

R290 在小型空调器中替代 R22 的优势与问题及其解决措施

何国庚 刘璇斐
(华中科技大学)

摘要 讨论 R290 在小型空调器中替代 R22 的优势,分析 R290 在小型空调器中替代 R22 时存在的安全问题,指出基于 R290 本身的热物理特性,通过采取一系列措施是可以克服 R290 小型空调器的安全问题;同时指出相对于其他碳氢化合物的光雾反应活性及其他产生源,R290 在小型空调器中替代 R22 所需的量及其产生的光雾反应是很微小的。

关键词 R290 R22 替代 安全性 光雾反应

The advantages and problems and their solutions of small air-conditioner using R290 to substitute for R22

He Guogeng Liu Xuanfei
(Huazhong University of Science and Technology)

ABSTRACT Discusses the advantages of using R290 to replace R22 in small air-conditioners, analyzes the safe problems existing in R290 small air-conditioners, and points out that these safe problems can be solved by means of taking some measures according to the thermo-physical properties of R290. At the same time, points out that compared with the activity of photochemical reaction of other hydrocarbon and the other sources of hydrocarbon, the amount and its photochemical smog of R290 which substitutes for R22 in small air-conditioners are very small.

KEY WORDS R290; substitute for R22; safety; photochemical reaction

R22 作为制冷剂,由于其优良的热力学性能和悠久的使用历史、丰富的生产经验,是目前应用最广泛的 HCFCs 制冷剂,在空调器、中央空调冷水机组以及工商制冷领域都得到广泛应用,然而由于其对臭氧层有破坏作用($ODP = 0.055$)以及具有较高的温室气体效应($GWP_{100} = 1700$),而被列为禁用制冷剂之一。尤其是 2007 年 9 月举行的《19 届蒙特利尔议定书关于耗损臭氧层物质缔约方大会》明确规定:对于发达国家到 2010 年削减 75%,到 2015 年削减 90%,2020 年完成生产量与消费量的加速淘汰,在 2020-2030 年期间只允许有 0.5% 供维修用;对于发展中国家,其消费量与生产量以 2009 年与 2010 年的平均水平为基准,到

2015 年削减 10%,到 2020 年削减 35%,到 2025 年削减 67.5%,在 2030 年完成生产量与消费量的淘汰,在 2030-2040 年只允许有年平均 2.5% 的数量供维修用^[1]。这些最新规定大大加速了 R22 的淘汰进程,特别是对于我国作为空调生产和消费的大国,也是空调出口大国,加上小型房间空调器(制冷量在 3600 W 以下)在整个房间空调器中占有绝对的主导地位,又是我国出口量最大的空调器,因此未来我国在空调器生产和出口上都将面临更加严峻的环保压力,寻找 R22 合适的替代工质已是迫在眉睫。

1 R22 的替代现状

目前国内外的替代路线主要有两条:一条是

收稿日期:2007-11-19

通讯作者:何国庚,Email:hgg_2001@sohu.com



“制冷百家”

物性查询,论文查看,制冷、暖通最好的微信公众号,关注送论文资料

以美国和日本为主的 HFC 替代路线,呼声较高的有二元近共沸混合制冷工质 R410A 和三元非共沸混合制冷工质 R407C,但这些替代物也存在缺点,如 R410A 的排气压力比 R22 高 50%~60%,需提高压缩机运动部件的耐磨性和系统管路的强度;R407C 的热工性能稍差,并且是非共沸混合物。这两种制冷剂在小型空调器中均已成功替代 R22,并已经批量生产,尤其是近几年来,对 R410A 的替代研究成为热点,其替代趋势已经明显超过了 R407C。虽然 HFC 类制冷工质的 ODP 为 0,但 GWP 值仍较高(R407C 的 GWP₁₀₀ 为 1 530,R410A 的为 1 730),属于需减排的温室气体。

