



中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

制冷原理

(制冷和空调设备运用与维修专业)

田国庆 主编



机械工业出版社



中等职业教育国家规划教材
全国中等职业教育教材审定委员会审定

制 冷 原 理

(制冷和空调设备运用与维修专业)

主 编 田国庆
参 编 闵剑青 方应国 李 浙
责任主审 匡奕珍
审 稿 魏 蔚



机 械 工 业 出 版 社

本书主要介绍了人工制冷的基本原理和方法。重点介绍了制冷剂、载冷剂的特性及蒸气压缩式制冷、吸收式制冷的工作原理和热力性能分析。书中还介绍了热电制冷、蒸汽喷射式、空气压缩式和混合制冷剂制冷循环等制冷工作原理。

本书可供中等职业学校制冷空调专业作为专业课教材使用,也可供制冷空调技工和管理人员、技术人员学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

制冷原理/田国庆主编. —北京:机械工业出版社,

2002.7

中等职业教育国家规划教材. 制冷和空调设备运用与维修专业

ISBN 7-111-10541-9

I. 制... II. 田... III. 制冷—原理—专业学校—
教材 IV. TB61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 050651 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:王世刚 版式设计:冉晓华 责任校对:刘秀芝

封面设计:姚毅 责任印制:付方敏

北京铭成印刷有限公司印刷·新华书店北京发行所发行

2002 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

787mm×1092mm $\frac{1}{16}$ ·8.75 印张·212 千字

0 001—3 000 册

定价:10.50 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、68326677-2527

封面无防伪标均为盗版

前 言

随着我国经济的发展和人民生活水平的提高,制冷行业也获得了迅猛的发展。国家制定了 21 世纪中职发展规划,为此,我们编写了中职制冷空调专业《制冷原理》一书,供制冷空调专业的中职、高职和大专院校学生学习和参考。

本书重点介绍了制冷剂、载冷剂特性及蒸气压缩式制冷、吸收式制冷工作原理和热力性能分析。本书还介绍了热电制冷、蒸汽喷射式、空气压缩式和混合制冷剂制冷循环等制冷工作原理。

本书的编写分工是:浙江树人大学田国庆高级讲师(绪论,第三章,第四章第一、二、三节);浙江树人大学闵剑青讲师(第二章,第五章第一、二、三节);浙江树人大学方应国讲师(第一章,第六章第一、二、四节);浙江舟山海洋渔业公司李浙工程师(第四章第四、五节,第五章第四节,第六章第三节)。全书由主编田国庆审阅并修改定稿。

由于作者的业务水平和实践经验所限,书中不足之处在所难免,恳请同行专家和读者批评指正。

作者在编写本书过程中,参阅了国内外有关的专业书籍、文献资料,均在书后列出了参考文献,特向有关作者致谢,如有疏漏,望能谅解。

作者

2002 年 1 月

目 录

前言		
绪论	1	
第一章 制冷剂与载冷剂	4	
第一节 制冷剂的分类、命名和选择要求	4	
第二节 常用制冷剂的性质	7	
第三节 载冷剂	16	
第二章 单级蒸气压缩制冷理论循环	25	
第一节 单级压缩制冷系统的组成和工作过程	25	
第二节 单级蒸气压缩式制冷理想循环	27	
第三节 单级蒸气压缩式制冷理论循环	30	
第三章 单级蒸气压缩式制冷实际循环	37	
第一节 实际制冷循环过程	37	
第二节 液体过冷、吸气过热及回热循环	44	
第三节 冷凝、蒸发温度变化对制冷循环的影响	49	
第四节 单级蒸气压缩式制冷实际循环的热力计算	54	
第四章 多级蒸气压缩式及复叠式制冷循环	60	
第一节 采用多级蒸气压缩式制冷循环的必要性	60	
第二节 两级蒸气压缩式制冷循环	61	
第三节 两级蒸气压缩式制冷循环的热力计算	69	
第四节 三级蒸气压缩式制冷循环	77	
第五节 复叠式制冷循环	79	
第五章 吸收式制冷循环	84	
第一节 概述	84	
第二节 溴化锂水溶液的性质	86	
第三节 溴化锂吸收式制冷原理	94	
第四节 单级氨水吸收式制冷机的循环	106	
第六章 其他制冷方式简介	109	
第一节 热电制冷	109	
第二节 蒸汽喷射式制冷循环	110	
第三节 空气压缩式制冷循环	114	
第四节 混合制冷剂制冷循环	117	
附录 制冷剂的热力性质表	122	
附表 1 R717 饱和液体及饱和蒸气热力性质表	122	
附表 2 R12 饱和液体及饱和蒸气热力性质表	124	
附表 3 R22 饱和液体及饱和蒸气热力性质表	126	
附图 1 NH_3 的过热蒸气区的 $p-h$ 图	128	
附图 2 R12 的过热蒸气区的 $p-h$ 图	129	
附图 3 R22 的过热蒸气区的 $p-h$ 图	129	
附图 4 R12 的 $p-h$ 图	130	
附图 5 R22 的 $p-h$ 图	131	
附图 6 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 溶液 $h-\xi$ 图	132	
附图 7 $\text{LiBr-H}_2\text{O}$ 溶液 $h-\xi$ 图	133	
参考文献	134	

绪 论

制冷技术是由于社会生产和人民生活的需要而产生和发展的。它的发展又促进了社会生产和科学技术的进步。

一、人工制冷及基本方法

工程技术上的人工制冷，就是利用一定的装置(制冷装置)，消耗一定的能源，强制地使某一对象(空间或物体)的温度，低于周围环境介质的温度，并维持这个低温的过程。

根据制冷产生的低温环境温度的不同，制冷技术大体可划分为以下三类：

1) 常规制冷。环境温度以下至 119.8K (-153.35°C ，氪 Kr 的标准沸点)。一般生产和日常生活用制冷都属于常规制冷范畴。需要说明的是，在常规制冷范畴内，人们习惯上仍将应用于气体液化、分离等的制冷技术称为深度制冷(简称深冷)，而将应用于食品冷加工、空调制冷、某些生产工艺用冷习惯上称为普通制冷(简称普冷)。

