

文章编号: 0253-4339(2010)05-0011-07

DOI编码: 10.3969/j.issn.0253-4339.2010.05.011

制冷剂的替代与延续技术

马一太 王伟

(天津大学热能研究所 天津 300072)

摘要 HCFCs制冷剂的替代进程已经确定, 本文总结了目前已经推出的各种HFCs人工合成制冷剂和碳氢化合物等自然工质制冷剂, 分析了其优点和不足。作为替代技术的补充, 还应该研究HCFCs制冷剂的减量延续技术, 通过系统优化的方式合理设计新型循环系统, 如用干式蒸发器替代满液式蒸发器可减少约50%的充灌量, 降膜式替代满液式可减少约30%的充灌量。随着温室气体的减排进程加快, HFCs制冷剂在未来被淘汰也是不可避免的, 欧盟的No.842-2006禁氟法规已经限制了R134a的使用。应当重视法规和标准在制冷剂替代过程中的决定性作用, 积极跟踪国外法规的最新动态, 才能在制冷剂替代问题上掌握主动权。

关键词 热工学; HCFCs; HFCs; 替代; 延续技术

中图分类号: TB61⁺2

文献标识码: A

Substitution and Postponable Technology of Refrigerants

Ma Yitai Wang Wei

(Thermal Energy Research Institute, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

Abstract The substitution course of HCFC refrigerants has been determined. In this paper, various HFCs and natural refrigerants for substitution are summarized and their advantages and shortcomings are analyzed. HCFCs charge decrease and postponable technology with new circulation systems by system optimization should be considered to be supplement for substitution technology, e.g., 50% and 30% decrease of charge with a dry-type evaporator and a falling film evaporator instead of a flooded evaporator, respectively. With the accelerated reduction of greenhouse gases, it is inevitable that HFCs will be phased out in the future. R134a has been limited by EU No.842-2006 Regulation. Regulations and standards play a decisive role in the refrigerant replacement. It is suggested that we should track the latest development of foreign laws and regulations actively in order to seize the initiative on the issue of refrigerant substitution.

Keywords Pyrology; HCFCs; HFCs; Substitution; Postponable technology

1987年国际社会签订的《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》, 规定了CFCs物质的生产和消费, 以后历次缔约方会议不断地进行调整和修正, 扩大了范围, 将HCFCs也纳入淘汰行列。2007年《蒙特利尔议定书》第19届大会上, 又一致通过了加速淘汰HCFCs制冷剂的进程: 对于第5(1)条款国家, 2013年将HCFCs制冷剂的消费和生产水平冻结在基线水平, 削减进度为: 2015年削减10%, 2020年削减35%, 2025年削减67.5%, 2030年完全淘汰但保留2.5%的维修量, 如图1所示。中国作为签约国, 必须履行规定, 从2013年开始, 逐年消减HCFCs的产量, 年消减率5%~6.5%。至少在2015年前, 还会有相当数量的HCFCs生产, 但是生产和进

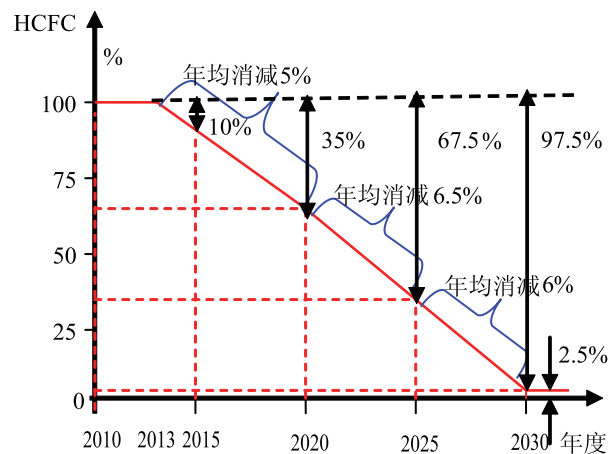


图1 HCFCs制冷剂消减进度图
Fig.1 The reduction progress of HCFCs

基金项目: 国家科技支撑计划(2006BAK04A22)资助项目。
(The project was supported by Key Technologies R&D Program of China (No. 2006BAK04A22).)

收 : 2010 1 5

出口将严格控制, 空调热泵的生产厂使用HCFCs将会有配额指标, 减量充灌技术受到重视。即使到2030年, 仍然可以买到HCFCs用于维修, 预计价格会逐渐上涨。

1997年签订的《京都议定书》, 是人类历史上首次以法规的形式限制温室气体的排放, 但直到2005年2月16日满足“占全球温室气体排放量55%以上的至少55个国家批准”的条件后才正式生效。随着温室气体减排成为法律条文, 高GWP的制冷剂必将越来越受到关注并纳入淘汰的行列。2009年12月7日开始的哥本哈根气候变化峰会, 是国际社会关于到2020年前各国温室气体减排问题的新一轮磋商, 这也必将对合成制冷剂的限制使用提出新的要求。所以HFCs制冷剂只能作为暂时的过渡性替代物, 在未来被淘汰也是不可避免的。人类最终的制冷剂还是应该回归到自然工质。