另一种替代路线是自然工质。碳氢化合物是天然存在的物质,与自然的亲和性已经延续了数百万年,其 ODP 为 0,GWP 值很低(约 20 左右),不会对环境造成危害,是一种完全环保制冷剂。而许多人工合成的物质,尽管从一开始看对人类是有益的,但随着该物质的大量和长期的使用,就逐步显现出其对生态环境的巨大破坏作用,因此使用人工合成类制冷工质始终对地球的生态环境存在着潜在的威胁。随着世界制冷空调技术的应用和发展,对制冷工质的需求量逐年上升,每年达

到数十万吨的消耗量。因此,从对环境的长期影响来看,避免使用那些最终会排放到生物圈中的非自然工质,重新启用自然工质是一种安全的选择。由于家用冰箱的制冷剂充灌量少,危险性低,因此碳氢化合物的应用首先在家用冰箱中取得成功。目前在我国和欧洲,异丁烷以及 R290 和异丁烷混合物已经成功广泛地用于家用冰箱。以德国等为代表的欧盟国家,越来越主张采用碳氢化合物等自然工质替代 HCFCs 和 HFCs 等化工合成制冷剂,而且为此在各种规则、标准中逐渐放宽和明确规定可燃、可爆制冷剂的使用量,并已在移动空调器等整体式空调器中开始得到应用。

2 R290(丙烷)的替代优势

作为替代工质,除解决环保问题外,制冷剂最重要性质是在给定的用途与冷量下它们的安全性、功耗、机器的尺寸和系统价格。碳氢化合物的种类很多,能够作为制冷剂适用于空调器的种类也很多,但从目前空调器用制冷剂主要为 R22,或用于替代 R22 的 HFCs 制冷剂 R407C 和 R410A 的各种性质来看,在碳氢化合物中最有希望成为 R22 乃至 R407C 或 R410A 替代物的还是 R290。表 1 是 R290 与 R22 基本热力性质的比较^[2]。

表 1 R290 与 R22 的基本热力性质比较

| 工质 | 相对分子质量 | 标准沸点 /℃ | 凝固点 /℃ | 临界温度 /℃ | 临界压力 /MPa | 临界比容 ($\times 10^{-3}$ m ³ /kg) | ODP | GWP | 安全分类 | 燃点 /℃ |
|------|--------|---------|--------|---------|-----------|---|-------|------|------|-------|
| R22 | 86.48 | -40.84 | -160.0 | 96.13 | 4.986 | 1.905 | 0.055 | 1600 | A1 | 不燃 |
| R290 | 44.1 | -42.7 | -187.1 | 96.8 | 4.256 | 4.46 | 0 | 0 | A3 | 510 |

注:R290 的爆炸极限为 2.2%~9.5%(体积分数)。

从表 1 可以看出:R290 的基本热力性质较好,如标准沸点、凝固点、临界温度、临界压力等参数和 R22 非常接近,具备替代 R22 的基本条件,因此对原制冷系统稍加改动,就可以实现替代。另外,R290 的热物理性质还具有如下特点:

1) 饱和蒸气压

在低温区段,R290 的压力线与 R22 的压力线基本重合;而在中温区段,R290 的压力与 R22 的压力开始拉开距离,这样的特点可以保证在不影响压缩机进气阀工作的前提下有效降低压缩比,提高压缩机的工作效率。

2) 饱和液体密度和饱和气体比容

在饱和液态时,R290 比 R22 的密度小很多,所以在相同的容积下 R290 的充注量要小得多。试验证明:相同系统体积下,R290 的充注量是 R22 的 43% 左右。R290 的蒸气比体积比 R22 的大,这

