺流程	8-37
5.4.2	冷库用氨制冷工艺流程	8-39
5.4.3	石油化工用制冷工艺流程	8-39
6	低温制冷与气体液化	8-40
6.1	低温工质的性质	8-40
6.1.1	低温工质的种类及热力学性质	8-40
6.1.2	空气及其组成气体	8-40
6.1.3	氢	8-41
6.1.4	氮	8-41
6.2	低温制冷方法	8-42
6.2.1	气体的绝热节流	8-42
6.2.2	气体的等熵膨胀	8-43
6.3	气体液化的热力学分析	8-43
6.3.1	气体液化的理论最小功	8-43
6.3.2	气体液化循环的性能指标	8-44
6.4	绝热节流气体液化循环	8-44
6.4.1	一次节流液化循环	8-44
6.4.2	有预冷的一次节流液化循环	8-45
6.4.3	二次节流液化循环	8-46
6.5	带膨胀机的气体液化循环	8-47
6.5.1	克劳特循环	8-47
6.5.2	海兰德循环和卡皮查循环	8-48
6.5.3	带膨胀机的双压循环	8-49
6.6	其他型式的气体液化循环	8-49
6.6.1	复叠式制冷气体液化循环	8-49
6.6.2	混合制冷剂制冷天然气液化循环	8-49
6.6.3	氨制冷气体液化循环	8-50
6.7	气体液化及分离装置流程简介	8-50
6.7.1	大型氢液化装置	8-50
6.7.2	合成氨生产用大型空气分离装置	8-51
参考文献		8-52
7	吸收制冷	8-52
7.1	吸收制冷原理	8-52
7.2	吸收式制冷机的工质	8-53
7.2.1	工质的种类	8-53

7.2.2	溴化锂水溶液	8-54
7.2.3	氨水溶液	8-54
7.3	溴化锂吸收式制冷机	8-54
7.3.1	一级发生溴化锂吸收式制冷机	8-54
7.3.2	两级发生溴化锂吸收式制冷机	8-55
7.3.3	两级吸收溴化锂吸收式制冷机	8-56
7.4	氨水吸收式制冷机	8-57
参考文献		8-57
一般参考文献		8-57

符号说明

C	比热	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
D	气缸直径	m
G	质量流量	kg/s 或 kg/h
h	焓	kJ/kg
N	功率	kW
n	转速	r/min
p	压力	kPa
Q	1. 热量	kJ
	2. 单位时间转移的热量	kW
Q_0	制冷量	kW
q_0	单位制冷量	kJ/kg
q_v	单位容积制冷量	kJ/m^3
R	气体常数	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
r	气化潜热	kJ/kg
S	熵	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
s	活塞行程	m
T	绝对温度	K
T_{inv}	转化温度	K
t	温度	$^{\circ}\text{C}$
t_s	标准沸点	$^{\circ}\text{C}$
t_f	凝固点	$^{\circ}\text{C}$
V	容积流量	m^3/s 或 m^3/h
V_h	压缩机的理论输气量	m^3/h
v	比容	m^3/kg
w	单位功	kJ/kg
z	1. 液化系数	kg/kg (加工气体)
	2. 气缸数目	
α_h	微分节流效应	K/kPa
ϵ	制冷系数	
ζ	热力系数	
η_0	热力学完善度	
η_s	绝热效率	
λ	输气系数	
ξ	溶液的质量浓度	

第 8 篇 制 冷

主稿、编写人 张社祐 西安交通大学 教授

符号说明	8-2	3.2 冷凝温度、蒸发温度变化对制冷机性能的影响和制冷机的工况	8-15
1 机械制冷及其应用	8-3	3.2.1 冷凝温度变化的影响	8-15
参考文献	8-4	3.2.2 蒸发温度变化的影响	8-15
2 制冷剂和载冷剂	8-4	3.2.3 单级压缩制冷机的工况	8-15
2.1 制冷剂的种类和编号表示方法	8-4	3.2.4 单级压缩制冷机的工作温度范围	8-16
2.2 制冷剂的热力学性质	8-4	3.3 两级压缩制冷循环	8-16
2.3 制冷剂的实用性质	8-6	3.3.1 两级压缩制冷循环的型式	8-17
2.3.1 制冷剂的相对安全性	8-6	3.3.2 两级压缩制冷循环中间压力的确定	8-19
2.3.2 制冷剂的热稳定性	8-7	3.3.3 两级压缩制冷机的变工况特性	8-19
2.3.3 制冷剂对材料的作用	8-7	3.4 复叠式制冷循环	8-20
2.3.4 制冷剂同水的溶解性	8-7	3.4.1 复叠式制冷循环的型式	8-21
2.3.5 制冷剂同润滑油的溶解性	8-8	3.4.2 有关复叠式制冷循环的几个问题	8-22
2.3.6 制冷剂的泄漏判断	8-8	3.5 混合制冷剂制冷循环	8-22
2.4 常用制冷剂的特性	8-8	3.5.1 常规的单级压缩循环	8-23
2.4.1 无机化合物	8-8	3.5.2 单级压缩单级分凝循环	8-23
2.4.2 氟利昂	8-9	参考文献	8-24
2.4.3 碳氢化合物	8-9	4 制冷压缩机	8-24
2.4.4 混合制冷剂	8-9	4.1 制冷压缩机的种类和工作特点	8-24
2.5 制冷剂的选用	8-9	4.2 活塞式制冷压缩机	8-24
2.5.1 选用制冷剂应考虑的问题	8-9	4.2.1 活塞式制冷压缩机的系列型谱和基本参数	8-24
2.5.2 CFC 的代用问题	8-10	4.2.2 高速多缸型压缩机的典型结构	8-25
2.6 载冷剂	8-10	4.2.3 活塞式压缩机的性能	8-26
2.6.1 载冷剂的种类及选用	8-10	4.3 螺杆式制冷压缩机	8-28
2.6.2 盐水	8-10	4.3.1 螺杆式制冷压缩机的构造及基本参数	8-28
2.6.3 有机物载冷剂	8-10	4.3.2 螺杆式制冷压缩机工作过程的特点及性能	8-29
参考文献	8-11	4.4 离心式制冷压缩机	8-30
3 蒸气压缩制冷循环	8-11	4.4.1 离心式制冷压缩机的构造及特点	8-30
3.1 单级压缩制冷循环	8-11	4.4.2 离心式制冷压缩机的性能	8-31
3.1.1 单级压缩制冷机的基本组成和工作过程	8-11	参考文献	8-32
3.1.2 理论循环及其性能指标	8-11	5 蒸气压缩式制冷机的设备和工艺流程	8-32
3.1.3 液体过冷、吸气过热对循环的影响和回热循环	8-13	5.1 蒸气压缩式制冷机的传热设备	8-32
3.1.4 实际循环	8-14		

5.1.1	冷凝器和过冷器	8-32
5.1.2	蒸发器和冷凝蒸发器	8-33
5.1.3	中间冷却器和回热器	8-34
5.2	蒸气压缩式制冷机的节流机构	8-34
5.2.1	节流机构的功用及种类	8-34
5.2.2	浮球调节阀	8-34
5.2.3	热力膨胀阀	8-35
5.3	蒸气压缩式制冷机的辅助设备	8-35
5.3.1	制冷剂的贮存和分离设备	8-35
5.3.2	制冷剂的净化设备	8-36
5.3.3	润滑油的分离及收集设备	8-36
5.4	制冷工艺流程简介	8-37
5.4.1	冷水机组的工艺流程	8-37
5.4.2	冷库用氨制冷工艺流程	8-39
5.4.3	石油化工用制冷工艺流程	8-39
6	低温制冷与气体液化	8-40
6.1	低温工质的性质	8-40
6.1.1	低温工质的种类及热力学性质	8-40
6.1.2	空气及其组成气体	8-40
6.1.3	氢	8-41
6.1.4	氮	8-41
6.2	低温制冷方法	8-42
6.2.1	气体的绝热节流	8-42
6.2.2	气体的等熵膨胀	8-43
6.3	气体液化的热力学分析	8-43
6.3.1	气体液化的理论最小功	8-43
6.3.2	气体液化循环的性能指标	8-44
6.4	绝热节流气体液化循环	8-44
6.4.1	一次节流液化循环	8-44
6.4.2	有预冷的一次节流液化循环	8-45
6.4.3	二次节流液化循环	8-46
6.5	带膨胀机的气体液化循环	8-47
6.5.1	克劳特循环	8-47
6.5.2	海兰德循环和卡皮查循环	8-48
6.5.3	带膨胀机的双压循环	8-49
6.6	其他型式的气体液化循环	8-49
6.6.1	复叠式制冷气体液化循环	8-49
6.6.2	混合制冷剂制冷天然气液化循环	8-49
6.6.3	氨制冷气体液化循环	8-50
6.7	气体液化及分离装置流程简介	8-50
6.7.1	大型氢液化装置	8-50
6.7.2	合成氨生产用大型空气分离装置	8-51
参考文献		8-52
7	吸收制冷	8-52
7.1	吸收制冷原理	8-52
7.2	吸收式制冷机的工质	8-53
7.2.1	工质的种类	8-53

7.2.2	溴化锂水溶液	8-54
7.2.3	氨水溶液	8-54
7.3	溴化锂吸收式制冷机	8-54
7.3.1	一级发生溴化锂吸收式制冷机	8-54
7.3.2	两级发生溴化锂吸收式制冷机	8-55
7.3.3	两级吸收溴化锂吸收式制冷机	8-56
7.4	氨水吸收式制冷机	8-57
参考文献		8-57
一般参考文献		8-57