1 HCFCs制冷剂的替代技术

目前, HCFCs的替代思路都是找到一种制冷特性接近, 但是满足环保要求的新型制冷剂。其中美国和日本主张用HFCs替代HCFCs, 已经提出如R410A, R134a等新型人工合成制冷剂, 这些制冷剂ODP值虽然为0, 但GWP值仍然较高, 属于需要减排的温室气体。所以在欧洲主张走自然工质替代路线, 如应用越来越广泛的R290和CO₂。碳氢化合物是自然界本身就存在的物质, 与自然界有很好的亲和性, 不会破坏生态圈的平衡, 零ODP, 极低的GWP值也不会对环境产生危害^[1]。从长远来看, 非自然工质排放到生态圈中必然会破坏平衡, 带来一系列链式反应, 对环境产生影响, 包括当前已经看得到的危害和潜在的会在将来显现出的破坏力。不管是HFCs还是碳氢化合物等自然工质, 在短时间内完全替代现在广泛被使用的HCFCs还是不现实的, 在替代过程中都会遇到各自的技术瓶颈。

1.1 用HFCs替代方案

现在制冷空调行业中使用最多的制冷剂还是R22, 所以替代产品主要是针对R22的。比较接近R22性能的混合制冷剂以R407系列为佳, 包括R407A、R407B和R407C, 是一种由R32、R125和R134a组成的三元混合物, 属于非共沸的HFC类, ODP值为0。不同的后缀代表运用在制冰工况, 热泵工况和空调工况下, 这三种成份的配比略有变化。R407C在房间空调和小型商用空调中替代R22已有十几年历史, 原则上它是与R22在制冷量、压

力等方面是非常接近的。但是它有较大的滑移温度(5℃), 如果系统不做较大的变化, 不适合容量较大的满液式系统, 也不适合用于多联机这样多终端系统。R407C较适合用于单元式空调器和干式蒸发器的冷水机组。

R410A是由50%的R125与50%的R32混合而成, 属于HFC类, ODP值为0。它并不是R22简单替代物, 因为工作压力和单位容积制冷量等重要参数并不一致。虽然杜邦等国外公司都极力推荐R410A, 但对于中国厂家来说却面临着一些技术难题^[2]。

首先, R410A和R407等新型制冷剂的专利, 掌握在霍尼韦尔和杜邦等国外公司手中, 中国企业如果想使用R410A, 每台都必须向这些外企交一笔专利费, 这无疑提高了空调的生产成本, 这也是目前大部分企业不愿意采用R410A的主要原因。据空调企业技术人员初步估计, 新制冷剂替代成本大约增加10%~15%。2009年, R410A在欧洲的专利保护即将到期, 但在中国得面临更长的专利保护期, 这也是这些外国大公司积极推动R22替代的一个重要原因。

其次, 新研发制冷剂和R22本身性质的差异, 相关的配套设备也有所差异。例如R410A的单位容积制冷量增加, 这就要求对压缩机的尺寸进行重新设计。R410A空调的工作压力是R22的1.5倍, 这就要求在空调产品设计时要考虑系统的耐压性, 比如两器及配管的耐压性能需重新设计, 铜管的壁厚要有所增加。一方面, 由于R410A工作压力大, 压缩机结构的耐压性能、机体排气量和电机转矩设定等都需要重新设计; 另一方面, 由于用于R22的矿物油无法同R410A互溶, R410A的润滑油需改为合成的PVE油或者POE油。所以, 这些公司推广的不仅是制冷剂的专利, 还包括相关配套的技术, 如压缩机, 润滑油, 这些才是利润之源。

另外R407系列也好, R410系列也好, 都没有从根本上解决高GWP(即温室效应)问题, 它们可能在不久的将来面临新一轮的淘汰, 这在欧盟等发达国家已经提到议事日程。

R161作为一种单工质, 在制冷空调里替代R22被推荐使用^[3]。R161有比R22略低的饱和蒸汽压, 能够在R22的系统中直接替代使用, 密度小于R22, 可减少系统加液量。它的环保性能优越, ODP值为零, GWP值仅为12, 远小于其他的替代物。通过在一系列工况下的测试比较, 发现R161的制冷量比R22要少5%左右, 但能效比平均都要

高10%左右。但它最大的问题是可燃性，燃烧下限LFL为3.8%，几乎与R152a相当。在大容量热泵机组中，如果在室内发生泄漏将是很大的安全隐患，这也是目前没有得到大量应用的瓶颈。

R32一直都是作为某些多元混合制冷剂的组成部分被使用，最近一些学者提出了R32单独替代R22的思路。R32价格便宜，ODP为零，GWP值为675，比较适中，但是充灌量仅为R22机组的60%，所以相同制冷量下相对于R22的GWP减排比例达到了77.6%，综合环境性能较好。R32的燃烧下限为14.4%，在ISO817标准最新修订讨论稿中，安全性定为A2L。在美国交通部运输标准DOT173.115和联合国(UN)危险货物运输规定中，在运输过程中R32认为是“不可燃”，所以在安全性方面R32要远远好于R161和R290。表1是在美国ARI Standard 520标准的空调工况：蒸发温度为7.2℃，冷凝温度为54.4℃，过热度为11.1℃，过冷度为8.3℃，压缩机等熵效率为0.75时，比较R22及其替代物的热工性质。