意味着压缩机排气量相同时,R290 的质量流量较低,制冷量有所减少,但这并不表明工质的效果差,还要考虑其功耗量的大小。

3) 汽化潜热

在相同温度下,R290 的汽化潜热比 R22 的汽化潜热大 1 倍左右。汽化潜热 r ,蒸发器的制冷量 Q_e 和蒸发器入口干度 x 之间有如下关系: $Q_e = M \times r \times (1 - x)$,其中 M 为质量流量。由于 R290 的蒸气比体积较小而导致质量流量 M 低的缺点,可以通过其汽化潜热 r 很大来弥补。

4) 饱和液态比热容和饱和气态比热容

在相同温度下,R290 的饱和液态比热容比 R22 的大。液态的比热容越大,所需要的换热器面积越大,这是对 R290 不利的一个方面。在相同的温度下 R290 的饱和蒸气比热容比 R22 的大。在相同的蒸发器负荷下,R290 的吸气温度比 R22 的

吸气温度低,因此排气温度也低,排气温度的降低可以减少压缩机压缩过程气体与汽缸之间的热交换,从而减少不可逆损失,降低能耗。

5) 饱和液态黏滞系数和饱和气态黏滞系数

R290 的气态动力黏滞系数和饱和液态动力黏滞系数都比 R22 的小。黏滞系数小一方面可以减少流体与管壁以及流体内部的摩擦损失;另一方面也可以减少传热时的附面层厚度,从而增大传热系数。

6) 饱和液态导热系数和饱和气态导热系数

R290 的饱和液态导热系数和饱和气态导热系数都比 R22 的大。导热系数越大,制冷剂在冷凝器和蒸发器中的传热系数越大,有益于提高系统性能。

7) 良好的溶油性

R290 可以与 R22 常用的矿物润滑油溶解,替代 R22 时无需像 R407C 或 R410A 那样必须更换润滑油,可以大大降低润滑油方面的费用。

8) 优良的经济性

R290 广泛存在于石油、天然气中,一般以副产品出现,价格比 R134a、R12、R22 和 R600a 便宜。例如,R290 的价格仅为 R22 的 1/10,不到 R134a 价格的 1/20。R290 与金属材料、软管材料相容,对干燥剂、密封材料也没有更高要求。也就是说 R290 几乎无需改动就可在原 R22 系统使用。如有改动,那就是优化原有的设备系统。

由此可见,R290 在热力性质方面替代 R22 是完全可行的。尤其是 R290 的压缩比和排气温度均比 R22 的要低,导热系数比 R22 的大而黏滞系数又比 R22 的要小。压缩比的降低使得压缩机的摩擦减少,指示效率增加,同时也增加了输气系数;排气温度的降低使汽缸的壁温也下降,这样气态制冷剂在汽缸压缩过程中吸热与放热减小,压缩过程更接近等熵过程,从而提高了压缩机的效率。导热系数大有利于改善冷凝器和蒸发器的换热性能,这样采用 R290 替代 R22 不仅在热力性质上是可行的,而且还有进一步节能的可能。一些研究者利用现有 R22 压缩机在进行 R290 替代空调器的性能实验时也证明了上述结论^[3]。

综上所述,R290 在房间空调器中替代 R22 在热力性质方面是可行的,既具有完全的技术可行性,又具有节能的可能性。

3 R290(丙烷)替代存在的问题及解决的可能性

房间空调器采用 R290 替代 R22 技术上是可

行的,但由于它在安全性方面存在明显缺点,并且在环境保护方面存在一些疑虑,加上一些法律、规定的限制,因此至今未得到广泛应用。

1) 可燃性与爆炸性

R290 的最大缺点是具有可燃性和爆炸性,其燃点为 468 ℃,在空气中的燃烧极限为 2.2%~9.5% (体积分数)。正是由于其可燃性,目前 R290 除在化工工业生产中用于制冷剂外,未能得到广泛应用。

但是当 R290 应用于房间空调器(特别是制冷量小于 3 600 W 的空调器)时,一方面由于 R290 的汽化潜热大,相同制冷量的情况下所需的 R290 量少;另一方面,还可以通过如下措施,优化房间空调器的制冷剂侧内容积。