符号说明

C	比热	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
D	气缸直径	m
G	质量流量	kg/s 或 kg/h
h	焓	kJ/kg
N	功率	kW
n	转速	r/min
p	压力	kPa
Q	1. 热量	kJ
	2. 单位时间转移的热量	kW
Q_0	制冷量	kW
q_0	单位制冷量	kJ/kg
q_v	单位容积制冷量	kJ/m^3
R	气体常数	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
r	气化潜热	kJ/kg
S	熵	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
s	活塞行程	m
T	绝对温度	K
T_{inv}	转化温度	K
t	温度	$^{\circ}\text{C}$
t_s	标准沸点	$^{\circ}\text{C}$
t_f	凝固点	$^{\circ}\text{C}$
V	容积流量	m^3/s 或 m^3/h
V_h	压缩机的理论输气量	m^3/h
v	比容	m^3/kg
w	单位功	kJ/kg
z	1. 液化系数	kg/kg (加工气体)
	2. 气缸数目	
α_h	微分节流效应	K/kPa
ϵ	制冷系数	
ζ	热力系数	
η_0	热力学完善度	
η_s	绝热效率	
λ	输气系数	
ξ	溶液的质量浓度	

σ 压力比

下 标

c —— 冷凝的
 e —— 蒸发的
 L —— 低压级的
 p —— 定压的
 cr —— 临界状态的
 H —— 高压级的
 m —— 中间的
 tr —— 三相点的

1 机械制冷及其应用

一百多年来,在空气调节、食品的冷加工和冷藏冷运、工业生产的某些环节和科学研究方面,主要是依靠人工制冷方法提供冷量,并在此基础上发展了制冷技术和低温技术(也称普通冷冻和深度冷冻)。

“制冷”是指从低温物体吸热量并将其转移到环境介质中去的过程,其功用是使物体降温或保持比环境介质温度更低的低温条件。制冷技术和低温技术以所达到的温度来区分。按照现在的概念,所达到的温度在120K以上是属于制冷技术的范围,在120K以下是属于低温技术范围。

制冷有多种方法,在制冷技术和低温技术领域内最广泛使用的是机械制冷,包括压缩制冷、吸收制冷和蒸汽喷射制冷。除此之外,还有热电制冷、磁制冷以及在超低温领域(0.3K以下)内应用的 $\text{He}^3\text{-He}^4$ 稀释制冷、 He^3 压缩制冷和核绝热退磁制冷等。

制冷是一个不能自发进行的过程。根据热力学理论,要实现制冷过程需以某种能量的消耗作为补偿。机械制冷是以消耗机械能或热能作为补偿。由热力学的基本定律可以推知,理想的制冷循环应是逆卡诺循环。设实现循环的工质向温度为 T_1 的被冷却物体吸热(制冷)

Q_1 ,向温度为 T_2 的环境介质放热 Q_2 ,则所消耗的功为 $W=Q_2-Q_1$,在没有传热温差的情况下循环的制冷系数可表示为

$$\epsilon_c = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (1-1)$$

在实际制冷循环中,因存在各种损失,其制冷系数将小于卡诺循环的制冷系数。

机械制冷按其实现制冷循环的方式可分为蒸气制冷和气体制冷两种类型。蒸气制冷主要用于制冷技术领域,它是利用制冷工质的聚集态变化来实现能量转换的。在这种制冷方法中,制冷工质的蒸气首先被压缩到较高的压力,并在外部冷却介质的作用下转变为液体,再经节流,压力和温度同时降低(节流时不可避免地要产生一定量的蒸气),利用低压力下制冷工质液体的蒸发即可制取冷量。在这种制冷方法中,所用的外部冷却介质可以是自然界的空气、冷却水,也可以是前一级制冷机所提供的正在蒸发的制冷工质液体。因之,这种制冷方法所用的制冷工质须具有这样的特性,即在常温或普通低温下能够液化。

气体制冷是用在相当低的温度下才能液化的空气、氮、氢、氦等气体作为工质,而且是利用气体膨胀过程的冷效应提供冷量。在这种制冷方法中,气体被压缩到较高的压力并用适当方法预冷之后,令其经节流阀或膨胀机进行膨胀以达到较低的温度,而利用低温气体的复热过程即可制冷。只要气体膨胀后达到的温度足够低,就可使气体液化;不过气体液化所需冷量仍然是依靠气体的膨胀提供,而不是依靠外部冷却介质来冷却。气体制冷主要用于低温技术领域。

机械制冷广泛用于人民生活、工业生产、交通运输、科学研究和国防设施的许多方面。化学工业是机械制冷的主要用户之一。在化工生产过程中,机械制冷可用于气体的液化、混合气体的分离和净化、石油产品的脱蜡、盐类的结晶、反应热的去除和反应速度的控制等。表1-1给出机械制冷的类型、特点及主要应用途径。

表 1-1 机械制冷的类型、特点及用途

类 型	制冷工质种类	制冷温度范围,℃	主 要 用 途	
蒸 气 制 冷	压 缩 式	氨、氟利昂、碳氢化合物	5~-150	空气调节,生产工艺用冷水设备,家用及商用制冷设备,食品的冷加工、冷藏及冷运,化工、石油及天然气工业,建筑工程
	吸 收 式	$\text{LiBr-H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2$	10~-65	空气调节,生产工艺用冷水设备,家用及医用冰箱,化学工业
	蒸 汽 喷 射 式	H_2O	0 以上	生产性空气调节,生产工艺用冷水设备
气 体 制 冷	空气压缩式	空气	-150 以上	航空及机械、仪表工业中的空气调节及环境模拟
	气体回热式	H_2 、 He 等	-100~-270	液氮、液氦设备,红外技术、超导技术用制冷设备
	气体液化	天然气、空气、 O_2 、 N_2 、 H_2 、 He 等	-150~-269	天然气、空气、氧、氮、氢、氦等的液化,气体的净化,混合气及裂解气的分离

注:本表参考了文献[1]中表 79.1-1。

参考文献

[1] 机械工程手册、电机工程手册编辑委员会,《机械工程手册》第79篇,79—1页,北京,机械工业出版社,1980年。

2 制冷剂 and 载冷剂

2.1 制冷剂的种类和编号表示方法

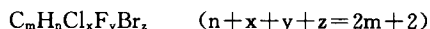
在制冷机系统中完成制冷循环以实现能量转换的工质称为制冷工质,或称制冷剂。制冷剂在制冷机系统中循环流动并不断发生状态变化,在外功或热源所加热量的作用下,向被冷却物体吸取热量(即制冷),连同外功转化成的热量或热源所加热量,一并转移给环境介质。

通常所说的制冷剂实指制冷技术领域内蒸气制冷所用的制冷工质。这类制冷工质在常温或普通低温下能够液化,因而其临界温度不很低,标准沸点约在 $100\sim-150^{\circ}\text{C}$ 之间。

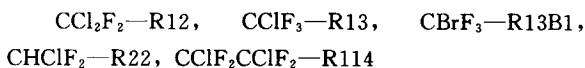
早期使用的制冷剂有二氧化硫、氨、氯甲烷、氯乙烷和二氧化碳等,现在除氨之外其它几种已很少使用(二氧化碳还在干冰制造中使用)。20世纪初曾提出使用碳氢化合物为制冷剂,但由于它们具有较强的燃烧性和爆炸性,仅在石油化工及天然气工业中得到应用。1930年以后各种氟利昂相继被应用,由于其不燃烧、毒性小、腐蚀性小、分子量大和排气温度低等特点,应用日益广泛,在很多场合取代了其它制冷剂。以氟利昂的互溶性为基础,1950年以后人们组成了多种共沸混合制冷剂和共非沸混合制冷剂,将制冷剂的应用提高到一个新的阶段。制冷剂的应用仍在发展之中,新的品种不断出现,一些老的品种将逐渐被淘汰。

当前,能用作制冷剂的物质有80多种。为了称谓和书写的方便,国家标准GB 7778—87规定了制冷剂的编号表示方法,现按制冷剂的种类分别介绍如下。

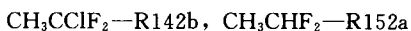
①氟利昂:对制冷剂规定编号最早是从氟利昂开始的。氟利昂是烷烃的卤族元素衍生物(卤代烃)的总称。氟利昂的编号规则是根据化合物的结构确定的。氟利昂的分子通式可以表示为



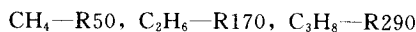
其编号是用字母R和随后的数字 $(m-1)(n+1)(y)B(z)$ 组成,且当 $(m-1)=0$ 时不写出, $z=0$ 时字母B省略。例如



乙烷系的同分异构体都具有相同的编号,但对最对称的一种数字后不带任何符号;而随着同分异构体变得愈不对称时,在数字后附加字母a、b、c等。例如

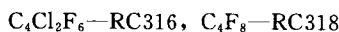


②烷烃:按氟利昂的编号规则。例如

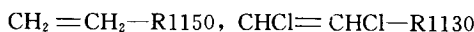


但丁烷不按上述规则,而是规定为R600。

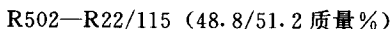
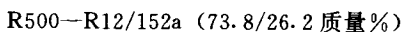
③环状衍生物:按氟利昂编号规则,但在R后加字母C。例如



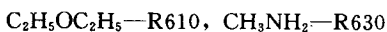
④烯烃及其卤族元素衍生物:在R后先写数字1,再写按氟利昂编号规则的数字。如



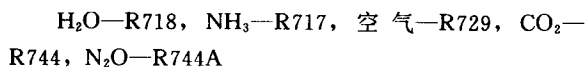
⑤非共沸和共沸混合制冷剂:用制冷剂编号和组成的质量比例来表示。其中已商品化的非共沸制冷剂依应用先后在400序号中顺次规定其编号,已商品化的共沸混合制冷剂依应用先后在500序号中顺次规定其编号。例如