从表1中可以看到，R32的能效比(COP)要比R410A高5.3%。R32和R410A的蒸发压力和冷凝压力几乎相当，但是R32的排气温度要比R410A的高约22℃，单位容积制冷量要大11.4%，这对压缩机的要求会有所不同。如果在已经有了R410A替代的技术储备基础上，有可能形成自己的R22替代技术路线。

表1 几种制冷工质的热工性质对比

Tab.1 The comparison of thermal properties of several refrigerants

制冷剂	沸点 /℃	蒸发压力 /MPa	冷凝压力 /MPa	排气温度 /℃	COP	单位容积制冷量 /kJ/m ³
R22	-40.8	0.63	2.15	100	3.40	3953
R32	-51.7	1.02	3.47	118	3.19	6237
R410A	-51.4	1.00	3.38	96	3.03	5598
R161	-37.6	0.55	1.94	94	3.49	3386
R290	-42.1	0.58	1.89	78	3.31	3336

由于工质物性的差别和对润滑油的要求不同，制冷剂的替代基本上没有直接替代的可能。任何替代技术都不是仅仅是替换制冷剂，而是与压缩机的设计、系统的优化、润滑油的相容性一起考虑的。尽管在实验室或小批实验中R32、R161等制冷剂有可以替代R22的可能性，形成完整的替代技术还要大量的工作要做。这些工作应该是制冷剂生产、压缩机设计制造和制冷空调设备生产厂家共同

攻关的结果。而且一旦形成生产能力，对可燃性制冷剂产品的生产线、产品运输和仓储、产品的售后服务等要有系统的应对，要从较小区域用户逐步扩大到较大范围，以避免因各种意外而半途而废。

1.2 用碳氢化合物等自然工质替代方案

丙烷(R290)作为自然工质，ODP值为0，GWP值不到20，环保性能优越，在家用空调和热泵中替代R22已经有了众多的研究和应用。R290的物理性质较好，标准沸点，临界点等参数与R22非常接近。如表1所示，R290的系统效率可接近R22系统，单位容积制冷能力会略有下降。

R290的燃烧下限为2.1%，属于极易燃类，这是它推广应用的障碍。在我国现阶段，制冷系统的机械安全性能应符合 GB9237-2001《制冷和制热用机械制冷系统安全要求》的规定，无论是直接系统还是间接系统，家用空调制冷系统仅允许使用A1类制冷剂。所以，现阶段在我国实际上是完全禁止使用这些可燃制冷剂的家用空调系统进入市场。在安全标准的制定方面，我国主要还是以等同和等效采用国际和国外先进标准的方式转换为国内相应的标准，如现行的GB 9237-2001等效采用ISO5149:1993。但是以EN378 2000的发布为转折，在该标准上首先取得突破，开始允许在制冷系统中使用具有可燃性的制冷剂如R152a、R600a和R290等。IEC 60335-2-40和EN 378-1: 2008等标准都相继规定允许在住宅和类似场所安装以碳氢化合物作为制冷剂的空调制冷/热泵系统，同时也根据不同房屋的使用类型和制冷机组所在的不同位置，划分了三种类别，规定了不同类别的可燃制冷剂的最大充灌量和允许充灌量。因此，随着上述这些新版的国际标准的相继颁布，并且经过转换程序变为中国的相应安全标准的条文后，在国内房间空调器制冷系统中使用可燃制冷剂的安全要求问题也就迎刃而解，碳氢化合物将成为国内市场上空调制冷系统可以选用的制冷剂^[4]。所以在不影响制冷量和能效比的前提下降低充灌量是推广R290的关键。通过减小换热器管径、采用微通道换热器等措施，可在达到高能效的前提下，即节省材料成本又减少制冷剂灌注量。

NH₃是一种传统制冷剂，已被广泛使用了多年，至今仍是许多国家大型工业制冷系统中的首选制冷剂。它的优点在于：ODP=0，GWP接近于0，易于获得，价格低廉；能效高、传热性能好，具有较好的热力学性质和热物理性质，属于中温制

制冷剂；在常温和普通低温范围内，压比适中、适应范围广、相变潜热大；易检漏。但其缺点是对人体有害，与润滑油不相溶，压缩机回油困难；对铜及其合金具有腐蚀性；排气压力较高。在选择制冷剂时，对NH₃考虑最多的是其安全性，主要是毒性和可燃性，其次是具有刺激性气味。实际上，NH₃的毒性只有氯气的0.02~0.1，其着火极限通常比烃类和天然气高3~7倍。100多年的实践证明NH₃的事故率很低，但仍不能放松安全要求。由于NH₃具有强烈的刺激性气味，也易于检漏。通过近年来的研发，新型NH₃制冷系统已经有效地解决了其安全性问题。在氟里昂时代快要过去的时候，氨制冷剂已成为很多场合的优先选择。NH₃与CO₂也可用作复叠式冷藏系统的制冷剂，已在欧洲超市中得到应用。由于NH₃与普通润滑油不相溶，目前已研制出能溶于NH₃的合成润滑油，同时也研制出耐NH₃和新型合成润滑油的铝导线和绝缘材料，小型半封闭或全封闭的压缩机也在研发之中^[5]。