① 冷凝器与蒸发器的结构优化与强化传热

冷凝器与蒸发器传热效果对空调系统的性能影响很大。一方面,对于翅片管换热器,一些研究结果表明改用小管径传热管,其传热性能与原翅片管换热器相当或有所提高,这对于降低 R290 翅片管冷凝器与翅片管蒸发器的内容积具有重要意义。另一方面,根据 R290 在黏度、密度、导热系数等方面的优势,可以通过优化 R290 翅片管冷凝器与翅片管蒸发器的结构与流程组织,降低充灌量,强化传热。

② 优化压缩机的结构

目前,房间空调器(制冷量小于 3 600 W)基本上采用滚动转子式压缩机,与活塞式压缩机相比,滚动转子式压缩机本身就具有体积小、质量轻的特点。但由于滚动转子式压缩机采取直接吸气、间接排气的方式,压缩机机壳内充满排气压力下的 R290 蒸气,是 R290 房间空调器的制冷剂储存量较大的部分,可以根据 R290 制冷剂的特性,进一步研究滚动转子式压缩机的结构、内置电机的结构以及它们之间的配合关系,尽量缩小压缩机机壳内的空腔容积,并进一步讨论或优化气液分离器的结构,减少气液分离器的空腔容积。目前,国外一些厂家(如 DANFOSS 等)已经成功开发出 R290 活塞式压缩机,因此,开发出结构紧凑、性能优良的 R290 滚动转子式压缩机也是可能的。

③ 优化 R290 气液分离器

气液分离器对于旋转式压缩机具有重要作用,对于改善旋转压缩机的工作状况、提高效率以及延长旋转压缩机的使用寿命具有重要意义。但是气液分离器容积也成为增加制冷剂充灌量的重要组成部分,这对于 R290 旋转式压缩机而言尤为

重要。应该根据 R290 的热物理性质,结合整个空调系统,探讨气液分离器在 R290 旋转式压缩机及其制冷系统中作用的优劣,优化气液分离器的结构、大小,在保证 R290 旋转式压缩机稳定、可靠、高效工作的前提下,尽量缩小气液分离器的大小。

通过上述措施控制制冷系统的总容积,使得 R290 的充灌量尽量减少,这样 R290 房间空调器中的 R290 的量是有可能控制在容许的范围内的。

R290 在空气中的燃烧极限为 2.2%~9.5% (体积分数),对于一个面积 25 m²,高 2.8 m 的房间(制冷量约为 3 600 W),其燃烧极限为房间内含 R290 的体积量为 1.54 m³,相当于 2.8 kg 的量,而在 R290 房间空调器(制冷量为 3 600 W 的整体机和分体机)均可使其充灌量远远低于上述极限值。对于一个面积为 6 m²,高 2.8 m 的房间,其燃烧极限为房间内含 R290 的体积量为 0.37 m³,相当于约 660 g 的量。而对于一台 2 500 W 的整体式空调器(使用房间面积在 10~15 m² 左右),即使在未进行换热器小管径化改造和压缩机改造,而仅进行制冷系统优化和换热器结构优化的情况下,其 R290 的充灌量也仅有 290 g。因此,在小型房间空调器上替代 R22 时,其充灌量即使缓慢全部泄漏(即空调房间均匀分布 R290)也不足以引起任何燃烧危险。

当然,R290 作为制冷剂使用时,通常是在密闭的制冷系统中循环,只有在发生重大事故时(如爆管等),R290 才可能大量漏入室内,而且在局部位置引起浓度过高。对此种恶性事故还可以采用以下对策加以防范:

- ① 改进系统运行水平;
- ② 改善管材和焊接工艺;
- ③ 采用防爆电器等;
- ④ 增加检测仪,测定 R290 在空气中的浓度,使空气中的 R290 保持在一定的浓度之下,避免 R290 在空气中达到最低闪点浓度,并设定切断空调器电源的危险浓度值;
- ⑤ 发出报警信号,提醒使用者不动火、不用电、增强室内通风。