2) 低温制冷。从 119.8K 至 4.23K (-268.92°C ，氦 He 的标准沸点称为低温制冷)。

3) 超低温制冷。从 4.23K 到接近绝对零度称为超低温制冷。

人工制冷的方法有很多，总体上讲主要有物理方法和化学方法两类。普冷技术范围内主要应用物理制冷的的方法，有相变制冷、气体膨胀制冷、热电制冷等，其中相变制冷是应用最广泛的一种制冷方法。

相变制冷是利用物质由液相变为气相时的吸热效应来获取冷量的。例如，在标准大气压下， 1kg 液氨气化时可吸收 1370kJ 的热量，且气化温度低至 -33.4°C 。压力的变化对工质的气化温度影响很大，如果将压力降为 0.87kPa ，水在 5°C 下即可沸腾，吸收 2489kJ/kg 的热量。由此可见，只要选择合适的物质，创造一定的气化条件，就可获得不同的低温并吸收不同的热量。

相变制冷根据补偿过程的不同，它又可分为蒸汽压缩式、吸收式、蒸汽喷射式、吸附式四种制冷方式，其中又以蒸汽压缩式应用最为普遍，本书将予以重点介绍。

气体膨胀制冷是基于压缩气体的绝热节流效应或压缩气体的绝热膨胀效应，从而获得低温气流来制取冷量的制冷技术。气体膨胀制冷根据使用的设备不同，表现出气体膨胀时的不同特性。通过节流装置来实现的称为气体绝热节流效应；通过膨胀机实现的称为气体等熵膨胀效应。两者都在制冷技术中有应用，它们的选择将依具体工程的实际情况而定。

热电制冷又称温差电制冷或半导体制冷。它是利用珀尔帖效应的原理来达到制冷目的的一种制冷技术。如果把两种不同的材料彼此连接起来，另一端接上直流电源，则一端将会产生吸热(制冷)效应，另一端产生放热效应。

上述几种基本的制冷方法，都是逆向循环的应用。工程上还有另一种逆向循环，即热泵循环，应用也很普及。热泵循环是以环境介质作为低温热源，并从中获取热量，将其转移给高于环境温度的加热系统(高温热源)的逆向循环。它的循环工作区间的温度和获得能量的目的与制冷不同，其循环的形式、原理与制冷是相同的，使用的设备和工质也相近。热泵循环一般应用于小型水加热器、全年运行的空调机组和采暖热泵、供热及热回收热泵、供热-制

冷热泵等。

二、制冷技术的发展及其应用

早在三千多年前，人类就将冬季自然界的天然冰雪，贮藏在冰窖内保存到夏季使用。但真正机械制冷方法的运用是近一百多年的事。世界上第一台制冷机是1834年美国珀尔金斯(Perkins)试制成功的，是由人力转动的采用乙醚为工质的制冷机。1844年约翰·高里(John Gorrie)试做了用空气作为工质的封闭循环制冷机。卡尔·林德(Carl Linde)于1875年提出了氨蒸汽压缩式制冷机，使制冷技术发展进入了一个新阶段，是举世公认的制冷机始祖。我国制冷技术的发展起步较晚，但发展很快。1954年造出了第一台制冷机，经过短短几十年的发展，某些领域已达到或接近国际先进水平。例如气体轴承透平膨胀机的研制，液氮温区脉管制冷机理的研究均达到了较为先进的水平。某些制冷空调生产企业已跻身于世界大型制冷空调产品生产企业，其产品不但在国内拥有巨大的市场，而且还打入欧美等国外市场。

随着科学技术的不断发展，制冷技术已广泛地被应用于工业生产过程、食品加工与贮运、医疗卫生、文化体育及日常生活等国民经济和人类生活的各个领域。

工业生产过程中制冷技术的应用很广。例如石化行业中蒸汽和其他气体的液化，混合液体和气体的分离，燃油和润滑油的脱脂，盐类结晶以及某些冷却过程，吸收反应热和控制反应速度等，都需借助于制冷技术。应用冷处理的方法，可以改善材料的性能。例如，对钢进行低温处理($-70 \sim -90^{\circ}\text{C}$)，可以改变其金相组织，使奥氏体变成马氏体，提高钢的硬度和强度等。

在食品加工与贮运方面，制冷技术应用最早。主要是对易腐食品例如肉鱼类、蛋类、蔬菜类等进行冷加工、冷藏及冷藏运输。从食品加工、贮运到销售，已形成完整的低温冷藏链，以提高食品的质量，减少在生产及分配过程中食品的损耗以及消除因某些食品生产上的季节性与销售上的不平衡性之间的矛盾。

空气调节工程中的冷却降温 and 调湿过程也是制冷技术应用的一个方面。空调的应用主要在工业和民用两个方面。工业上的空调应用主要是为了满足某些生产工艺过程的要求，如冶金、纺织、印刷、精密仪器仪表、电子工业等工厂以及精密计量室、计算机房等，以确保产品质量或仪器设备良好地工作。民用空调近年来随着人们生活水平的提高，发展很快，宾馆、办公楼、会堂和家庭居室等空调普及率大幅度提高，满足了人们居住和工作环境舒适性的要求。

在建筑业上，可以利用制冷冻结土壤以利于挖掘；冷却巨型的混凝土块，以除去混凝土固化时所放出的热量，从而避免热膨胀和产生混凝土应力等。

在医疗卫生方面，如血清、疫苗、组织器官等需要进行低温保存。“冷手术刀”在肿瘤治疗方面已得到有效体现。最近发展起来的微波和激光辅助玻璃化尖端技术，可以控制生物体冻结过程中冰晶的形成，从而为生物体的低温长期保存向前跨了一大步。