⑥其它有机化合物:规定按600编号,每种化合物的编号是任选的。例如



⑦无机化合物:规定按700编号,每种化合物的编号为700加化合物的分子量。例如



当两种化合物的分子量相同时,用字母A、B、C予以区分。

一些主要制冷剂的名称、化学分子式和编号在表2-1中给出。

2.2 制冷剂的热力学性质

在表2-1中给出近40种制冷剂的物性数据,其中包括一些重要的热力学性质数据。

制冷剂的热力学性质是其在特定情况下被选用的基础,同时它对制冷循环的特性及制冷机的工作特性也会产生一定的影响。在制冷剂的热力学性质中对制冷机起重要影响作用的有如下几种。

①标准沸点:标准沸点是指制冷剂液体在标准大气压力(760mmHg=101.32kPa)下的饱和温度,以符号 t_s 表示,它是决定制冷剂适用场合的主要依据。按标准沸点的高低可将制冷剂分为三类,如表2-2所示。

②饱和蒸气压力同温度的关系:图2-1示出一些制冷剂的饱和蒸气压力同温度的关系曲线,它可用来比较在蒸发温度和冷凝温度给定的情况下选用不同制冷剂时蒸发压力和冷凝压力的高低。通常,希望蒸发压力高于大气压力,以避免空气及其中的水分漏入制冷系统;希望冷凝压力不要太高,以便可以使用轻型设备和管道。

③凝固温度:所选用制冷剂的凝固温度应远低于制

表 2-1 制冷剂的物性参数

名称	化学 分子式	编号	分子量	标准 沸点 $t_s, ^\circ\text{C}$	凝固 点 $t_f, ^\circ\text{C}$	临界 温度 $t_{cr}, ^\circ\text{C}$	临界 压力 p_{cr}, kPa	临界 比容 $v_{cr}, \text{L/kg}$	绝热 指数 κ	安全 类别
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
烷 烃 及 其 衍 生 物										
四氯化碳	CCl_4	R10	153.8	76.7	-22.9	283.14	4560	1.792	1.18	2
三氯氟甲烷	CCl_3F	R11	137.38	23.82	-111	198.0	4406	1.804	1.13	1
二氯二氟甲烷	CCl_2F_2	R12	120.93	-29.79	-158	112.0	4113	1.792	1.14	1
氯三氟甲烷	CClF_3	R13	104.47	-81.4	-181	28.8	3865	1.729		1
溴三氟甲烷	CBrF_3	R13B1	148.93	-57.75	-168	67.0	3962	1.342	1.116	1
四氟化碳	CF_4	R14	88.01	-127.9	-184.9	-45.7	3741	1.598	1.220	—
二氯氟甲烷	CHCl_2F	R21	109.2	8.8	-135	178.5	5168	1.917	1.160	1
氯二氟甲烷	CHClF_2	R22	86.48	-40.76	-160	96.0	4974	1.904	1.160	1
三氟甲烷	CHF_3	R23	70.02	-82.1	-155	25.6	4833	1.942		—
二氯甲烷	CH_2Cl_2	R30	84.93	40.2	-97	237.0	6077		1.18	2
氯甲烷	CH_3Cl	R40	50.49	-12.4	-97.8	143.1	6674	2.834	1.20	2
甲烷	CH_4	R50	16.04	-161.5	-182.2	-82.5	4638	6.181		3
三氯三氟乙烷	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	R113	187.39	47.57	-35	214.1	3437	1.736	1.09	1
二氯四氟乙烷	$\text{CClF}_2\text{CClF}_2$	R114	170.94	3.8	-94	145.7	3259	1.717	1.107	1
氯五氟乙烷	CClF_2CF_3	R115	154.48	-39.1	-106	79.9	3153	1.629	1.09	1
二氯三氟乙烷	CHCl_2CF_3	R123	152.9	27.9	-107	183.8	3670	1.818	1.09	—
四氟乙烷	CHF_2CHF_2	R134a	102.0	-26.2	-101.0	101.1	4060	1.942	1.11	—
氯二氟乙烷	CH_3CClF_2	R142b	100.5	-9.8	-131	137.1	4120	2.297	1.135	—
二氟乙烷	CH_3CHF_2	R152a	66.05	-25.0	-117	113.5	4492	2.741		—
乙烷	CH_3CH_3	R170	30.07	-88.8	-183	32.2	4891	5.182	1.25	3
丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	R290	44.10	-42.07	-187.7	96.8	4254	4.545	1.13	3
八氟环丁烷	C_4F_8	RC318	200.04	-5.8	-41.4	115.3	2781	1.611		1
丁烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	R600	58.13	-0.3	-138.5	152.0	3794	4.383		3
异丁烷	$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	R600a	58.13	-11.73	-160	135.0	3645	4.236		3
共 沸 混 合 制 冷 剂										
R12/152a(73.8/26.2%)	$\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{CH}_3\text{CHF}_2$	R500	99.31	-33.5	-159	105.5	4428	2.016		1
R22/115(48.8/51.2%)	$\text{CHClF}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_3$	R502	111.63	-45.4		82.2	4072	1.785		1
R23/13(40.1/59.9%)	$\text{CHF}_3/\text{CClF}_3$	R503	87.5	-88.7		19.5	4182	2.035		1
R32/115(48.2/51.8%)	$\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_3$	R504	79.2	-57.2		66.4	4758	2.023		—
烯 烃 及 其 衍 生 物										
三氯乙烯	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	R1120	131.39	87.2	-73	271.1	5016			—
二氯乙烯	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	R1130	96.95	47.8	-50	243.3	5478			2
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	R1150	28.05	-103.7	-169	9.3	5114	4.37		3
丙烯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	R1270	42.09	-47.7	-185	91.8	4618	4.495		3
其 它 有 机 化 合 物										
乙醚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	R610	74.12	34.6	-116.3	194.0	3603	3.790	1.08	—
甲酸甲酯	HCOOCH_3	R611	60.05	31.8	-99	214.0	5994	2.866	1.12	2
甲胺	CH_3NH_2	R630	31.06	-6.7	-92.5	156.9	7455		1.180	—
乙胺	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	R631	45.08	16.6	-80.6	183.0	5619		1.15	—
无 机 化 合 物										
氨	NH_3	R717	17.03	-33.3	-77.7	133.0	11417	4.245	1.30	2
水	H_2O	R718	18.02	100	0	374.2	22103	3.128	1.33	—
二氧化碳	CO_2	R744	44.01	-78.4	-56.6	31.1	7372	2.135	1.30	1

注:本表根据文献[1,2,3]编制。

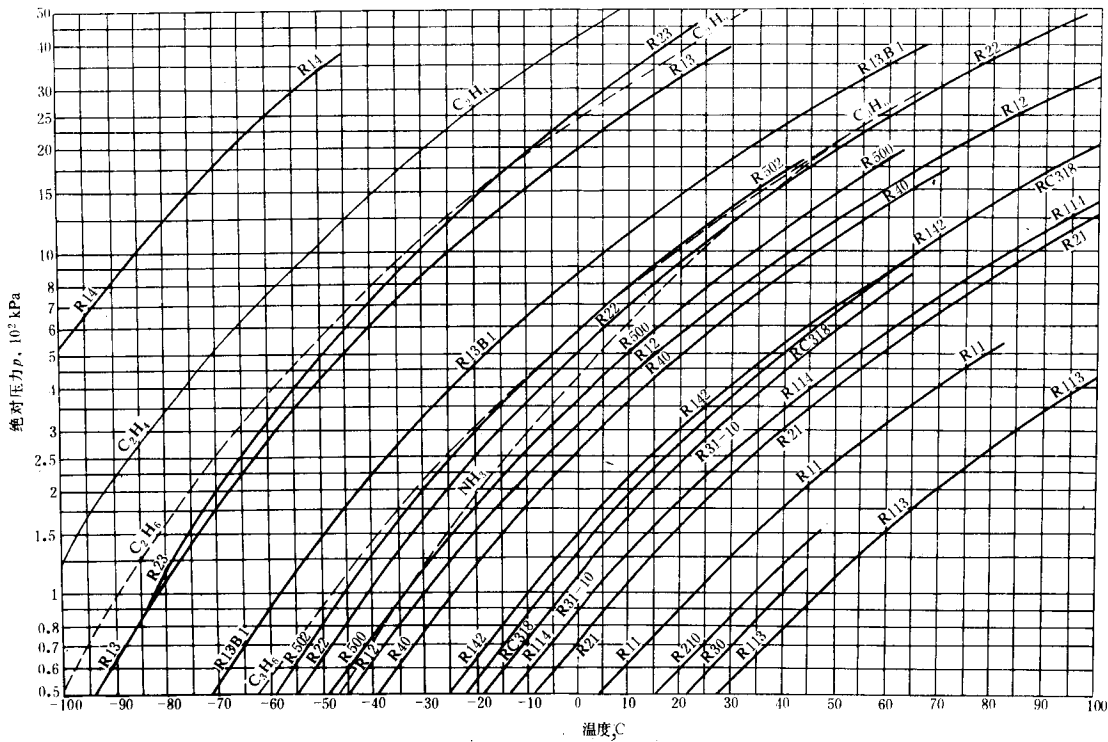


图 2-1 制冷剂的饱和蒸气压力-温度曲线

表 2-2 制冷剂按标准沸点 t_s 分类

类别	$t_s, ^\circ\text{C}$	30°C时的 冷凝压力 kPa	制冷剂 举例	应用举例
高温制冷剂 (低压制冷剂)	>0	约 <300	R11, R21 R113, R114	空调, 热泵, 工艺低温水
中温制冷剂 (中压制冷剂)	$-60 \sim 0$	约 300 ~ 2000	R12, R22 R717, R500 R502, R290 R1270	空调, 热泵, 工艺低温水, 制冰, 冷藏, 工 业生产过程
低温制冷剂 (高压制冷剂)	<-60	约 >2000	R13, R14 R503, R170 R1150	化工等生产 用低温设备