做到以上几点要求,可燃性的 R290 作为制冷剂的安全性就能大大提高。因此,采用 R290 替代 R22 在安全要求上也是可行的。

2) 光雾反应

R290 替代 R22 的另一个问题是其光雾反应值比 HFCs 高,更容易导致新的光雾污染。

光化学烟雾是氮氧化物和碳氢化合物等一次污染物经阳光紫外线(290~400 nm)照射后发生光化学反应而形成的,是一类具有刺激性的浅蓝色烟雾,包含有臭氧、醛类、PAN(过氧乙酰硝酸酯)等强氧化剂。光化学污染现象使大气呈白色雾状(有时带紫色或黄褐色),大气能见度降低。污染气体强烈刺激人体的某些器官,使人眼发红、流泪,咽喉疼痛,甚至造成呼吸障碍,肺功能异常,有时伴有头痛,严重时会危及人的生命。

这种大气污染最早出现在 20 世纪 40 年代的美国洛杉矶,后来在日本东京、大阪、川崎,墨西哥的墨西哥城,澳大利亚的悉尼,意大利的热那亚等城市也先后出现。70 年代末我国在兰州西固石油化学工业区首次发现光化学烟雾,1986 年在北京也发现了光化学烟雾的迹象。随着经济的高速发展,我国上海、广州、深圳等大城市也观测到光化学烟雾污染的现象。

光化学烟雾的形成需要经过如下 3 个阶段^[4]:

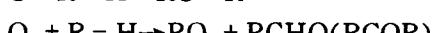
- ① NO₂ 光解出原子 O,再生成 O₃



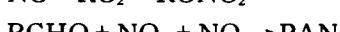
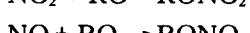
“制冷百家” 微信公众号

汇聚制冷界、暖通界百余位专家学者倾力打造的平台,物性查询、论文分享,定时推送最新技术
无碳氢化合物时,NO + O₃ → O₂ + O₂

- ② 碳氢化合物氧化成活性自由基



- ③ 醛、酮进一步氧化生成过氧酰基硝酸酯系列



过氧酰基硝酸酯系列是光化学烟雾产生危害的主要成分,它通常包括 PAN(过氧乙酰硝酸酯),PPN(过氧丙酰硝酸酯),PBN(过氧丁酰硝酸酯),PISOBON(过氧异丁酰硝酸酯),PB₂N(过氧苯甲酰硝酸酯)等,其中 PAN 是其代表物。

由此可见,大气中氮氧化物的存在及其分解产生原子氧是光雾化学反应的先决条件。碳氢化合物则是形成光雾污染的中间环节。

碳氢化合物是大气中的重要污染物之一,据估计,全世界碳氢化合物的年排放量约为 1 858 × 10⁶ 吨,其主要来源为天然源和人类污染源。

甲烷是最大的天然源,它主要来源于自然界有机物的厌氧反应,年排放量为 1 600 × 10⁶ 吨,约占总排放量的 86% 左右。另一重要的天然源是由

松柏科、柑橘科等植物释放出来的萜烯类化合物，其年排放量约为 170×10^6 吨，占总量的 9.15%。萜烯类化合物的基本结构骨架是由异戊二烯分子叠加而成，因而具有较强的活性。

人类污染源主要来自于工业企业、汽车等各种燃料的不完全燃烧以及化学试剂、溶剂的蒸汽等。统计表明全世界每年因汽车、内燃机和石油化工工业排出的碳氢化合物约为 88×10^6 吨。