制冷技术在文化体育事业中的应用有摄影棚中人工雪景布置、人工冰场和滑雪道人工降雪等。

制冷技术还应用于当今的一些高科技领域。例如近一、二十年小型制冷机取得了突破性进展，为军事、航天、超导等高科技应用提供了稳定可靠的低温制冷机。随着技术的进步，制冷技术的应用将展示出无限广阔的前景。

三、《制冷原理》研究的对象和主要内容

制冷原理是以热力学定律为理论基础来研究制冷循环的原理、效率和热力分析、计算方

法。需要说明的是本书只叙述普通制冷的工作原理和热力分析方法。

本书的主要内容包括：

- 1) 常用制冷剂、载冷剂的性质及选用方法。
- 2) 蒸气压缩式制冷循环的工作原理；单级、双级及复叠式蒸气压缩式制冷循环的热力分析方法。
- 3) 吸收式制冷循环、工作原理及热力分析方法。
- 4) 热电制冷、蒸汽喷射式制冷、空气压缩式制冷和混合制冷剂制冷循环方式、工作原理。

《制冷原理》是制冷空调技术重要的专业理论基础。它在专业学习过程中，是专业基础知识和专业知识之间的桥梁和纽带，起着承上启下的作用。学好《制冷原理》课程知识，对掌握本专业的专业知识体系和将来从事制冷空调专业工作，都是十分重要的。所以每一学习和从事制冷空调技术的人必须扎扎实实地学，注重理论联系实际，以求稳固掌握。

第一章 制冷剂与载冷剂

第一节 制冷剂的分类、命名和选择要求

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。制冷剂的状态参数在制冷循环中不断发生变化，从液态变成气态，再从气态变成液态。制冷机借助于制冷剂的状态变化将从低温热源吸收的热量连续不断地传递给高温热源，以完成制冷循环。

目前，能作为制冷剂的物质有近百种，并且新的制冷剂在不断出现。早期使用的制冷剂有乙醚、二氧化硫、氯甲烷、二氧化碳等。由于它们本身的缺点，基本上已被淘汰。当前被采用的制冷剂有十余种，主要有氨、氟利昂、水(用于吸收式和蒸汽喷射式制冷机)等。

一、制冷剂的种类和命名

制冷剂的种类较多，各个国家、各制冷剂生产厂家对制冷剂的命名较为混杂。目前，世界上多数国家均采用美国供暖制冷空调工程师协会标准(ASHRAE standard 34—78)的规定。我国在 GB/T7778—1987 中也明确规定采用这个标准。这一标准的命名方法，是将制冷剂的代号同它的种属和化学构成联系起来，只要知道它的分子式，就可以写出它的代号。代号是由字母 R 和它后面的一组数字及字母组成，具体方法如下：

1. 无机化合物

可作为制冷剂的无机化合物有氨、空气、水等。它们的代号由 R700 加上该无机化合物的分子量的整数部分。当有两种或两种以上的制冷剂分子量整数部分相同时，可在其余的制冷剂的编号上加上一个 a、b…以示区别(表 1-1)。

表 1-1 无机化合物类制冷剂

制冷剂代号	化学名称	化学分子式	制冷剂代号	化学名称	化学分子式
R702	氢	H ₂	R729	空气	
R704	氦	Ne	R732	氧	O ₂
R717	氨	NH ₃	R744	二氧化碳	CO ₂
R718	水	H ₂ O	R744a	氧化亚氮	N ₂ O
R728	氮	N ₂	R764	二氧化硫	SO ₂

2. 氟利昂

氟利昂是饱和碳氢化合物的卤族元素衍生物的总称。用于生产氟利昂制冷剂的饱和碳氢化合物主要是甲烷(CH₄)、乙烷(C₂H₆)等。饱和碳氢化合物的分子通式是 C_mH_{2m+2}。当 H_{2m+2} 被氟(F)、氯(Cl)和溴(Br)部分或全部取代后，所得衍生物——氟利昂的分子通式是 C_mH_nF_xCl_yBr_z。且 $n + x + y + z = 2m + 2$ 。

氟利昂的代号是用 R 和跟随的数字 (m-1)(n+1)(x)B(z) 组成，如果 z=0，则 B 可省略。

需要注意的是：

1) 对于甲烷类衍生物，习惯上省略 R 后面的第一个数 0，而写成两个数字。例：CFCl₃ 按规则写成 R011，命名时写成 R11。

2) 对于同分异构体，它们具有相同的编号，但最对称的一种只用编号后面不带任何字母来表示。随着同分异构体变得越来越不对称时，则附加 a、b、c 等字母。例如，CHF₂—CHF₂ 表示为 R134；CF₃—CH₂F 表示为 R134a。氟利昂的命名详见表 1-2。

3. 饱和碳氢化合物

饱和碳氢化合物也按照氟利昂的编号规则书写。如甲烷为 R50，乙烷为 R170，丙烷为 R290。但丁烷写成 R600，异丁烷写成 R600a。

4. 不饱和碳氢化合物及其卤族元素衍生物

不饱和碳氢化合物及其卤族元素衍生物在 R 后面先写一个“1”，然后再按氟利昂命名规则编写，见表 1-3。

表 1-2 氟利昂制冷剂

制 冷 剂	分 子 式	制冷剂代号
一氟三氯甲烷	CFCl ₃	R11
二氟二氯甲烷	CF ₂ Cl ₂	R12
三氟一氯甲烷	CF ₃ Cl	R13
三氟一溴甲烷	CF ₃ Br	R13B1
二氟一氯甲烷	CHF ₂ Cl	R22
四氟二氯乙烷	C ₂ F ₄ Cl ₂	R114