冷机工作时的最低温度, 以防制冷剂凝固。

④临界温度和压力: 所选用制冷剂的工作温度和压力应远低于其临界温度和压力。为了避免过低的蒸发压力、过高的冷凝压力和过高的排气温度, 同时为了使制冷循环具有较高的热力学完善度, 制冷剂的工作温度和压力宜在如下范围内选择

$$\frac{T}{T_{cr}} = 0.5 \sim 0.85, \quad \frac{P}{P_{cr}} < 0.4$$

⑤绝热指数: 制冷剂的绝热指数小时, 压缩机的排气温度低, 因而可以采用比较大的压力比。

⑥液体比热: 液体比热越小越好, 如果其值较大, 则高压液体节流时要产生较多的蒸气, 降低循环的单位制冷量。

除此之外, 制冷剂的分子量、气化潜热和蒸气的比容对制冷循环的特性及制冷压缩机的工作特性都有一定的影响, 这将在 7.3 章和 7.4 章中陆续讲到。

2.3 制冷剂的实用性质

在选择制冷剂及设计和运用制冷机时, 还需要考虑与制冷剂的化学性质及物理化学性质密切相关的实用性质。

2.3.1 制冷剂的相对安全性

燃烧性、爆炸性和对人体的毒性是评价制冷剂相对安全性的三个方面。国家标准 GB 7778-87 对制冷剂进行了安全分类, 共分为三个类别, 已在表 2-1 中示出。第一类制冷剂较为安全, 在一般情况下是无毒的, 在正常使用中也是不易燃烧或不易爆炸的; 第二类制冷剂对人体有毒, 其中有几种是易燃易爆, 其爆炸的下限容积浓度在 3.5% 以上; 第三种制冷剂较为危险, 虽在一般情况下对

人体无毒,但易于燃烧和爆炸,其爆炸的下限容积浓度在3.5%以下。

单就对人体的毒性而言,根据美国保险商实验室的规定,制冷剂的毒性可分为六级:

1级:如二氧化硫,当容积浓度为0.5%~1%时经5分钟可引起死亡或重症;

2级:如氨、溴乙烷,当容积浓度为0.5%~1%时经30分钟可引起死亡或重症;

3级:如R10,当容积浓度为2%~2.5%时经60分钟可引起重症或致死;

4级:如R30、R1130,当容积浓度为2%~2.5%时经2小时能引起重症;

5级:如R11、R113、CO₂、R22及烷烃,当容积浓度小于20%时2小时内不会引起危害;

6级:如R12、R114,当容积浓度大于20%时2小时内不会引起危害。

而且对于氟利昂制冷剂来说,含氟原子越多(如R13、R23、R115、RC318),毒性越小。

易燃的制冷剂气体,在空气中的浓度达一定的数值时,遇到明火就会爆炸。各种制冷剂的爆炸特性差别很大,如表2-3所示。

表 2-3 一些制冷剂的爆炸特性^[4]

制冷剂	安全类别	在空气中的爆炸极限		最大爆炸压力 10 ² KPa	达最大压力 所需时间 s
		容积%	g/m ³		
R40	2	8.1~17.2		4.85	0.11
R50	3	5~14	33~93		
R170	3	3.1~12.5	39~156		
R290	3	2.9~9.5	42~174		
R717	2	16~25		3.5	0.175
R1130	2	5.6~11.4		5.4	0.095
R1150	3	3~3.4	35~398		

2.3.2 制冷剂的热稳定性

制冷剂的热稳定性以其分解温度为标志,分解温度越高稳定性越好。各种制冷剂的分解温度均在200℃以上,在正常使用和保管条件下是不会分解的。但在异常情况下对这一问题仍需重视。制冷剂分解之后不但失去其作为制冷剂的特性,有些在分解后还会产生危害。

当温度超过250℃时氨会分解成氮和氢,而氢具有很强的爆炸特性。丙烷当含有氧时在460℃时开始分解,达830℃完全分解。R12同铁、铜等金属接触时在410~430℃时分解,R22与铁接触时在550℃时分解;而含氟原子的氟利昂(如R11、R12)与明火接触时能分解出有毒的光气(COCl₂)。

2.3.3 制冷剂对材料的作用

各类制冷剂对金属材料的腐蚀作用是各不相同的。

氨对钢铁无腐蚀作用,但当含有水分时会腐蚀锌、铜及除磷青铜以外的其它铜合金。二氧化碳对所有金属材料都不起作用。

烃类制冷剂对金属没有腐蚀作用。

各种氟利昂制冷剂当不含水时对大多数金属材料无腐蚀作用,唯含镁量超过2%的铝、镁、锌合金除外。但当制冷机系统中有水分和空气存在时,氟利昂会水解而产生酸性物质(HCl、HF),将导致金属腐蚀。

氟利昂属有机制冷剂,能溶解各种有机物质,例如天然橡胶、树脂等。对于合成橡胶、塑料等高分子化合物,氟利昂虽无明显的溶解作用,但却会起“膨润”作用,使之变软、膨胀、鼓泡而失去作用。这种膨润作用能力的大小与氟利昂的组成及结构有关,一般来说,含氯原子越多膨润作用能力越强。

2.3.4 制冷剂同水的溶解性

不同种类的制冷剂溶解水的能力是不同的。

氨与水可以任意比例互相溶解,组成呈碱性的氨水溶液。当氨制冷机系统中有水分时,因溶解度较大,在运转中水分不会析出,不会出现节流阀冰塞现象;但含水量较多时会对某些金属材料引起腐蚀。

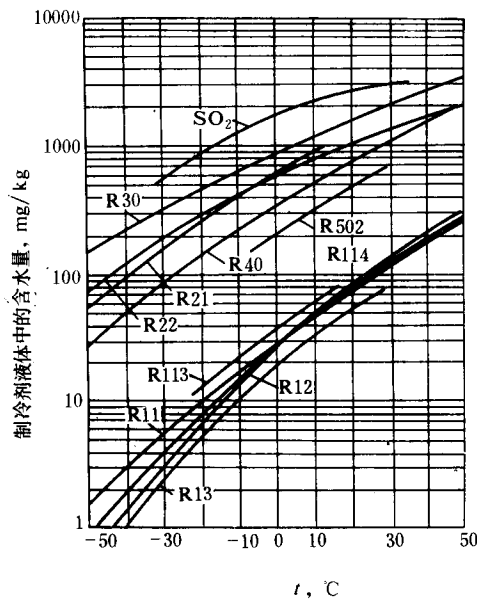


图 2-2 水在氟利昂液体中的溶解度

氟利昂及烃类制冷剂与水难于互溶。图2-2示出水在一些氟利昂液体中的溶解度,其值一般不大,且随着温度的降低迅速减小。当氟利昂制冷机系统中的含水量超

过在氟利昂液体中的溶解度时,一部分水析出,当温度降到 0°C 以下时水分冻结而使节流机构堵塞。

2.3.5 制冷剂同润滑油的溶解性

各种制冷剂同润滑油均能互相溶解,而溶解的程度同制冷剂、润滑油的种类有关,同时也与温度和压力有关。在制冷机的工作温度范围内,按照溶解程度可将制冷剂分为三类。

第一类是微溶或难溶的制冷剂,包括 NH_3 、 CO_2 、R13、R14、R115等。用这类制冷剂时,压缩机内润滑油的粘度无显著变化,不会影响润滑;润滑油进入制冷机系统后不会影响制冷剂的蒸发温度,但会在换热器传热表面上形成油膜而影响传热。进入制冷机系统的润滑油将积存在贮液器及蒸发器中,很容易排放出来。

第二类是可完全互溶的制冷剂,包括R11、R12、R21、R40、R113及烃类制冷剂。应用这类制冷剂时,压缩机内的润滑油会因制冷剂的溶入(其溶入量取决于油的温度及上方的压力)而变稀,使油位改变、粘度下降、影响润滑;润滑油进入制冷机系统后不会在冷凝器传热面上形成影响传热的液膜,但会在蒸发器中逐渐积存起来,使蒸发温度升高、传热恶化。进入制冷机系统的润滑油与制冷剂互溶,无法分离排放,故需使用能自动回油的蒸发器。

第三类是只能部分互溶的制冷剂,有R22、R114、R500等。这类制冷剂在常温时与润滑油完全互溶,而在较低温度时分离为两层,分别称为贫油层和富油层。应用这类制冷剂时对制冷机的运转带来的影响同第二类制冷剂是一样的;而且进入制冷机系统的润滑油也是无法分离排放,故也需使用结构上能自动回油的蒸发器。