实际上并不是所有的碳氢化合物都能引起光雾化学反应，研究表明碳氢化合物对光雾化学反应的活性顺序依次为：①烃类；②二取代、三取代烷基芳香族碳氢化合物；③乙烯；④烷基芳香族碳氢化合物；⑤链烷烃(C_{1-5})；⑥链烷烃(C_6 以上)。一般将参与光化学烟雾形成的碳氢化合物称为反应性碳氢化合物。链烷烃的化学性质稳定，一般不易发生光雾化学反应^[5]。

据估计，约有 50% 以上的反应性碳氢化合物来源于汽油的燃烧，加上汽车还会排出的氮氧化物，一般认为，汽车尾气排出的碳氢化合物和氮氧化物是光化学烟雾的主要来源^[6]。这与光化学烟雾的出现是一致的。

R290 作为制冷剂，即使是全世界 2 亿台的房间空调器，平均每台充灌 300 g 的 R290，即使将其全部放空，也仅排出 0.06×10^6 吨，只占全世界碳氢化合物的十万分之三，汽车、内燃机和石油化工工业排放量的万分之七。加上 R290 化学性质在碳氢化合物中是比较稳定的，参与光雾形成的能力在碳氢化合物中是很弱的，因此，采用 R290 作为房间空调器的制冷剂并不会对光雾的形成产生明显影响，亦即对大气环境不会产生明显影响。在这一方面，R290(丙烷)比 R1270(丙烯)具有优越性。

(下接第 70 页)

5 结论

1) 深度型油气分离元件在单位流通量下，相对于缠绕式油气分离元件具有体积小、性价比高、性能优越的优点。

2) 进入油气分离元件的气体含油率、流速及过滤材料的合理选取与组合是影响其性能和寿命的关键因素。对于不同的客户需求，应在保证油分性能的前提下，合理选取流速以达到延长其寿命的目的。

4 结论

R290 作为制冷剂具有十分良好的热力性质，环保性能远远好于目前 R22 的 HFCs 替代物(R407C 和 R410A)。虽然它在安全性方面存在可燃性和爆炸性，但通过采取一系列相应的优化措施和安全措施，是有可能在小型房间空调器中克服这个缺点的。另外，虽然 R290 的光雾反应值远高于 HFCs 制冷剂，但 R290 作为自然界天然物质，一直与人类共存，并不存在不可预见的环保危害，即使是光雾反应，人类对这一点是明确的，而且与其他碳氢化合物相比，其危害是很小的。用作小型房间空调器的制冷剂，其对环境的影响(光雾反应)更是微乎其微。因此，R290 的安全性问题是完全可以得到解决的。在当前地球温室效应越来越严重的情况下，R290 无论在热力性质上还是在环保性能上都是小型房间空调器用 R22 的理想替代制冷剂。

参 考 文 献

- [1] 2007 Montreal Adjustment on Production and Consumption of HCFCs[EB/OL]. <http://ozone.unep.org/>.
- [2] 曹德胜, 史琳. 制冷剂使用手册. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [3] 王倩, 吴挺. R22 替代物 R290 的理论与试验研究. 流体机械, 2004, 32(7): 46-50.
- [4] 张稳婵. 光化学烟雾及防治对策的探讨. 太原师范学院学报: 自然科学版, 2003, 2(3): 69-71.
- [5] 阿斯娅·克里木, 帕丽旦·克里木. 光化学烟雾大气污染的形成机理. 新疆师范大学学报: 自然科学版, 2002, 21(3): 26-30.
- [6] 斯卫齐, 杨萌. 城市光化学烟雾的形成机理与防治. 化学工业与工程技术, 2007, 28(3): 22-24.

参 考 文 献

- [1] 张玉瑛. 喷油螺杆压缩机油气分离器及滤芯设计. 压缩机技术, 2003, 178(2): 25-26.
- [2] Yao W H, Chang Y F, Feng J M. The Performance Research of Air-oil Separator Filter in Screw Compressors// 5th International Conference on Compressor and Refrigeration. CHINA: Dalian, 2005: 417-422.