CO₂因其ODP=0和GWP=1以及自身良好的热物理性越来越受到人们的青睐。与HCFCs相比，CO₂不燃、无毒、运动粘度低、压缩比较小、单位容积制冷量大、来源广泛、价格低廉、对常用材料没有腐蚀性^[6]。不过CO₂因具有较高的临界压力和较低的临界温度，所以CO₂制冷、热泵循环，通常在跨临界区运行。CO₂制冷剂大部分来自于工业副产品，由于CO₂对臭氧层没有破坏作用，所以CO₂制冷剂无需回收，特别适用于易泄漏的制冷、空调、热泵，比如汽车空调。另外，CO₂由于在高压侧，具有较大温度变化(约80~100℃)的放热过程，适于加热较高温度的热水，如CO₂热泵、CO₂热泵热水器。因此来说，CO₂在热泵、CO₂热泵热水器和汽车空调领域替代R134a具有明显的竞争优势。目前，CO₂制冷、热泵技术在欧洲一些国家的汽车空调、热泵以及与NH₃组成的复叠式制冷系统得以应用。CO₂系统有一个缺点就是效率比使用常规制冷剂的系统要低，但是随着普通制冷技术发展较高水平，压缩机等关键技术可以借鉴到CO₂系统中，对CO₂系统效率的提高有很大的帮助。而且随着CO₂膨胀机的研发和应用，代替系统中的节流阀回收膨胀功，可以很好地提高CO₂制冷系统的效率^[7]。

2 HCFCs制冷剂的减量延续技术

就HCFCs制冷剂现在这么大消费量来说，立刻替换是不切实际的，按图1所示消减也是逐步

的。正确的方法是一方面大力研发替代品，另一方面HCFCs制冷剂仍然要削减性地延续使用，这与替代技术是互为补充的。提出HCFCs的减量延续技术，不是简单地拖延时间，而是积极地应对国际上环境保护的大原则。因为一方面我国有大量的现役设备要继续使用HCFCs，另一方面通过系统优化的方式，合理设计新型循环系统，只减少HCFCs制冷剂的产量和用量，但不减少制冷设备的制冷量，甚至生产量所增加。这就是我们首次提出的HCFCs制冷剂的减量延续技术(HCFC decreasing & postponable technology)。我国新制冷剂的研究较薄弱、而制冷行业消耗大量HCFCs的国情下，提出HCFC的减量延续技术，有着重要的现实意义。这既对于我国制冷产业在过渡时期的发展起着重要的保护作用，又能很好地履行环境保护的国际义务，减轻西方对中国HCFCs问题的压力。

一般来说，一定制冷量的制冷设备的结构参数一旦确定，其需要的工质充灌量就是一定的，与系统的运行工况的变化关系不明显。只有合适的充灌量，才能保证系统在工作条件下得到最大的制冷量和最高的制冷系数^[8]。所以减少工质充灌量，应当从系统结构设计的时候开始。一个制冷设备中，制冷剂主要存在于蒸发器和冷凝器中，选择合适结构的换热器，既保证系统的换热效果，达到最优的能效比，又尽可能小地减少工质充灌量^[9]。

在小型制冷设备中，如家用空调和冰箱，多使用蛇盘管式或翅片管换热器。小型空调器HCFCs制冷剂的替代物研究比较成熟，各种替代制冷剂及其配套技术设备都已经开发应用，可以尽量考虑碳氢化合物或CO₂等自然工质替代技术。但在大型制冷(热泵)设备中，传统设计的每台制冷剂充灌量都比较大，有很大的削减空间。大型设备中使用较多的是管壳式换热器。在蒸发器中根据换热管内外工质的不同分配方式，又可分为干式，满液式和降膜式等。

为了便于对比分析，这里提出一个指标：系统中工质充灌量 M (kg)比上系统的公称制冷量 Q (kW)，即单位冷量充灌量，简称为充灌比：

$$m = M / W \quad (\text{kg/kW}) \quad (1)$$

目前大中型制冷系统的 m 统计值为为0.2~0.4 kg/kW。不同结构的换热方式，对工质的有效充灌量影响较大。通过查阅众多产品样本和用户指南，我们对不同类型换热器单位制冷量的工质充灌量做了统计比较，发现厂家标注的R22工质充灌量与制冷量都能有很好的线性关系，如表2。

表2 典型制冷系统的R22充灌比

Tab.2 R22 Filling ratio of typical refrigeration systems

制冷设备类型	充灌比: (kg/kW)
分体式房间空调器	0.4-0.6
多联机	0.3-0.64
中小型干式蒸发器系统	0.16
大中型满液式蒸发器系统	0.33
大中型降膜蒸发器系统	0.20-0.28
板式换热器系统	0.1-0.18