表 1-3 不饱和碳氢化合物及其卤族元素衍生物

制 冷 剂	化学分子式	制冷剂代号
二氟二氯乙烯	C ₂ F ₂ Cl ₂	R1112a
三氟一氯乙烯	C ₂ F ₃ Cl	R1113
四氟乙烯	C ₂ F ₄	R1114
三氯乙烯	C ₂ HCl ₃	R1120
二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	R1130
乙烯	C ₂ H ₄	R1150

5. 环状有机化合物

环状有机化合物是在 R 后面先加一个字母 C，然后按氟利昂的编号规则书写。例如，六氟二氯环丁烷写作 RC316，七氟一氯环丁烷写作 RC317，八氟环丁烷写作 RC318。

6. 共沸制冷剂

共沸制冷剂是由两种或两种以上互溶的单组分制冷剂在常温下按一定的质量比或容积比相互混合而成的制冷剂。它与单组分制冷剂的性质一样，在一定的压力下具有恒定的蒸发温度 t_0 ，且饱和状态下气相和液相的组分也相同。共沸制冷剂的命名是 R 后在 500 序号中按实用的先后次序编号，见表 1-4。

此外，还有一些共沸制冷剂尚未列入编号中，它们有 R114/R21 (74.6/25.4)、R290/R115 (31.6/68.4)、R13B1/R22 (80.5/19.5)、R40/R12 (22/78)、R22/R290 (68/32)、R218/R22 (34/66)、R227/R12 (13.5/86.5)、R152/R115 (16/84) 等。

7. 非共沸制冷剂

非共沸制冷剂是由两种或两种以上相互不形成共沸溶液的单组分制冷剂混合而成的溶液。当溶液被加热时，在一定的蒸发压力 p_0 下，较易挥发的组分蒸发的比例大，难挥发的组分蒸发的比例小，形成气、液相的组分比例不相同，并且制冷剂在整个蒸发过程中温度是变化的。在冷凝过程，也具有相同的特征。

目前，已经实用的非共沸制冷剂是 R 后在 400 序号中顺序规定识别编号，见表 1-5。

表 1-4 共沸制冷剂

制冷剂代号	单组分制冷剂	混合质量百分比
R500	R12/R152a	73.8/26.2
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
R505	R12/R31	78.0/22.0
R506	R31/R114	55.1/44.9
R507	R125/R143a	50/50

表 1-5 非共沸制冷剂

制冷剂代号	单组分制冷剂	混合质量百分比
R401A	R22/R152a/R124	53/13/34
R401B	R22/R252a/R124	61/11/28
R401C	R22/R252a/R124	33/15/52
R402A	R125/R290/R22	60/2/38
R402B	R125/R290/R22	38/2/60
R404A	R125/R143a/R134a	44/52/4
R407A	R32/R125/R134a	20/40/40
R407B	R32/R125/R134a	10/70/20

以上的分类方法是按制冷剂的化学种类来划分的。人们按照制冷剂的标准蒸发温度，将它分为三类，即高温、中温和低温制冷剂。所谓标准蒸发温度，是指在标准大气压 (101.325kPa) 下的蒸发温度，就是通常所说的沸点。见表 1-6。

表 1-6 制冷剂的按 t_0 和 p_k 分类

类 别	沸点 $t_0/^\circ\text{C}$	环境温度为 30°C 时的冷凝压力 p_k/kPa	制冷剂举例	应用 举 例
高温(低压)制冷剂	> 0	< 300	R11、R21、R114	空调、热泵
中温(中压)制冷剂	$-60 \sim 0$	$300 \sim 2000$	R717、R12 R22、R502	制冰、冷藏
低温(高压)制冷剂	< -60	> 2000	R13、R14、R503	复叠循环 低温部分

近年来，美国杜邦公司首先提出了一种对制冷剂的新的命名方法，以区分各种氟利昂对大气臭氧层的破坏程度，即以 CFC 表示碳氢化合物中的氢原子完全被氯与氟原子所置换后的生成物，例如 CFCl_3 用 CFC11， CF_2Cl_2 用 CFC12 表示等，该类氟利昂对大气臭氧层有严重破坏作用；以 HCFC 表示碳氢化合物中氢原子部分地被氯与氟原子所置换，例如 CHF_2Cl 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$ 分别表示为 HCFC22、HCFC142b，该类氟利昂对大气臭氧层有轻微破坏作用；以 HFC 表示碳氢化合物中氢原子只有一部分被氟原子所置换，而且不含氯原子，例如， $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 分别表示为 HFC152、HFC134a，该类氟利昂对大气臭氧层没有破坏作用；以 HCC 表示碳氢化合物中氢原子部分地被氯原子所置换，不含有氟，例如 CH_3Cl 用 HCC40 表示。

二、制冷剂选择的要求

制冷剂的性质将直接影响制冷机的构造、尺寸和运转特性，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，制冷剂应具有较好的热力性质和物理化学性质，具体要求如下：

1) 临界温度要高，以便在常温下或普通低温下能够液化。

2) 凝固温度低，可使制冷系统安全地制取较低的蒸发温度，制冷剂在工作温度范围内不发生凝固现象，因而不影响其流动性。

3) 具有适宜的饱和蒸气压力。即蒸发压力 p_0 不宜低于大气压力，以避免外部空气从不严密处渗入系统，造成制冷机的无效耗功和腐蚀。冷凝压力 p_k 也不宜过高，以免引起压缩机耗功增加和设备金属材料消耗的增加。