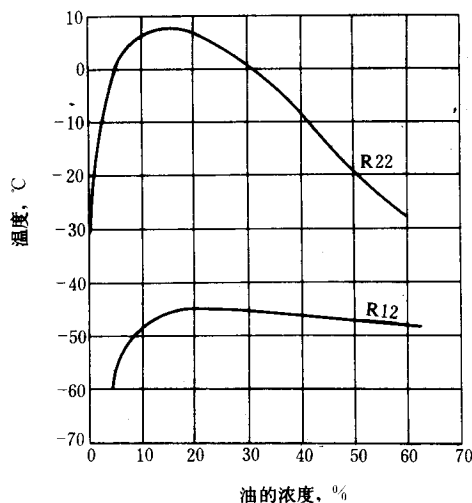


图 2-3 R22 等同润滑油的溶解曲线

R22 等的上述特性可用图 2-3 所示的同润滑油的溶解曲线来解释。图 2-3 所示曲线是实验得到的,曲线有一个最高点,该点对应的温度称溶解临界温度。当高于这一临界温度时 R22 同润滑油完全互溶,不会分层,这相当于贮液器、冷凝器内的情况;当低于这一临界温度时则分为贫油和富油两层,相当于蒸发器中的情况。对于 R12,临界温度较低,在单级压缩制冷机工作温度范围内它同润滑油始终是互溶的;如果进一步降低温度(如在两级压缩制冷机的蒸发器中),它也会出现分层现象。

2.3.6 制冷剂的泄漏判断

制冷机系统除可用充入适量气体(氮或空气)和涂抹皂液法进行检漏外,还可用充入适量制冷剂气体的方法并利用制冷剂本身的特性进行检漏。制冷机系统在运转过程中的检漏就属后一种情况。

氨有强烈的刺激性臭味,依靠人的嗅觉很容易判断是否有泄漏。但用此法难以确定出漏点。因氨水溶液呈碱性,故可用润湿的酚酞试纸进行检漏;如有泄漏试纸立即变为红色。

氟利昂在火焰下会放出卤素,而卤素能与灼热的铜发生反应生成卤化铜,并在火焰下呈现一种特殊的颜色。应用这一特性设计了卤素喷灯,它是通过酒精的燃烧加热一块紫铜,并用一吸气管将被检气体吸入喷灯,当被检气体中含有氟利昂时燃烧的火焰即变为黄绿色(当含量小时)或紫色(当含量大时)。对于氟利昂还可用电子检漏仪进行检漏,它对 R12 能检出年泄漏 0.3g 的微漏。

2.4 常用制冷剂的特性

常用的制冷剂有十多种,分述如下。

2.4.1 无机化合物

①水:水用作制冷剂时有较好的实用特性:无毒、无腐蚀性、不燃、不爆、价廉易得,而且流动阻力小、传热效果好,但热力性能差:主要是标准沸点过高,因而工作压力特低、比容很大,单位容积制冷量很小。水现用于吸收式制冷机及蒸汽喷射式制冷机,其蒸发温度需高于 0°C 。

②氨:氨具有良好的热力性能:工作压力适中、单位容积制冷量大,而且粘性小、传热性能好;但实用特性较差:可燃、可爆、有毒、对铜等有腐蚀性。氨是最广泛应用的制冷剂,可用于空调、冷藏、低温,能适用各种型式的制冷压缩机,蒸发温度可控制在 $5\sim-65^{\circ}\text{C}$ 的范围内。空气中氨的含量达 $11\%\sim 14\%$ 时即可以点燃,因此工作区内氨蒸气的浓度应在 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。氨中含有水时虽对正常运转无大影响,但会加剧对金属的腐蚀,故一般规定用作制冷剂的产品氨中的含水量应不超过 0.2% 。

③二氧化碳:二氧化碳曾用于船舶用制冷装置,因其临界温度低,工作压力过高,已被氟利昂取代。现在二氧

化碳主要用来生产干冰。干冰在 760mmHg 压力时的升华温度是 -78.5°C ，升华热约为 573.6kJ/kg ，是一种良好的冷却剂，可用于冷藏运输及科研实验。

2.4.2 氟利昂

氟利昂种类较多，是现代应用最广泛的一类制冷剂。氟利昂的实用性能较好：无毒或基本无毒，燃烧的可能性小，绝热指数小因而制冷机的排气温度低。各种氟利昂的分子量均比较大，适宜应用离心式压缩机。同氨比较，氟利昂的单位容积制冷量较小，传热性能较差，密度大、粘度大因而流动阻力较大；而且价格较贵，易于泄漏。氟利昂的电绝缘性能较好（电击穿强度较大，一般在 100kV/cm 以上），适于使用封闭式及半封闭式压缩机。常用的氟利昂有如下几种：

①R12：是除水以外最安全的制冷剂，不燃、不爆、无毒；气味很弱，当在空气中的含量达 20% 时人才会觉察到。R12 作为制冷剂时热力性能基本良好，在相同工作温度时单位容积制冷量比氨小，但工作压力也较低，故适用于高冷凝温度工况（如用空冷式冷凝器）。R12 可用于各种类型的制冷装置，尤以在冰箱和家用空调器中应用较广；它适用各种型式的制冷压缩机，蒸发温度可低至 -70°C 。R12 对水的含量要求较严，一般规定不得超过 0.0025%。

②R22：R22 也是比较安全的制冷剂，不燃烧，不爆炸，唯毒性稍大于 R12。R22 用作制冷剂时热力性能良好，在温度相同时工作压力和单位容积制冷量同氨相近，而比 R12 约大 65%。R22 可用于各种类型的制冷装置，适用各种型式的制冷压缩机，其应用似比 R12 更为广泛；它在较低温度时饱和蒸气压力比氨高得多，蒸发温度可达 -80°C 。R22 的化学稳定性不如 R12，对有机物有更强的膨润作用；仍属难溶于水的物质，含水量规定小于 0.0025%。

③R11：属高温制冷剂，常用于空调及热泵装置中；分子量大，且蒸发压力常为负压，适用于离心式压缩机。毒性比 R12 稍大，与明火接触时更易分解出光气，故机房严禁明火。

④R13：属低温制冷剂，用于复叠式制冷机的低温部分，可得 $-70\sim-110^{\circ}\text{C}$ 的低温。不燃不爆，毒性比 R12 更小；与润滑油互不溶解，溶解性及对金属的腐蚀性同 R12 相似。

2.4.3 碳氢化合物

常用作制冷剂的碳氢化合物有乙烷、乙烯和丙烷、丙烯等。就其适用温度范围来看，丙烷同 R22 和 R717 相当，而丙烯稍低一些，两者均属中温制冷剂；乙烷同 R13 相当，而乙烯更低一些，两者均属低温制冷剂，宜用于复叠式制冷机的低温部分。碳氢化合物易于燃烧和爆炸，一

般场合不宜使用，但可用于化工及石油化工中。碳氢化合物对金属无腐蚀性，同水难于互溶，但能溶解于润滑油中。

2.4.4 混合制冷剂

混合制冷剂是用两种或两种以上的单质制冷剂按一定的配比混合成的制冷剂，按其蒸发过程的特性可分为共沸混合制冷剂（简称共沸制冷剂）及非共沸混合制冷剂两类。

共沸制冷剂同纯物质一样，在定压下蒸发时蒸发温度恒定不变，而且气相和液相的组成始终相同。现在已使用的共沸制冷剂已有十多种，在表 2-1 中示出其中常用的四种。由表 2-1 中的数据可知，共沸制冷剂的标准沸点比组成它的任一组分的标准沸点都低；因而当蒸发温度相同时，同其组分相比，共沸制冷剂的蒸发压力高，蒸气比容小，单位容积制冷量大。此外，共沸制冷剂的压缩机排气温度也比其组分有所降低。故采用共沸制冷剂是改善制冷剂性能的一种有效方法。

R502 是由 R22 与 R115 组成的与 R12、R22 并行使用的共沸制冷剂，它可代替 R22 获得更低的蒸发温度（单级压缩可达 -40°C ），而且能效比有所增大。R502 排温较低，且用于封闭式压缩机时对电动机有较好的冷却效果。

非共沸混合制冷剂实即由两种纯质制冷剂组成的二元溶液，它在定压下蒸发时温度逐渐升高，气、液相的组成不同且不断发生变化。利用这一特性，制冷机就有可能较好地适应变温热源的情况，适当减小冷凝和蒸发过程中的传热温差，提高循环的热力学完善度。若混合制冷剂中低沸点制冷剂为主要组分，与该低沸点制冷剂相比，混合制冷剂的制冷系数提高，单位容积制冷量减小。当主要组分为高沸点制冷剂时则相反。

2.5 制冷剂的选用

2.5.1 选用制冷剂应考虑的问题

选用制冷剂时应主要从下述四个方面进行考虑，经过综合分析，作出决定。

①应用场合：家用、空调及实验室用制冷设备应从安全性考虑，宜选用无毒、不燃、不爆的制冷剂。生产用特别是石油化工用制冷装置，安全性就不能作为决定性因素；而对于化工用制冷设备尚应考虑制冷剂同原料、产品或中间物质相结合的问题。

②工作压力：应使蒸发压力最好不低于大气压力，以防止空气漏入制冷机系统；冷凝压力不要高，以减小设备和管道承受的压力。此外最好使 $P_c/P_a < 0.4$ ，以提高制冷循环的经济性。

③压缩机的型式：对于离心式压缩机应选用分子量

大的制冷剂，活塞式压缩机应选用单位容积制冷量大的制冷剂；而对于封闭式及半封闭式压缩机应选用对铜无腐蚀性且电绝缘性能好的制冷剂。

④价格：制冷剂充灌量大的（如工业用）制冷装置，应尽可能选用价廉的制冷剂；而当制冷剂充灌量小时价格就不是主要问题。

2.5.2 CFC 的代用问题

自1930年代氟利昂被用作制冷剂以来，以其优异的性质而广泛地用于空调、冷藏及低温等许多方面，并促进了制冷技术的发展。70年代，人们发现氟利昂排入大气后会破坏臭氧层（使臭氧层减薄甚至形成空洞），并产生温室效应。臭氧层被破坏会导致地球表面受到的太阳紫外辐射增强，影响人类的健康，破坏生态平衡，并危及一些农作物的生长。近20年来，这一问题引起各方人士的普遍关注。