采用干式蒸发器的热泵系统, 单位冷量充灌量大约在0.16kg/kW。采用满液式蒸发器的热泵系统, 单位冷量充灌量大约在0.33kg/kW。这意味着相同制冷量下干式蒸发器比满液式蒸发器的单位充灌量少一半, 但在相同的换热器尺寸下用干式蒸发器的系统往往COP比满液式低15%~20%。从理论上说, 干式蒸发器属于对流管内沸腾换热, 满液式蒸发器属于池沸腾, 文献[10]中给出了两者较为简捷的换热公式, 水平管对流换热系数比大空间沸腾大约高出40%, 这都说明干式蒸发器有比满液式蒸发器更高的换热效率, 但在实际的产品制造中, 往往是在相同材料或成本条件下, 满液式蒸发器的传热效果要好于干式蒸发器。主要原因在于近年来制冷剂蒸发管的强化措施主要是在管的外侧, 用机械加工的方式进行管内的强化比较困难; 另外干式蒸发器为保证不产生液击而有较大的吸气过热, 过热段的局部表面换热系数明显降低; 还有就是干式蒸发器的液体分配不均匀, 影响了传热管束整体的效率^[11]。一般的理论换热系数是对于单根管来计算的, 而对于多管程的干式蒸发器的而言, 第一管程液体分配不均也许并不严重, 但在其后的各管程中, 随着气液混合物中气体比重的逐步加大, 液体分配的不均匀性必然随管程数的增加而加剧。当某些管路中全部被气体充斥时, 必然大大降低了其整体的传热效率。虽然干式蒸发器实际运用中有不足, 但是在未来面临必须降低R22消耗量的压力面前, 其充灌量小的优点还是应该充分发挥的。随着机械加工技术的进步, 管内换热强化措施也增多了。已经有很多研究干式蒸发器均匀分液的改进措施, 如在进液端盖内加分液板和特殊型线的导液(气)板^[12], 并通过电子膨胀阀主动控制减少吸气的过热度, 能使干式蒸发器的换热效果得到显著提高。

采用降膜式蒸发器的水源热泵R22的单位冷量充灌量大约在0.28kg/kW。而只供冷的冷水机组比两用的水源热泵在相同制冷量下的充灌量要小, 约

为0.20kg/kW。不同工况下循环工质的液体和蒸汽比重不同, 需要的工质充灌量也不同。对于大型制冷设备, 采用降膜式蒸发器代替满液式蒸发器, 其充灌量要少约30%。目前我国大中型水源热泵中, 大部分都在使用满液式蒸发器。如果未来替换为降膜蒸发器, 能够在不减少制冷量的前提下削减很大的R22使用量。

目前采用板式换热器的系统一般制冷量不大, 多在小于300kW的系统中使用板式换热器, 样本值也不多, 其单位冷量R22充灌量大约在0.18kg/kW, 但板式换热器可能是今后减少制冷剂充灌量的有力措施。欧盟国家为在中央空调或大型超市中推行氨、丙烷等自然工质, 投入较大精力研究减少工质充灌量的技术, 以减小发生燃烧、爆炸的可能性, 目前也取得了明显的效果。这在实际上与HCFCs的减量延续技术是异曲同工的。我们查阅了某厂家采用板式换热器的螺杆式氨冷水机组, 其充灌比如图2所示, 大约在0.07 kg/kW, 这远远低于其他冷媒的充灌量, 仅为同样冷量的R22机组的1/3。如果将此技术运用到HCFCs机组中, 同样能大幅减少HCFCs充灌量。

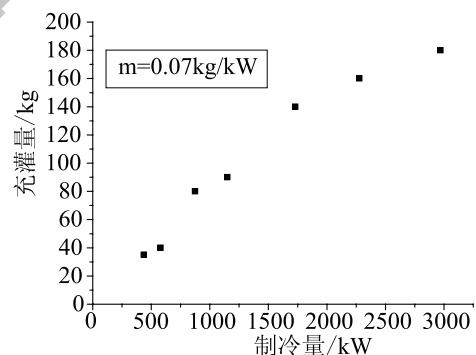


图2 板式蒸发器系统中氨的充灌量

Fig.2 The charge of ammonia in plate evaporator system

R123是目前在离心热泵机组中广泛使用的制冷剂, 由于它的分子量较大(153), 适合离心机组, 而目前尚未发现合适的替代品。它虽然属于HCFC类, 但是ODP值仅为0.02, GWP值为93, 根据最新版国标GB/T 7778-2008《制冷剂编号方法和安全性分类》的规定, 它是属于环境友好型制冷剂。国际绿色建筑认证(LEED认证)中关于《加强制冷剂管理》, 对环境友好型制冷剂提出的新的认可条件^[13]:

$$LCGWP + LCODP \times 100,000 \leq 100 \quad (2)$$

即计算结果小于100, 则为环境友好型。公式(2)中各项参数含义:

$$LCGWP = [GWPr \times (Lr \times life + Mr) \times Rc] / life;$$

$LCODP=[ODPr \times (Lr \times life + Mr) \times Rc] / life;$

$LCGWP$ 为寿命周期直接全球变暖潜值指数;

$LCODP$ 为寿命周期臭氧层消耗潜值指数;

GWP_r 为制冷剂的全球变暖潜值;

ODP_r 为制冷剂的臭氧层消耗潜值;

Lr : 制冷剂年泄漏率(占制冷剂充注量百分比, 0.5%~2%, 默认值为2%, 除非有证明)。

Mr : 寿命终止时的制冷剂损耗率(占制冷剂充注量百分比, 2%~10%, 默认值为10%);

Rc : 单位制冷量制冷剂充注量(0.5~5磅/冷吨, ARI工况);

$life$: 设备寿命(默认值为10年, 除非有证明)。

对多台机组, 允许使用“加权平均”的公式:

$$\frac{\sum [(LCGWP + LCODP \times 100,000) \times Q_{unit}]}{Q_{total}} \leq 100$$