4) 单位容积制冷量大。对于制取相同的制冷量而言, 它可减少制冷剂的循环流量, 缩小制冷机的结构尺寸。

5) 粘度和密度小, 以减小制冷剂在系统中的流动阻力。

6) 导热系数要高, 可提高换热设备的传热系数, 减少设备的传热面积。

7) 等熵指数要小, 可使压缩过程耗功减小。压缩终了时, 气体的排气温度不过高, 有利于机器的安全运行和寿命的提高。

8) 不燃烧、不爆炸、无毒, 对金属材料不腐蚀, 与润滑油不发生化学作用, 高温下不分解。

9) 应具有良好的电绝缘性。特别是在半封闭式和全封闭式制冷机中, 电动机线圈与制冷剂、润滑油直接接触, 要求制冷剂具有较高的电击穿强度和导电系数。

10) 价格低廉, 便于获得。

11) 对人类健康及全球环境无破坏作用。

由于制冷剂的种类繁多, 其性质差别也就很大, 完全满足上述要求的制冷剂尚未发现, 因此在选择时要根据实际情况综合考虑。表 1-7 列出了一些制冷剂的热力性质。

表 1-7 制冷剂的热力性质

制冷剂名称	化学式	制冷剂代号	分子量	沸点/ ℃	临界温度 /℃	临界压力 /MPa	临界比容 /(L/kg)	凝固温度 /℃
氨	NH ₃	R717✓	17.03	-33.35	132.4	11.29	4.245	-77.7
水	H ₂ O	R718	18.02	100.0	374.12	22.12	3.128	0.0
二氧化碳	CO ₂	R744	44.01	-78.52	31.0	7.38	2.135	-56.6
一氟三氯甲烷	CFCl ₃	R11	137.39	23.7	198.0	4.37	1.805	-111.0
二氟二氯甲烷	CF ₂ Cl ₂	R12✓	120.92	-29.8	112.04	4.12	1.793	-155.0
三氟一氯甲烷	CF ₃ Cl	R13	104.47	-81.5	28.27	3.86	1.729	-180.0
二氟一氯甲烷	CHF ₂ Cl	R22✓	86.48	-40.8	96.0	4.986	1.905	-160.0
三氟三氯乙烷	C ₂ F ₃ Cl ₃	R113	187.39	47.68	214.1	3.415	1.735	-36.6
四氟二氯乙烷	C ₂ F ₄ Cl ₂	R114	170.91	3.5	145.8	3.275	1.717	-94.0
四氟乙烷	C ₂ F ₂ F ₄	R134a✓	102.0	-26.5	100.6	3.944	2.05	-101.0
二氟乙烷	C ₂ H ₄ F ₂	R152a	66.05	-25.0	113.5	4.49	2.740	-117.0
异丁烷	C ₄ H ₁₀	R600a	58.13	-11.73	135.0	3.645	4.326	-160.0
乙烯	C ₂ H ₄	R1150	28.05	-103.7	9.5	5.06	4.37	-169.5
丁烯	C ₄ H ₈	RC318	200.04	-5.8	115.3	2.781	1.611	-41.4

第二节 常用制冷剂的性质

一、氨(NH₃, R717)

氨是目前应用较广的中温制冷剂之一。氨有较好的热力学性质和热物理性质。氨的临界温度为 132.4℃, 沸点为 -33.4℃, 凝固温度为 -77.7℃。在常温和普通低温范围内压力适

中,单位容积制冷量大,粘性小,流动阻力小,传热性能好,价格低廉,对大气臭氧层无破坏作用,因而大量地应用于蒸发温度 t_0 在 -65°C 以上的大型或中型单级、双级活塞式制冷压缩机,也可应用于大容量离心式制冷机中。

氨的主要缺点是对人体有较大的毒性。氨蒸气无色,具有强烈的刺激性臭味。它可以刺激人的眼睛及呼吸器官。当氨液飞溅到人的皮肤上时,会引起肿胀甚至冻伤,应以大量的清水冲洗并及时治疗。当氨蒸气在空气中容积含量达到 0.5% 以上时,人在其中停留半小时即可中毒。

氨易燃烧和爆炸,当空气中氨的含量达到 16% ~ 25% (体积分数) 时可引起爆炸。空气中氨的含量达到 11% ~ 14% 时 (体积分数) 即可点燃,燃烧时呈黄色火焰。因此,车间内的工作区内氨蒸气的含量不得超过 $0.02\text{g}/\text{m}^3$ 。车间内必须设置通风换气装置。若制冷系统中含有较多空气时,也会引起制冷装置发生爆炸。因此,氨制冷系统中应设有空气分离器,及时排出系统中的空气及其他不凝性气体。

氨与水可以任意比例互溶,形成氨水溶液。在低温下,水也不会从溶液中析出而形成冰堵现象,所以氨系统中一般不设置干燥器。但水分的存在会加剧对金属的腐蚀,故规定氨的含水量不得超过 0.2% (体积分数)。

氨在润滑油中的溶解度很小,油进入系统后,会在换热器的传热表面上形成油膜,影响传热效果。因此在氨制冷系统中,必须设置油分离器,对制冷压缩机排出气体中的润滑油进行分离,以减少润滑油进入冷凝器和蒸发器中。润滑油的密度比氨液的密度大,在运行中润滑油沉积在贮液器、蒸发器等容器的底部,可以较方便地从容器底部定期放出。

氨对钢铁不起腐蚀作用,但当含有水分时对锌、铜和铜合金(除磷青铜外)有腐蚀作用。因此,在氨制冷系统中不使用铜和铜合金材料,只有连杆衬套、密封环等零部件才允许使用高锡磷青铜。

二、氟利昂

1. 二氟二氯甲烷(CF_2Cl_2 , R12)

R12 的沸点为 -29.8°C ,凝固温度为 -155°C ,压力适中,广泛应用于冷藏、空调及低温设备,可制取 -70°C 以上的低温。

R12 无色,气味很弱,有芳香味,当它在空气中含量达 20% (体积分数) 时才会感觉到。R12 毒性小,不燃烧,不爆炸,但当温度达到 400°C 以上时,与明火接触会分解出具有剧毒的光气。R12 的单位容积制冷量小,密度大,流动阻力大,导热系数小,因此应用于制冷装置时要增加换热设备的换热面积。