氟利昂按其组成可分为含氯的氟化碳（CFC）、含氢和氯的氟化碳（HCFC）及含氢无氯的氟化碳（HFC）三类，其中CFC对臭氧层的破坏能力最强，HCFC次之，而HFC因不含氯而无破坏作用。1987年以来，经过三次国际会议的讨论，决定对R11、R12、R13、R113、R114及R115等15种CFC物质及R10等5种物质到2010年完全停止生产，对34种HCFC物质（包括R22、R123、R142等）从2020年起开始控制。因此，对CFC的代用问题，各个国家都在开展研究工作。

研究工作是多方面的，但首先还是寻找替代工质。到目前为止，对于R11和R12，已初步认定可用R123及R134a分别代替^[5]。这些新工质从1991年起在国际市场上已有货供应。

2.6 载冷剂

2.6.1 载冷剂的种类及选用

在制冷装置中一般多采用直接冷却方式，即利用制冷剂的蒸发直接冷却冷间内的空气，或直接冷却被冷却物体。但在有些情况下则采用间接冷却方式，例如在盐水制冰设备中就是先利用制冷剂的蒸发冷却盐水，再用低温盐水去冷却冰模使水冻结成冰；又如在集中式空气调节装置中就是利用制冷机提供的冷水对空气进行降温除湿处理。在上述情况下，采用间接冷却方式是由生产工艺过程的特性决定的。此外，在一些使用氟利昂的冷库用及工业生产用制冷装置中，为了减少制冷剂的充灌量，也有采用间接冷却方式的。在间接冷却方式中，被冷却对象的热量是通过中间介质传递给在蒸发器中蒸发的制冷剂，这种中间介质起着传送和分配冷量的媒介作用，称为载冷剂，也称第二制冷剂。采用间接冷却方式，除可减少制冷剂的充灌量外，尚有因载冷剂热容量大易于保持温度

恒定的优点。但它也有缺点：系统比较复杂，且增大了被冷却对象与制冷剂之间的温度差。故间接冷却方式一般较少使用。

常用的载冷剂有三类，即水、盐水及有机物载冷剂。水因价廉易得，传热性能良好，蒸发温度在0℃以上的制冷装置广泛采用。

当选用载冷剂时应考虑如下因素：凝固温度应低于最低工作温度；安全性好；无毒、化学稳定、不燃不爆，且对金属不腐蚀或甚少腐蚀；价廉易得、便于保管；比热宜大，密度及粘度宜小。

2.6.2 盐水

常用的有氯化钠盐水及氯化钙盐水。盐水的起始凝固温度随浓度而变，如表2-4所示。氯化钙盐水的共晶温度（-55℃）比氯化钠盐水低，可用于较低温度，故应用较广。氯化钠盐水因无毒，可用于食品的直接接触冷却，且传热性能较氯化钙盐水好。

表 2-4 盐水的凝固温度

相对 密度 15℃	氯化钠盐水			氯化钙盐水		
	浓度 %	100kg 水 加盐量 kg	起始凝 固温度 ℃	浓度 %	100kg 水 加盐量 kg	起始凝 固温度 ℃
1.05	7.0	7.5	-4.4	5.9	6.3	-3.0
1.10	13.6	15.7	-9.8	11.5	13.0	-7.1
1.15	20.0	25.0	-16.6	16.8	20.2	-12.7
1.175	23.1	30.1	-21.2			
1.20				21.9	28.0	-21.2
1.25				26.6	36.2	-34.4
1.286				29.9	42.7	-55.0

氯化钠盐水及氯化钙盐水均对金属材料有腐蚀性，使用时需加缓蚀剂重铬酸钠及氢氧化钠，以使盐水的pH值达7.0~8.5，呈弱碱性。

2.6.3 有机物载冷剂

有机物载冷剂适用于比较低的温度，常用的有如下几种。

(1) 乙二醇、丙二醇的水溶液 乙二醇无色无味，可全溶于水，对金属材料无腐蚀性。乙二醇水溶液使用温度可达-35℃（浓度为45%），但用于-10℃（浓度为35%）时效果最好。乙二醇粘度大，故传热性能较差；稍具毒性，不宜用于开式系统，也不宜与被冷却食品直接接触。

丙二醇是极稳定的化合物，全溶于水，对金属材料无腐蚀性。丙二醇的水溶液无毒，可用直接接触法冷却食品；粘度较大，传热性能较差。丙二醇的使用温度通常为

10℃或-10℃以上。

乙二醇和丙二醇溶液的凝固温度随其浓度而变,如表 2-5 所示。

表 2-5 乙二醇和丙二醇水溶液的凝固温度

容积浓度, %		20	25	30	35
凝固温度 ℃	乙二醇	-8.7	-12.0	-15.9	-20.0
	丙二醇	-7.2	-9.7	-12.8	-16.4
容积浓度, %		40	45	50	
凝固温度 ℃	乙二醇	-24.7	-30.0	-35.9	
	丙二醇	-20.9	-26.1	-32.0	

(2) 甲醇、乙醇的水溶液 在有机物载冷剂中甲醇是最便宜的,而且对金属材料不腐蚀。甲醇水溶液的使用温度范围是 0~-35℃,相应的浓度是 15%~40%;在 -20~-35℃ 范围内具有较好的传热性能。甲醇用作载冷剂的缺点是有毒和可以燃烧,在运送、贮存和使用中应注意安全问题。

乙醇无毒、对金属不腐蚀,其水溶液常用于啤酒厂、化工厂及食品化工厂。乙醇亦可燃,比甲醇贵,传热性能比甲醇差。

(3) 氟利昂 当载冷剂的温度需达 -35℃ 及以下时,由于受凝固温度的限制,同时由于粘度的急剧增大,盐水及上述几种有机物的水溶液已不适于用作载冷剂。在这种情况下,可使用一些氟利昂为载冷剂。

常用作载冷剂的氟利昂有二氯甲烷 (R30)、三氯乙烯 (R1120) 及三氯氟甲烷等,它们的凝固温度很低(见表 2-1),使用温度可低至 -80~-100℃。这些氟利昂用作载冷剂的优点是:化学稳定性好,不燃烧,毒性很小,粘度小因而传热性能好,而且对金属没有腐蚀性。在这些优点方面,以 R11 最为突出,而 R1120 显得稍差(有的资料介绍 R1120 对金属尚有腐蚀性)。

氟利昂的溶解性很小,当用作载冷剂时系统中需设干燥器,以防进入系统的水分析出而结冰。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准 GB 7778-87,《制冷剂编号表示方法》。
- [2] 张祉祐主编,《制冷原理与设备》,18页,北京:机械工业出版社,1987年。
- [3] 张祉祐、石秉三主编:《制冷及低温技术》上册,107页,北京:机械工业出版社,1981年。
- [4] 张祉祐主编,《制冷原理与设备》,26页,北京:机械工业出版社,1987年。
- [5] 蒋能照、吴兆琳、翁文兵编,《新制冷剂热力学性质图和表》,2页,上海:上海交通大学出版社,1992年。

3 蒸气压缩制冷循环

3.1 单级压缩制冷循环

3.1.1 单级压缩制冷机的基本组成和工作过程

图 3-1 示出单级压缩蒸气制冷机的原则性系统图,它是由压缩机、冷凝器、节流阀和蒸发器四个基本设备组成。每种基本设备可以有不同的结构型式和特性,但从热力学角度考虑,其中所进行的过程是相同的。

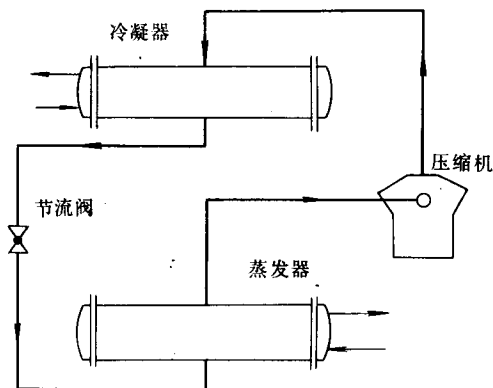


图 3-1 单级压缩制冷机的原则性系统图

制冷机的工作过程可简述如下。在蒸发器中产生的制冷剂蒸气,首先被压缩机吸入并绝热地压缩到冷凝压力 P_c ; 然后进入冷凝器中,被冷却水(或空气)冷却而凝结为压力为 P_c 的高压液体。制冷剂液体经节流阀绝热膨胀,压力降低到蒸发压力 P_e ,同时降温到蒸发温度 t_e ,变为气液两相混合物;之后进入蒸发器中,在低温下吸取被冷却对象(液体载冷剂或空气)的热量而蒸发为蒸气。这样便完成了制冷循环,在低温下吸取被冷却物体的热量,连同压缩功转化的热量一同转移给环境介质。

由以上所述工作过程可看出蒸气压缩制冷的特点如下:(a) 制冷机需是一个封闭系统,制冷剂在其中循环流动,并在一次循环中要连续两次发生聚集态变化;(b) 实现制冷循环的推动力来自压缩机,在它同节流机构的配合作用下将制冷机系统分为低压和高压两个部分,在低压部分通过蒸发器向被冷却物体吸热,在高压部分通过冷凝器向环境介质放热。