上面公式中

Q_{unit} 为单台机组冷量, 冷吨;

Q_{total} 为全部机组冷量, 冷吨;

据特灵公司抽样调查的2千多台R123离心机组, 得出其制冷剂年泄漏量小于0.5%, 用上面公式计算特灵公司某一项目的R123离心机组, 得出其符合环保的, 并获得在中国的首个LEED认证。所以从目前来看, R123对环境的破坏性要远小于其他HCFCs制冷剂, 虽然限于《蒙特利尔议定书》, R123也要逐步消减使用, 但进度可能会放在最后, 在还没找到适合替代物前, 还将继续使用于离心机组, 更需要应用减量延续技术。

3 R134a的替代技术

R134a属于HFCs, ODP值为0, 但是GWP值高达1300, 在汽车空调中被广泛使用, 随着欧盟的No.842-2006法规的实施, 也将面临替代。欧盟规定: 2011年1月1日起所有新批准型号汽车将禁止使用含有全球变暖潜值(GWP)超过150氟化气体的空调系统, 从2017年1月1日起所有新出厂的车辆将禁止使用含有全球变暖潜值(GWP)超过150氟化气体制冷剂的空调系统。这就意味着R134a即将被全部禁用, 而国际企业已经推出了最新的符合环保要求的替代品R1234yf, 即四氟丙烯($CF_3-CF=CH_2$)。

三电(SANDEN)公司欧洲技术中心于2008年将R1234yf和R134a在汽车空调上的进行整机性能测试, 结果均表明它们的制冷量比较接近, 而R1234yf的COP超过了R134a^[14]。表3是几种汽车空

调用制冷剂的物性对比, 可以看出R1234yf实际上也是可燃物, 只是燃烧性较弱。从这点看, 如果稍稍放宽对燃烧性的要求, R152a的GWP值符合欧盟的环保要求, 也是很好的R134a的替代物, 它的生产成本比R1234yf要低得多。为了满足安全要求, 可以在汽车空调中使用R152a二次回路系统(Secondary Loop System), 即将基本的制冷循环放在车外, 通过载冷剂循环将冷量导入车内。美国环境保护组织在2007年就已详细地做过这方面的研究工作^[15]。

4 法规和标准在制冷剂替代过程中的重要作用

表3 几种汽车空调用制冷剂的物性对比
Tab.3 The comparison of several refrigerants applied in automotive air conditioner

特性	R134a	R1234yf	R152a
标准沸点 $T_b/^\circ C$	-26	-29	-24.0
临界点 $T_c/^\circ C$	102	95	113.3
饱和压力/MPa (25 $^\circ C$)	0.665	0.677	0.5972
饱和压力/MPa (80 $^\circ C$)	2.63	2.44	2.345
液体密度/kg/m ³ (25 $^\circ C$)	1207	1094	1311
蒸气密度/kg/m ³ (25 $^\circ C$)	32.4	37.6	37.22
LFL值/%(体积)	0	6.5	3.9
GWP值	1300	<10	120

除了国际社会缔结的公约外, 各国也开始了立法行动, 逐渐淘汰环境危害严重的制冷剂。欧盟 EC842-2006 法规指令对氟化气体的储存、使用、回收、报告、标记和审查都做了详细的规定^[16], EC40-2006指令更是专门针对汽车空调, 要求从2011年1月1日开始, 新设计的汽车空调中不在允许使用GWP 超过150 的氟化气体, 从2017年1月1日起, 所有新的汽车中的空调系统都不允许使用GWP 超过150的氟化气体。丹麦、奥地利、瑞士等国家已经通过了淘汰HFCs法律, 要求密封HFCs, 预防和减少泄漏, 维修和保养记录。美国在2008年第二季度提交的利伯曼华纳参议院法案要求在2037年前将少70%HFCs供应, 而在2009年第二季度众议院通过的瓦克斯曼-马基法案要求在2033年前将减少85%HFCs供应。这表明美国已经提出了加速HFCs的替代, 将采用低GWP的制冷工质, 尤其是要开发研究、推广应用天然工质。紧接着2009年10月美国Honeywell就发布了3个新的混合物HDR-1替代R22, HDR-6替代R410A, HDR-11替代R407C。这说明政策法律对制冷剂的使用有很强

的导向性, 也会大大影响制冷剂的替代进程。

国内外在标准和规范中基本没有对充灌量或充灌比作出规定, 我们认为现在至少在中国应该提到议事日程上来。在制定制冷热泵产品能效标准的同时, 应制定产品的最大充灌比限制, 以推广能减少充灌量的各种技术。另外, 每年有大量的HCFCs产量是用于设备维修以补充制冷剂的泄漏, 实际上充灌量与泄漏量并不一定有直接关系, 我们最终控制的是泄漏量以保证在大气中的臭氧层消耗物质逐年削减, 建议在今后制定的标准中对设备的泄漏量应作出明确的规定, 并有相应的监控措施, 这是既治标又治本的方式。比如目前还有相当多的老机组使用的是泄漏比较严重的开式压缩机, 应逐步停止生产的使用开式压缩机系统以减少泄漏量, 减少接口过多的多联机的生产和使用, 并加强系统维修和报废时HCFCs的回收, 同样起到减少HCFCs生产量和消费量, 减小HCFCs对环境的危害。法规和标准都具有强制性, 这对制冷剂的替代和使用有着决定性的作用, 应该加强法规和标准的制定工作, 积极跟踪国外法规的最新动态, 才能掌握主动权, 避免被国外企业在制冷剂替代问题上牵着鼻子走。