水在 R12 中的溶解度很小,且随温度的降低而减小,在低温状态下水易析出而形成冰堵。因此, R12 系统内必须严格控制含水量。一般规定 R12 产品的含水量不得超过 0.0025% (体积分数),且制冷系统中的设备和管路在充灌 R12 之前必须经过严格的干燥处理,在充液管路中或节流阀前的管路中加设干燥器。

R12 能与矿物性润滑油以任意比例相互溶解,因此润滑油在 R12 制冷系统各部分中产生不同的影响。在冷凝器中,润滑油将溶解于 R12 液体中,不易在传热表面形成油膜而影响传热。在贮液器中, R12 液体与油形成均匀的溶液而不出现分层现象,因而不可能从贮液器中将油分离出来。润滑油与 R12 一同进入到蒸发器后,对于满液式蒸发器来说,随着 R12 的不断蒸发,润滑油在其中越积越多,使蒸发温度 t_0 提高,传热系数降低,而润滑油又无法从容器底部放出。因此,在氟利昂制冷机中,一般采用干式蛇管式蒸发器,液体从上面供

入, 从下边引出, 使润滑油与 R12 蒸气一同返回压缩机。在压缩机曲轴箱内, 油中会溶解 R12。当压缩机停机时, 曲轴箱内压力升高, 油中的 R12 溶解量增多。当压缩机启动时, 曲轴箱内压力突然降低, 油中的 R12 便大量蒸发, 将油滴带入系统, 并形成泡沫, 造成曲轴箱内油位下降, 影响油泵的正常工作。所以, 制冷量较大的压缩机往往在曲轴箱底部设有电加热器, 启动前先对润滑油加热, 让 R12 先气化。

R12 对一般金属没有腐蚀作用, 但能腐蚀镁及含镁量超过 2% (质量分数) 的铝镁合金。R12 对天然橡胶及塑料有膨胀作用, 故密封材料应使用耐腐蚀的丁腈橡胶或氯醇橡胶, 封闭式压缩机中电动机绕组导线要用耐氟绝缘漆。电动机采用 B 级或 E 级绝缘。

R12 的渗透性极强, 易通过机器设备的接合面的不严密处、铸件中的小孔及螺纹接合处泄漏, 所以对铸件要求质量高, 对机器的密封性要求良好。

近年来, 发现 R12 对大气臭氧层有严重破坏作用, 并产生温室效应, 危及人类的生存环境, 属于首先被替代的制冷剂, 这限制了 R12 的长期使用。

2. 二氟一氯甲烷(CHF_2Cl , R22)

R22 也是较常用的中温制冷剂, 其沸点为 -40.8°C , 凝固点为 -160°C 。在相同的蒸发压力 p_0 和冷凝压力 p_k 下, R22 的饱和蒸气压力比 R12 约大 65%。单位容积制冷量稍低于氨, 但比 R12 大得多。压缩终温介于氨和 R12 之间, 能制取的最低蒸发温度 t_0 为 -80°C 。广泛应用于冷藏、空调及低温设备中。

R22 无色, 无味, 不燃烧, 不爆炸, 毒性比 R12 略大, 但仍属于安全的制冷剂。它的传热性能与 R12 差不多, 流动性比 R12 好, 溶水性比 R12 稍大, 但仍属于不溶于水的制冷剂。对 R22 含水量仍限制在 0.0025% (体积分数) 以内。为防止制冷系统冰堵, 需装设干燥器。

R22 的化学性质不如 R12 稳定, 对有机物的膨润作用更强。密封材料可采用氯乙醇橡胶。封闭式制冷压缩机中的电动机绕组线圈可采用 QF 改性缩醛漆包线 (E 级), 或 QZY 聚脂亚胺漆包线。

R22 能部分地与润滑油互溶, 在冷凝器和压缩机曲轴箱中, R22 与润滑油均匀混合; 而在蒸发器中时, R22 与润滑油分层, 并且润滑油在上层, R22 位于下层。采取的回油措施与 R12 相同。

R22 对金属的作用与 R12 相同, 比 R12 有更强的渗透性和泄漏性。

R22 对大气臭氧层有微弱的破坏作用, 属于过渡性替代制冷剂。

3. 三氟一氯甲烷(CF_3Cl , R13)

R13 是低温制冷剂, 沸点为 -81.5°C , 凝固点为 -180°C , 毒性比 R12 更小, 不燃烧, 不爆炸。

R13 微溶于水, 系统中也应设干燥器。它不溶于油, 对金属的作用、泄漏性也与 R12 相似。

R13 在低温时蒸气比容小, 临界温度低 (28.78°C), 常温下饱和压力高, 难以液化, 所以一般应用在 $-70 \sim -110^\circ\text{C}$ 的低温复叠式制冷系统的低温级中。

4. 一氟三氯甲烷(CFCl_3 , R11)

R11 属于高温制冷剂, 沸点为 23.7°C , 凝固点为 -111°C , 常压下呈液态。它的分子量较大 ($M_r = 137.3$), 适宜于离心式压缩机中使用。

R11 的溶水性、溶油性、对金属及有机物的作用均与 R12 相似, 毒性比 R12 更小。但 R11 与明火接触时较 R12 更易分解出剧毒光气, 因此使用 R11 的机房要严禁明火。

R11 对大气臭氧层有严重破坏作用, 属于首先被限制使用的制冷剂之一。

5. 四氟乙烷($C_2H_2F_4$, R134a)