3.1.2 理论循环及其性能指标

为了能用热力学理论对单级压缩蒸气制冷机的工作过程进行分析,提出如下假设:(a) 制冷剂流经设备和管道时没有阻力损失,也不泄漏;(b) 除蒸发器和冷凝器

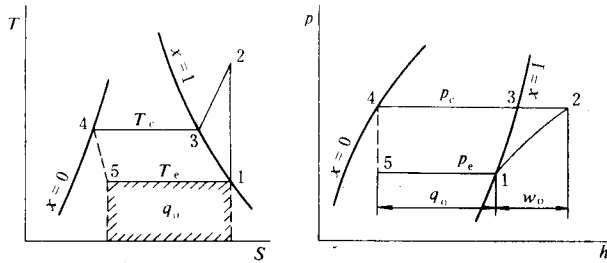


图 3-2 单级压缩制冷机理论循环的温熵图和压焓图

外,其它设备和管道均在绝热条件下工作,制冷剂流过时不与外部介质发生热交换;(c)压缩过程中不存在不可逆损失。根据这些假定,可对单级压缩蒸气制冷机的工作过程加以理想化,从而抽象出单级压缩制冷机的理论循环,如图 3-2 所示。图中 1-2 为等熵压缩过程,2-3-4 为等压冷却和冷凝过程,4-5 为绝热节流过程,5-1 为等压蒸发过程。

为了说明单级压缩制冷机理论循环的性能,常采用下述性能指标

$$\begin{aligned} \text{单位制冷量} \quad q_0 &= h_1 - h_4 = r_c(1 - x_5) \quad \text{kJ/kg} \\ \text{单位容积制冷量} \quad q_v &= q_0 / v_1 \quad \text{kJ/m}^3 \\ \text{单位理论功} \quad w_0 &= h_2 - h_1 \quad \text{kJ/kg} \\ \text{单位冷凝热量} \quad q_c &= h_2 - h_4 = q_0 + w_0 \quad \text{kJ/kg} \\ \text{制冷系数} \quad \epsilon_0 &= \frac{q_0}{w_0} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (3-1) \end{aligned}$$

在上述定义式中, r_c 是制冷剂液体在温度 t_c 下的气化潜热, x_5 是节流以后气液混合物的干度。

制冷系数是制冷循环的一个重要经济性指标,它表示每消耗单位功所能获得的冷量。制冷循环的经济性还

可用循环的热力学完善度 η_0 (或称循环效率) 来表示,它是定义为制冷系数 ϵ_0 与工作于相同蒸发温度和冷凝温度之间的逆卡诺循环的制冷系数 ϵ_c 之比

$$\eta_0 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_c} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \frac{T_c - T_e}{T_c} \quad (3-2)$$

如果制冷机的制冷量为 Q_0 kW, 则借助于循环的性能指标可求出制冷剂的循环量

$$G = Q_0 / q_0 \quad \text{kg/s} = 3600 Q_0 / q_0 \quad \text{kg/h} \quad (3-3)$$

制冷机所需的理论功率

$$N_0 = G w_0 = Q_0 / \epsilon_0 \quad \text{kW} \quad (3-4)$$

以及制冷压缩机的容积输气量

$$V_0 = G v_1 = Q_0 / q_v \quad \text{m}^3/\text{s} = 3600 Q_0 / q_v \quad \text{m}^3/\text{h} \quad (3-5)$$

表 3-1 给出单级压缩制冷机在 $t_e = -15^\circ\text{C}$ 、 $t_c = 30^\circ\text{C}$ 情况下使用不同制冷剂时理论循环的性能指标以及当制冷量为 1kW 时制冷剂的流量和压缩机的理论功率。

表 3-1 单级压缩制冷机用不同制冷剂时理论循环性能比较

$t_e = -15^\circ\text{C}$ $t_c = 30^\circ\text{C}$ $Q_0 = 1\text{kW}$

项 目	单 位	R11	R12	R22	R502	R717
蒸发压力 P_e	10^2kPa	0.2025	1.826	2.957	3.4855	2.3636
冷凝压力 P_c	10^2kPa	1.254	7.449	11.919	13.189	11.690
理论排气温度	$^\circ\text{C}$	45	38	54	38	106
单位制冷量 q_0	kJ/kg	154.8	116.38	162.88	104.44	1098.4
单位容积制冷量 q_v	kJ/m ³	203.1	1277.9	2098.3	2060.6	2167.2
单位理论功 w_0	kJ/kg	32.0	25.6	34.5	24.9	264.9
单位冷凝热量 q_c	kJ/kg	186.8	141.98	197.38	129.34	1363.3
制冷系数 ϵ_0		4.8375	4.5461	4.7212	4.1944	4.1465
卡诺循环制冷系数 ϵ_c		5.7367	5.7367	5.7367	5.7367	5.7367
热力学完善度 η_0		0.8433	0.7925	0.8229	0.7311	0.7228
1kW 制冷量时制冷剂流量 G	kg/h	23.26	30.93	22.1	34.47	3.277
1kW 制冷量时理论功率 N_0	kW	0.2067	0.2199	0.2118	0.2384	0.2411
1kW 制冷量时容积输气量 V_0	m ³ /h	17.725	2.817	1.716	1.747	1.661

3.1.3 液体过冷、吸气过热对循环的影响和回热循环

在图 3-1 所示制冷机系统的冷凝器后加设一个过冷器,用深井水将制冷剂液体进一步冷却,称为过冷。在过冷过程中液体的温降 ΔT_c 称为过冷度。具有过冷的单级压缩制冷循环的温焓图如图 3-3 所示,其中 4-4' 为液体的过冷过程。制冷剂液体由于在节流前温度降低,节流后产生的蒸气量减少,因而单位制冷量增大为

$$q'_{0'} = h_1 - h_{4'} = (h_1 - h_4) + (h_4 - h_{4'}) = q_0 + c' \Delta t_c$$

而单位理论功 w_0 未变,故制冷系数增大为

$$\epsilon'_{0'} = \frac{q'_{0'}}{w_0} = \epsilon_0 + \frac{c'}{w_0} \Delta t_c$$

其中 c' 是液体的比热容。因之可知,过冷可以提高循环的经济性;且 Δt_c 越大,提高得越多。

前面对循环进行分析时均假定压缩机吸入的是饱和蒸气。如果吸气温度高于 p_c 压力下的饱和温度,称为过热。图 3-4 示出有过热时循环的温焓图和压焓图,其中 1-1' 为过热过程,1'-2' 为过热蒸气的压缩过程。具有吸气过热时循环的单位制冷量增加了

$$\Delta q_0 = h_{1'} - h_1$$

同时单位理论功也增加了

$$\Delta w_0 = (h_{2'} - h_{1'}) - (h_2 - h_1)$$

因而制冷系数可以表示为

$$\epsilon'_{0'} = \frac{q_0 + \Delta q_0}{w_0 + \Delta w_0}$$

由此式可知,有过热的循环的制冷系数 $\epsilon'_{0'}$ 是大于还是小于基本循环的制冷系数 $\epsilon_0 (= q_0/w_0)$,仅取决于比值 $\frac{\Delta q_0}{\Delta w_0}$ 是大于还是小于 ϵ_0 。计算指明,这同制冷剂的种类有关。

以上对过热循环的分析中是取 Δq_0 为可以利用的冷量,即制冷剂蒸气是在蒸发器中过热。如果制冷剂蒸气是在吸气管道中过热,则 Δq_0 不能利用,此时循环的制冷系数必然降低。因之吸气管中的过热被称为有害过热,在实际应用中应设法予以减轻。

参照液体过冷及吸气过热对循环的影响,可以在制冷机系统中加设一个回热器,令节流前的液体同吸入前的蒸气进行热量交换,则组成有回热的制冷循环,称为回热循环。回热循环的系统图及温焓图如图 3-5 所示,图中 4-4' 和 1-1' 为回热过程,其温度关系应符合下式

$$t_{4'} = t_c - \frac{C_{p0}}{C'} (t_{1'} - t_c) \quad (3-6)$$

式中 C_{p0} 是吸入蒸气的定压比热容。分析图 3-5 可知,同基本循环 1-2-3-4-5-1 相比较,回热循环的单位制冷量增大了

$$\Delta q_0 = h_4 - h_{4'} = h_{1'} - h_1$$

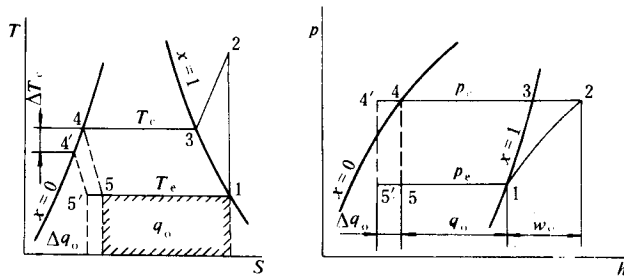


图 3-3 有过冷的单级压缩制冷循环的温焓图和压焓图

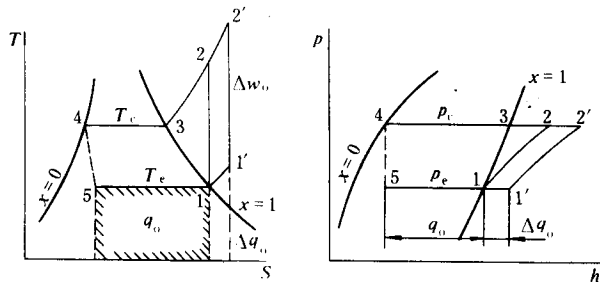


图 3-4 有过热的单级压缩制冷循环的温焓图和压焓图

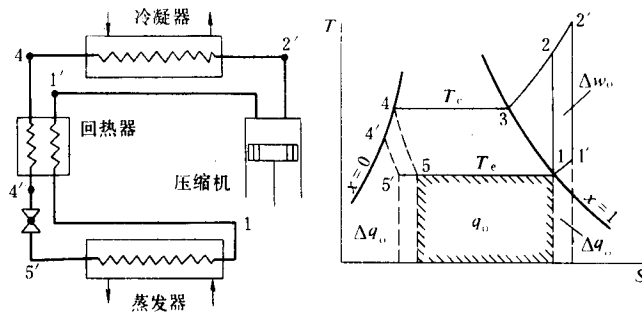


图 3-5 回热循环的系统图和温熵图

而单位理论功增大了

$$\Delta w_0 = (h_{2'} - h_{1'}) - (h_2 - h_1)$$

因而制冷系数可表示为

$$\epsilon_R = \frac{q_0 + \Delta q_0}{w_0 + \Delta w_0}$$

ϵ_R 是大于还是小于 ϵ_0 仅取决于比值 $\frac{\Delta q_0}{\Delta w_0}$ 是大于还是小于 ϵ_0 。这一结论同具有蒸气过热的循环是相同的。