5 结论

HCFCs制冷剂的替代进程已经确定, 多种不同的替代物都已经提出, 但是没有完美的制冷剂, 不管是新合成的HFCs制冷剂, 还是碳氢化合物等自然工质, 在目前替代和应用过程中都遇到了不同的技术难题。我们除了开发相应的替代制冷剂, 还应该研究HCFCs制冷剂的减量延续技术, 与替代技术互为补充。通过系统优化的方式, 合理设计新型循环系统, 只减少HCFCs制冷剂的产量和用量, 但不减少制冷设备的制冷量, 甚至有所增加。如与使用满液式蒸发器的系统相比, 干式蒸发器制冷剂充灌量仅为50%左右, 降膜式蒸发器能减少约30%。在制定法律法规和行业标准时, 要规定制冷剂的充灌比和泄漏量等, 加强系统维修和报废时HCFCs的回收, 同样能减少HCFCs的生产量和消费量。

随着哥本哈根气候峰会的召开, 温室气体的减排进程必将加快, HFCs制冷剂只是过渡性的, 在未来被淘汰也是不可避免的。R134a这种高GWP的HFCs制冷剂已经被纳入淘汰行列, 人类最终的制冷剂应当是零ODP, 零(低)GWP的人工合成制冷剂和自然工质。欧盟和部分发达国家都已经针对HFCs的淘汰进程进行立法, 我国应当重视法规和标准在制冷剂替代过程中的决定性作用, 积极跟踪

国外法规的最新动态, 才能掌握主动权, 形成自主的制冷剂替代路线。

参考文献

- [1] 张守信, 张明杰, 付裕. R290作为家用空调制冷剂的研究[C]// 2009中国制冷年会论文集. (Zhang Shouxin, Zhang Mingjie, Fu Yu. The research of R290 used as refrigerant in household air-conditioner[C]// China Refrigeration Annual Conference Proceedings. Tianjin, 2009.)
- [2] 王伟, 马一太, 田华. R22的替代现状及一种替代的新思路[C]// 2009年全国高校工程热物理会议论文集. (Wang Wei, Ma Yitai, Hua. Research situation of alternative refrigerants to R22 and a new idea of the replacement[C]// National Academic Thermal Physical Engineering Annual Conference Proceedings. Tianjin, 2009.)
- [3] 郭智恺. 单工质HFC-161 替代HCFC-22 的理论与实验研究[C]// 2009中国制冷年会论文集. (Guo Zhikai. The theoretical and experimental study of single refrigerant HFC-161 to replace HCFC-22[C]// China Refrigeration Annual Conference Proceedings. Tianjin, 2009.)
- [4] 何国庚, 刘强, 等. R290替代R22的空调用旋转压缩机优化[C]// 2009中国制冷年会论文集. (He Guogeng, Liu Qiang et al. Optimization of rotary compressor for air-conditioner using R290 to replace R22[C]// China Refrigeration Annual Conference Proceedings. Tianjin, 2009.)
- [5] 董天禄, 华小龙. 制冷剂替代技术的最新动态[J]. 制冷技术, 1999(1): 15-20. (Dong Tianlu, Hua Xiaolong. The latest developments in alternative technologies of refrigerant[J]. Refrigeration Technology, 1999(1):15-20.)
- [6] Andy Pearson. Carbon dioxide-new uses for an old refrigerant[J]. Int. J. of Ref. 2005, 28:1140-1148.
- [7] 姜云涛. CO₂跨临界水-水热泵及两缸滚动活塞膨胀机的研究[D]. 天津: 天津大学机械工程学院, 2009. (Jiang Yuntao. Research on CO₂ transcritical water-water heat pump and two-rolling piston expander[D]. Tianjin: School of Mechanical Engineering, Tianjin University, 2002.)
- [8] 王康迪, 王怀信. 系统仿真确定制冷剂充灌量[J]. 制冷学报, 2001(4): 35-40. (Wang Kangdi, Wang Huaixin. Optimizing the refrigerant charge in an air-conditioning system by simulation[J]. Journal of Refrigeration, 2001(4):35-40.)
- [9] Bjorn Palm. Refrigeration systems with minimum charge of refrigerant[J]. Applied Thermal Engineering, 2007, 27:1693-1701.
- [10] 陈沛霖, 岳肖芳. 空调与制冷技术手册[M]. 上海: 同济大学出版社, 1989: 795-800. (Chen Peilin, Yue Xiaofang. Air Conditioning and Refrigeration Technical Manual[M]. Shanghai: Tongji University Press, 1989: 795-800.)