R134a 属于中温制冷剂, 沸点为 -26.5°C , 凝固点为 -101°C , 热力性质与 R12 接近, 不燃烧, 不爆炸, 但遇明火或高温时会分解出有毒和刺激性物质。现被广泛应用于汽车空调、电冰箱及部分离心式制冷压缩机中。目前被看作是 R12 的首选替代制冷剂。

R134a 与金属有良好的相溶性, 对铜、铁和铅等金属材料不发生作用。R134a 中不含氯原子, 与现有的矿物性润滑油的相溶性差。研究表明, R134a 能与聚烯烃乙二醇和聚脂类等润滑油相溶。R134a 的渗漏性强, 对密封材料要求高, 丁腈橡胶和氟化橡胶由于吸收 R134a 后发生膨胀裂变, 一般可采用聚丁腈橡胶、三聚乙丙橡胶或氯丁橡胶等。还应增加封闭式制冷压缩机电机绕组的绝缘等级。

R134a 合成工艺复杂, 目前生产成本较高。

6. 二氟乙烷($C_2H_4F_2$, R152a)

R152a 属于中温制冷剂, 沸点为 -25°C , 凝固点为 -117°C , 它具有比 R12 和 R134a 高的能效比和单位容积制冷量。但当蒸发压力 p_0 较低时, 制冷机的负荷有所变化, 会导致制冷机效率下降。R152a 与现有的润滑油能较好地相溶, 并且合成工艺简单, 售价低。

R152a 具有可燃性, 在空气中含量达到 $4\% \sim 17\%$ (体积分数) 时即可爆炸, 所以其作为纯工质使用方案受到国际上大多数专家的否认。R152a 一般与其他制冷剂组成混合制冷剂应用于制冷系统中, 如 R22/R152a、R22/R152a/R124。

7. 三氟二氯乙烷($C_2HF_3Cl_2$, R123)

R123 是高温制冷剂, 其热力学性质与 R11 接近, 化学稳定性明显优于 R11, 对臭氧层影响比 R11 低, 目前被看作可替代 R11 而使用于离心式制冷压缩机中, 但仍属过渡性替代物质。

R123 的溶油性与 R11 相近, 气化潜热较小, 液体比热较大, 粘性较大, 导热系数小, 在改用 R123 后, 为维持 R11 相同的制冷量, 必须相应增大换热面积。

8. 碳氢化合物制冷剂(HC_x)

通常用作制冷剂的碳氢化合物有丙烷(C_3H_8 , R290)、乙烷(C_2H_6 , R170)、丁烷(C_4H_{10} , R600) 和异丁烷 [$CH(CH_3)_3$, R600a]、乙烯(C_2H_4 , R1150)、丙烯(C_3H_6 , R1270) 等。这些制冷剂的优点是价格低廉、易于获得、凝固点低、对金属不腐蚀, 以及对大气臭氧层无破坏作用等。但它们最大的缺点是易燃、易爆, 故使用这类制冷剂时, 制冷系统应保持正压, 以免空气漏入而引起爆炸。这类制冷剂均能使润滑油溶解, 让润滑油粘度下降, 因此需选用粘度较高的润滑油。

丙烷和乙烷是饱和碳氢化合物, 化学性质很不活泼, 难溶于水。丙烯和乙烯是不饱和碳氢化合物, 化学性质活泼, 但在水中溶解度很小, 易溶于酒精和其他有机溶剂。

丙烷、丙烯属中温(中压)制冷剂, 标准蒸发温度 t_0 低于 0°C , 高于 -60°C , 冷凝压力 p_k 高于 0.3MPa 。乙烷、乙烯属低温制冷剂, $t_0 \leq -60^\circ\text{C}$, 临界温度都很低, 常温下无法液化, 适用于复叠式制冷的低温部分。

近年来, 已开始在冰箱中采用丙烷、丁烷混合物或异丁烷来替代 R12。

三、混合制冷剂

混合制冷剂是由两种或两种以上的单组分制冷剂按一定比例混合而成的。按照混合后的溶液是否具有共沸的性质, 分为共沸制冷剂和非共沸制冷剂。

(一) 共沸混合制冷剂

共沸混合制冷剂与单一制冷剂一样，在一定压力下具有恒定的饱和温度和恒定的气、液相成分。目前已被正式命名和使用的共沸制冷剂有 R500、R507、R502、R503、R504、R505、R506，其组成及沸点见表 1-8。

表 1-8 几种共沸制冷剂的组成和沸点

编号	组分	质量成分	摩尔成分	分子量	沸点/℃	各组分的沸点/℃
R506	R114/R21	74.6/25.4	64.0/36.0	—	≈0	3.5/8.9
	R31/R114	55.1/44.9	75.1/24.9	—	-12.5	-9.8/3.5
R505	R12/R31	78.0/22.0	66.9/33.1	—	≈-32	-29.8/-9.8
R500	R12/R152a	73.8/26.2	60.4/39.6	99.3	-33.5	-29.8/-25
R501	R22/R12	84.5/15.5	88.4/11.6	—	-41.5	-40.8/-29.8
R502	R22/R115	48.8/51.2	63.0/37.0	111.6	-45.4	-40.8/-38
	R290/R115	31.6/68.4	61.8/38.2	—	-46.6	-42.1/-38
R504	R22/R115	48.2/51.8	73.5/26.5	79.2	-59.2	-51.2/-38
	R13B1/R32	80.5/19.5	59.0/41.0	—	-63.3	-58.9/-51.2
R503	R23/R13	40.1/59.9	50.0/50.0	87.6	-87	-82.2/-81.5

共沸制冷剂具有下列特点：

1) 在一定蒸发压力 p_0 下蒸发时，具有恒定的蒸发温度 t_0 ，而且蒸发温度 t_0 一般比组成它的单组分蒸发温度 t_0 低。

2) 在一定的蒸发温度 t_0 下，共沸制冷剂的单位容积制冷量比组成它的单一制冷剂的容积制冷量要大。这是因为在相同的蒸发温度 t_0 和吸气温度 t_{sh} 下，共沸制冷剂比组成它的单一制冷剂的压力大，比容小的缘故。