以上对具有过热的循环及回热循环得出的判别条件，可以用热力学的方法进一步分析。分析所得的结果是^[1]：回热循环及有过热的循环制冷系数提高（及单位容积制冷量增大）的条件是

$$C_{p0} T_e > q_0' \quad (3-7)$$

在 T_e 及 T_c 给定的情况下，上述条件是否成立取决于制冷剂的性质。计算证明，在通常的制冷温度范围内，R12、R290、R502 符合上述条件，即采用回热循环时制冷系数提高；R717 不符合上述条件，即采用回热循环时制冷系数降低；而 R22 大体介于两者之间。

3.1.4 实际循环

制冷机的实际工作情况同理论循环是有差别的，其差别可归结为三个方面：(a) 制冷剂流经压缩机时存在流动阻力、机械摩擦、热量交换和工质泄漏，故压缩过程不是等熵的；(b) 制冷剂流经吸、排气管道时，因有流动阻力和热量交换，压力要降低、温度要变化；(c) 制冷剂流经冷凝器和蒸发器时，同样因有阻力存在，冷凝过程和蒸发过程将不是等压的，冷凝温度和蒸发温度也不能保持恒定值。由此可以想见，制冷机的实际循环是很复杂的。

在工程计算中，常常是对实际循环加以简化。简化的原则是：(a) 忽略冷凝器和蒸发器中的微小压力变化，仍视冷凝过程和蒸发过程为等压过程；(b) 对于小

型装置忽略制冷剂流经吸、排气管道时的压力变化，对于大型装置可考虑一定的压力差和温度差；(c) 压缩过程的不可逆性可归结为用绝热效率 η_c 计算其实际耗功和轴功率。简化后的实际循环如图 3-6 所示，其中 1-2a 为理论压缩过程，1-2 为实际压缩过程。对于简化后的实际循环 q_0 、 q_v 及 w_0 的计算仍同理论循环一样

$$q_0 = h_1 - h_4, \quad q_v = q_0 / v_1, \quad w_0 = h_{2a} - h_1$$

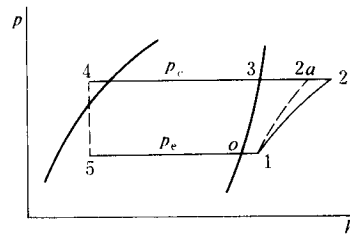


图 3-6 简化后的实际循环的压焓图

因而当制冷机的制冷量为 Q_0 kW 时，制冷剂的循环量及压缩机的实际输气量分别为

$$G = Q_0 / q_0 \quad \text{kg/s} = 3600 Q_0 / q_0 \quad \text{kg/h}$$

$$V_s = Q_0 / q_v \quad \text{m}^3/\text{s} = 3600 Q_0 / q_v \quad \text{m}^3/\text{h}$$

而循环的单位实际功及压缩机的轴功率为

$$w_s = w_0 / \eta_c \quad \text{kJ/kg} \quad (3-8)$$

$$N_e = G w_s = Q_0 / \epsilon_0 \eta_c \quad \text{kW} \quad (3-9)$$

另外，对于容积式压缩机还可求理论输气量

$$V_h = \frac{V_s}{\lambda} = 3600 Q_0 / \lambda q_v \quad \text{m}^3/\text{h} \quad (3-10)$$

关于绝热效率 η_c 及容积式压缩机的输气系数 λ ，参见本手册第 4 篇。

3.2 冷凝温度、蒸发温度变化对制冷机性能的影响和制冷机的工况

制冷机在使用中冷凝温度和蒸发温度不可能始终保持恒定值,而是会变化的,这种变化将要引起制冷机性能的改变。

3.2.1 冷凝温度变化的影响

我们先研究 t_c 不变而 t_e 变化的情况,这种情况通常是由于地区及季节的改变而引起的。同时,采用不同的冷却方式(水冷却或空气冷却)时,冷凝温度也将不同。图 3-7 示出 t_e 变化时单级压缩循环特性的改变。由图可以看出,当冷凝温度升高 ($t'_c > t_c$) 时,除冷凝压力升高 ($p'_c > p_c$) 外,循环的单位制冷量减小 ($q'_0 < q_0$)、单位理论功增大 ($w'_0 > w_0$), 因之 q_0 减小、 ϵ_0 降低;但吸气比容 v_1 保持不变。对于一台制冷机,当压缩机的转速不变时 V_h 为定值,在 t_e 提高的情况下显然是 Q_0 减小、 N_c 增大、实际制冷系数 ($\epsilon_s = \epsilon_0 \eta_s$) 降低,但制冷剂循环量 G 保持不变。

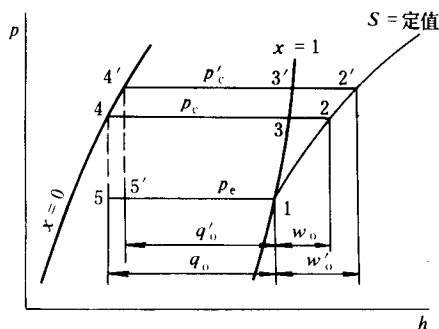


图 3-7 t_e 变化时循环特性的改变

3.2.2 蒸发温度变化的影响

t_c 保持恒定而 t_e 变化这种情况相应于制冷机用于不同目的而保持不同的蒸发温度。实际上,任一台制冷机在热态启动过程中 t_e 也是变化的,由环境温度逐渐降到工作温度。图 3-8 示出 t_e 变化时单级压缩循环特性的改变。由图可以看出,当蒸发温度降低 ($t'_e < t_e$) 时,除蒸发压力降低 ($p'_e < p_e$) 外,循环的 q_0 减小 ($q'_0 < q_0$)、 v_1 增大 ($v'_1 > v_1$)、 w_0 增大 ($w'_0 > w_0$), 因之 q_0 减小、 ϵ_0 降低。对于制冷机在 V_h 恒定的情况下,当 t_e 降低时,显然是 G 和 Q_0 减小,实际制冷系数降低,而轴功率 ($N_c = Gw_s = Gw_0/\eta_s$) 无法直观地判断其变化情况。热力学分析和计算指明^[2],对于不同的制冷剂,大约是当 $p_c/p_e = 3$ 时 N_c 达最大值。这一结论,对于了解制冷压缩机的工作特性,对于无卸载机构的压缩机的电动机功率选定,都具有指导意义。

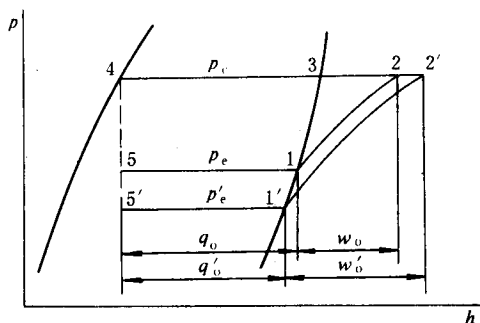


图 3-8 t_e 变化时循环特性的改变

3.2.3 单级压缩制冷机的工况

从以上的分析可知,单级压缩蒸气制冷机的制冷量、轴功率以及循环的制冷系数和热力学完善度是随其工作温度而变的,故在说明制冷机的性能时必须同时指明其工作温度条件,即所谓工况。在相同工况下才便于进行性能比较。

对于单级压缩蒸气制冷机工况主要是指冷凝温度和蒸发温度,同时也包括节流前液体的温度和压缩机吸入前的蒸气温度。制定制冷机的工况参数,应考虑制冷机的应用场合,同时也应同制冷机的工作特性相结合。对于单级压缩蒸气制冷机,工况的名目有多种,大体上可以分为如下两类。

①用以标示和比较制冷机性能的工况。以前规定有标准工况和空调工况,分别用来标示制冷机用于冷藏和空气调节时的性能。新近制定的国家标准规定有名义工况和考核工况。名义工况即铭牌工况,是用来标示制冷压缩机和压缩机组的性能;考核工况是用作为进行制冷机性能比较的基准工况。根据使用温度的高低,这些工况有高温、中温、低温之分;而对于氟利昂制冷机按照冷凝器冷却方式的不同(水冷或空气冷却),这些工况又可区分为低冷凝压力和高冷凝压力两种情况。

②用以试验考核制冷机工作特性的工况。以前规定有最大压差工况和最大功率工况,分别用于试验考核在冷凝温度为给定值的情况下冷凝压力与蒸发压力之比为允许最大值时和压缩机所需功率为最大值时(即压力比接近 3 时)制冷机的运转情况。新近制定的国家标准规定有功率试验工况和低吸气压力试验工况,分别用于试验考核在名义工况附近有可能出现的功率为最大值和吸气压力为最低值时制冷机的运转情况。

制冷机在各种工况时的温度规定值是随制冷剂的种类而变的,且与制冷压缩机的型式有关,将在本篇的第 4 章中予以介绍。