(下转第23页)

- [7] 姜宝成, 王永镖, 李炳熙. 地源热泵的技术经济性评价[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35 (2): 195-198. (Jiang Baocheng, Wang Yongbiao, Li Bingxi. Economic evaluation of ground source heat pump [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2003, 35 (2): 195-198.)
- [8] Kaygusuz K. Performance of Solar-Assisted Heat-Pump Systems [J]. Applied Engineering, 1995, 51 (2): 93-105.
- [9] 何耀东, 孟震. 地源热泵中央空调的多种设计方案及其特性分析[J]. 制冷技术, 2009, (2): 7-11. (He Yaodong, Meng Zhen. Comparison of different ground-coupled heat pump of central AC systems [J]. Refrigeration Technology, 2009, (2): 7-11.)
- [10] 李元伟, 李俊梅. 西安某公建工程地源热泵空调系统设计[J]. 建筑热能通风空调, 2009, 28 (3): 89-92. (Li Yuanwei, Li Junmei. Ground source heat pump air-conditioning system design in a public building in Xi'an [J]. Building Energy & Environment, 2009, 28 (3): 89-92.)
- [11] 黄武刚, 郭旭晖, 黄丽娟, 等. 某公共建筑闭式冷却塔辅助冷却的土壤源热泵系统设计[J]. 铁道标准设计, 2008, (增刊): 81-84. (Huang Wugang, Guo Xuhui, Huang Lizhuan, et al. Design of ground source heat pump system assisted by closed cooling tower in a commercial building [J]. Railway Standard Design, 2008, (Sup.): 81-84.)
- [12] Czachorski M, N Leslie. Source energy and emission factors for building energy consumption [R]. American Gas Association, 2009, 15.
- [13] 徐伟, 张时聪. 我国地源热泵技术现状及发展趋势[J]. 智能建筑, 2007, (9): 43-46. (Xu Wei, Zhang Shicong. The development trend of the GSHP in China [J]. Intelligent Building, 2007, (9): 43-46.)

作者简介:

倪龙, 男(1979-), 博士, 讲师, 哈尔滨工业大学热泵空调技术研究所, 哈尔滨工业大学二校区2651#, 150090, 13204500382, E-mail: nilonggn@163.com。主要研究方向: 热泵技术及建筑节能。现在进行的研究项目有: “十一五”国家科技支撑计划项目——既有建筑供热空调系统改造技术研究(2006BAJ03A05)等。

About the author:

Ni Long (1979-), male, Ph. D. / Lecturer, Institute of Heat Pump and Air Conditioning Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin, 150090, (86) 13204500382, E-mail: nilonggn@163.com. Research interests: heat pump technology, energy-efficient and sustainable buildings. The author takes on project supported by the "Eleventh Five-Year Plan" national scientific and technological support scheme: Study on existing building energy saving technologies for HV&AC (2006BAJ03A05).

(上接第17页)

- [11] 余建华, 何辉. 高压喷雾降膜蒸发器与干式和满液式蒸发器的技术比较[J]. 铁道标准设计. 2008(增刊) (Yu Jianhua, He Hui. The technical comparison between high-pressure spray falling film evaporator with dry and full of evaporator[J]. Railway Standard Design. 2008(SI). Union, 2006-6-14, L161/1-10.
- [12] 于纳, 王效民. 冷水机组干式蒸发器均匀分液的改进措施[J]. 制冷, 1997(1). (Yu Na, Wang Xiaomin. The measure for improving dry evaporator of water chiller[J]. Refrigeration, 1997(1).)
- [13] 贾晶, 严新娟. 解读国际绿色建筑认证(LEED-NC2.2)对制冷剂管理的规定[C]// 2009中国制冷年会论文集. (Jia Jing, Yan Xinjuan. Interpretation of the International Green Building Certification (LEED-NC2.2) provisions of the refrigerant management[C]// China Refrigeration Annual Conference Proceedings. Tianjin, 2009.)
- [14] 周子成. HFO-1234yf 制冷剂在汽车空调系统中使用的评价[C]// 2009中国制冷年会论文 (Zhou Zicheng. Evaluation of Using Refrigerant HFO-1234yf in Mobile Air Conditioning System[C]// China Refrigeration Annual Conference proceedings. Tianjin, 2009.)
- [15] Demonstration of an Energy-Efficient Secondary Loop HFC-152a Mobile Air Conditioning System. Delphi Thermal Systems Division Delphi Corporation for U.S. Environmental Protection Agency.
- [16] Regulation (EC) No 842/2006 of the European parliament and of the council[R]. Official Journal of the European

作者简介:

马一太, 男(1945-), 教授, 热能研究所所长, 天津市南开区卫津路92号天津大学机械工程学院, 300072, (022)87401539, E-mail: ytma@tju.edu.cn。主要研究方向有: CO₂跨临界循环的机理和实验研究, 主要用能产品能效标准的研究。现在进行的研究项目有: 国家自然科学基金项目——二氧化碳压缩膨胀机的关键问题研究, 国家重大科技支撑专项计划2006BAK04A22——主要用能产品和设备节能标准与能效标识研究。

About the author:

Ma Yitai (1945-), male, Professor, head of Thermal Energy Research Institute, School of Mechanical Engineering, Tianjin University, 92#, Weijin Street, Tianjin, China, 300072, (022) 87401539, E-mail: ytma@tju.edu.cn. Research fields: mechanism and experimental research for CO₂ trans-critical cycle, research for energy efficiency standard of main energy use productions. The author takes on several projects as follows: the Natural Science Foundation of China, which is the research on key Issues of carbon dioxide expessor; the Important National Science & Technology Specific Projects2006BAK04A22, which is the research on energy efficiency standard and label of main energy use productions and facilities.