3) 采用共沸制冷剂可使压缩机的排气温度降低。例如，R502 在蒸发温度 t_0 为 -12°C ，冷凝温度 t_k 为 44°C 时，排气温度为 108°C 。而采用 R22 时，其排气温度为 133°C 。共沸制冷剂 R502 能使排气温度降低的原因，是由于与 R22 相混合的 R115 是一种比热容大、等熵指数小的制冷剂。这一特性对于封闭式压缩机来说尤为重要。

4) 共沸制冷剂的化学稳定性较组成它的单一制冷剂好。

5) 在封闭式压缩机中，采用共沸制冷剂可使电动机得到更好的冷却，电动机绕组温升减小。例如，在采用 R502 的半封闭式压缩机中，电动机温升比采用 R22 时降低 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ ，这是由于 R502 的质量流量和热容较 R22 大的缘故。

常用的共沸混合制冷剂有：

1) R500。为 R12 (73.8%) + R152a (26.2%)。

R500 的沸点为 -33°C ，通常可替代 R12 用在活塞式制冷机中，其制冷量比 R12 大 20% 左右。

水在 R500 中的溶解度极小，所以系统要求严格干燥，并需设置干燥器。R500 与润滑油能完全互溶。

2) R502。为 R22 (48.8%) + R115 (51.2%)。

R502 的沸点为 -45.6°C ，是一种中温制冷剂，可代替 R22 用于获得低温。当在相同的吸气温度 t_{sh} 和压力比下，使用 R502 时压缩机的排气温度比使用 R22 时低 $10 \sim 25^\circ\text{C}$ ，相同工况下，制冷量比 R22 大 5% ~ 20%。

R502 的溶水性比 R12 大 1.5 倍；在 82°C 以上有较好的溶油性，低于 82°C 时，溶油性差，油将与 R502 分层。R502 仍属于首先被替代的制冷剂。

3) R503。为 R23 (40.1%) + R13 (59.9%)。

R503 的沸点为 -88°C ，比 R23 和 R13 的沸点都低。它不燃烧、无毒、无腐蚀性。适用于复叠式制冷机的低温级，制取 $-70 \sim -85^{\circ}\text{C}$ 的低温，可替代 R13 使用。

(二) 非共沸混合制冷剂

非共沸混合制冷剂没有共沸点。在定压下蒸发或冷凝时，液相和气相的成分不同，气相中低沸点组分较多，液相中高沸点的组分较多，冷凝温度 t_k 和蒸发温度 t_0 也都要发生变化。目前应用较多的非共沸制冷剂有 R13/R12、R22/R152a、R22/R142b、R22/R152a/R124、R22/R152a/R134a 等。

非共沸制冷剂的特点：

1) 非共沸制冷剂的蒸发和冷凝过程中温度是变化的，所以更适宜于变温热源，以此来缩小冷凝过程和蒸发过程中的传热温差，减少传热不可逆损失，提高循环效率。

2) 与组成它的单一制冷剂相比，可增大制冷机的制冷量。

3) 降低了制冷循环中的压力比，使单级压缩能获得更低的蒸发温度 t_0 。

非共沸制冷剂 R13/R12 通常用于大型工业装置中，它在制冷系统中的蒸发压力 p_0 比 R12 高一些，当蒸发温度 t_0 低于 -55.6°C 时仍可保持 101.3kPa 的蒸发压力 p_0 。由于蒸发压力 p_0 的提高，使其蒸气的比容减小，因而用于活塞式制冷机中就可获得比 R12 更大的制冷量。

非共沸制冷剂 R13B1/R12 在相同的蒸发温度 t_0 和冷凝温度 t_k 下，其蒸发压力 p_0 和冷凝压力 p_k 低于 R22。因此在替代 R22 作热泵运行时，可改善循环的工作条件，增大供暖系数。

非共沸制冷剂 R114/R22 是一种中温制冷剂，适用于蒸发温度 t_0 在 $-5 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 的条件下工作。这种制冷剂的非等温性特别显著，因而能降低能耗，提高制冷系数。

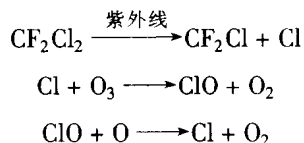
四、全球环境与冷媒替代

(一) 氯氟烃对全球环境的影响

氯氟烃(CFC_s)，即碳氢化合物中的氢完全被氯与氟置换，如 CFC11、CFC12、CFC13、CFC112、CFC113、CFC114 与 CFC115 等，由于它们具有优良的热物理性能，已被广泛用作制冷剂(如 CFC12)和发泡剂(CFC11)。

早在 1974 年，美国加利福尼亚大学的莫莱耐博士和罗兰特教授就发表论文，指出氟氯烃化合物扩散至大气层中的平流层时，被太阳的紫外线照射而分解，放出氯原子，与平流层中臭氧发生连锁反应，减少了臭氧的浓度，使臭氧层遭到破坏，危及人类健康与生态平衡。

研究表明，当 CFC_s 受到强烈紫外线照射后，将产生下列反应(以 CFC12 为例)：



循环反应产生的氯原子不断地与臭氧分子作用，使一个氯氟烃分子，可以破坏成千上万个臭氧分子，使臭氧层出现空洞，这一现象最早被英国南极考察队和卫星观测到。据有关资料显示，2000 年 9 月南极上空臭氧层空洞面积已达到 2800 万平方公里。部分国家上空也出现臭氧层空洞。

据联合国环境规划署(UNEP)提供的资料称，臭氧每减少 1%，紫外线辐射量约增加 2%。臭氧层的破坏将导致：