





# 前 言

为满足制冷与空调相关专业课程教学的需求，编者结合我国制冷空调行业发展现状及相关职业技术岗位要求的要求，本着“必需、够用”的原则，选取与制冷技术理论相关的内容进行编写。

全书共 8 个学习情境，内容包括制冷剂、载冷剂、蓄冷剂与润滑油，单级蒸气压缩式制冷循环，多级蒸气压缩式制冷循环，复叠式制冷循环，溴化锂吸收式制冷循环，热泵原理，蓄冷和蓄热系统，以及蒸气喷射式制冷、吸附式制冷、涡流管制冷、热电制冷、空气膨胀制冷等制冷方法。此外，本书每一个学习情境都增加了相应的实际应用案例，以供读者参考。

为检验学生学习效果、引导学生自学，本书每一个学习情境后面配有思考与练习题，且有部分习题要求学生到制冷设备所在商场、企事业单位冷库及中央空调现场完成。

全书由辽宁阜新高等专科学校狄春红副教授担任主编，由山东商业职业技术学院邵长波副教授担任主审。其中，狄春红编写学习情境一、二、三、六、七、八及附录部分，郑州轻工业学院李改莲副教授编写学习情境四，山东日照市机电工程学校刘瑞新讲师编写学习情境五。全书由狄春红统稿。

由于编写人员水平有限，书中不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

**编 者**

2016 年 6 月



# 目 录

学习情境一 制冷剂、载冷剂、蓄冷剂与润滑油	1
模块一 制冷剂的发展史	1
模块二 制冷剂分类与命名	2
模块三 制冷剂的选择要求	5
模块四 常用制冷剂性质	9
模块五 载冷剂	18
模块六 常用蓄冷剂	22
模块七 润滑油	22
学习情境二 单级蒸气压缩式制冷循环	错误! 未定义书签。
模块一 卡诺循环、逆卡诺循环、热泵	错误! 未定义书签。
模块二 单级蒸气压缩式制冷理论循环	错误! 未定义书签。
模块三 单级蒸气压缩式制冷实际循环	错误! 未定义书签。
模块四 单级蒸气压缩式制冷系统应用	错误! 未定义书签。
学习情境三 多级蒸气压缩式制冷循环	错误! 未定义书签。
模块一 采用多级压缩式制冷循环的原因	错误! 未定义书签。
模块二 多级蒸气压缩式制冷循环的组成和形式	错误! 未定义书签。
模块三 两级蒸气压缩式制冷循环的热力计算	错误! 未定义书签。
模块四 双级压缩制冷循环应用	错误! 未定义书签。
学习情境四 复叠式制冷循环	错误! 未定义书签。
模块一 采用复叠式制冷循环的原因及循环特点	错误! 未定义书签。
模块二 复叠式制冷循环形式	错误! 未定义书签。
模块三 复叠式制冷循环使用中的一些问题	错误! 未定义书签。
模块四 自复叠式制冷循环	错误! 未定义书签。

学习情境五 溴化锂吸收式制冷循环..... 错误! 未定义书签。

模块一 吸收式制冷基本原理..... 错误! 未定义书签。

模块二 溴化锂吸收式制冷循环形式..... 错误! 未定义书签。

模块三 提高溴化锂吸收式制冷循环的性能、减少制冷量衰减的途径..... 错误! 未定义书签。

模块四 溴化锂制冷的应用..... 错误! 未定义书签。

学习情境六 热泵原理..... 错误! 未定义书签。

模块一 热泵基本知识..... 错误! 未定义书签。

模块二 空气源热泵..... 错误! 未定义书签。

模块三 水源热泵..... 错误! 未定义书签。

模块四 太阳能热泵..... 错误! 未定义书签。

模块五 热泵应用..... 错误! 未定义书签。

学习情境七 蓄冷和蓄热系统..... 错误! 未定义书签。

模块一 水蓄冷技术与空调系统..... 错误! 未定义书签。

模块二 冰蓄冷装置与空调系统..... 错误! 未定义书签。

模块三 蓄热系统..... 错误! 未定义书签。

模块四 冰蓄冷应用..... 错误! 未定义书签。

学习情境八 其他制冷方法..... 错误! 未定义书签。

模块一 蒸气喷射式制冷..... 错误! 未定义书签。

模块二 吸附式制冷..... 错误! 未定义书签。

模块三 涡流管制冷..... 错误! 未定义书签。

模块四 热电制冷..... 错误! 未定义书签。

模块五 空气膨胀制冷..... 错误! 未定义书签。

参 考 文 献..... 错误! 未定义书签。

附 录..... 148

附录 A 常用制冷剂压焓图..... 错误! 未定义书签。

附录 B 常用制冷剂热力性质表..... 错误! 未定义书签。

附录 C 制冷工国家职业标准..... 错误! 未定义书签。

附录 D 制冷工高级理论知识复习题..... 错误! 未定义书签。

附录 E 中级制冷工职业技能鉴定模拟试卷..... 错误! 未定义书签。







# 学习情境一 制冷剂、载冷剂、蓄冷剂与润滑油

制冷剂、载冷剂、蓄冷剂都是制冷系统中的工作介质。其中，制冷剂是制冷系统完成制冷循环所必需的工作介质；载冷剂是间接制冷系统中的传热介质；蓄冷剂是既能储存冷量又能释放冷量的介质。

制冷机用的润滑油又称“冷冻机油”，要求其在制冷系统的最低运行温度下仍能流动，以保证制冷机运动的良好润滑，减少零件的磨损，延长零件的使用寿命。

## 模块一 制冷剂的发展史

19 世纪中期出现了机械制冷。雅各布·帕金斯（Jacob Perkins）在 1834 年建造了世界上首台实用机器。该机器用乙醚作制冷剂，是一种蒸气压缩系统。二氧化碳（CO<sub>2</sub>）和氨（NH<sub>3</sub>）分别在 1866 年和 1873 年首次被用作制冷剂。其他化学制品包括化学氟（石油醚和石脑油）、二氧化硫（R764）和甲醚，曾被作为蒸气压缩用制冷剂，其应用限于工业过程。多数食物仍用冬天收集或工业制备的冰块来保存。

20 世纪初，制冷系统开始作为大型建筑的空气调节手段。位于德克萨斯圣安东尼奥的梅兰大厦是第一个全空调高层办公楼。

1926 年，托马斯·米奇尼（Thomas Midgely）开发了首台 CFC（氯氟碳）机器，使用 R12。CFC 族（氯氟碳）制冷剂，该制冷剂不可燃、无毒（和二氧化硫相比）并且能效高。该机器于 1931 年开始商业生产并很快进入家用。威利斯·开利（Willis Carrier）开发了第一台商用离心式制冷机，开创了制冷和空调的纪元。

20 世纪 30 年代，一系列卤代烃制冷剂相继出现，杜邦公司将其命名为氟利昂（Freon）。这些物质性能优良、无毒、不燃，能适应不同的温度区域，显著地改善了制冷机的性能。之后，有几种制冷剂在空调中普遍被应用，包括 CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114 和 HCFC-22。

20 世纪 50 年代，开始使用共沸制冷剂。

20 世纪 60 年代，开始使用非共沸制冷剂。

空调工业从“幼小”成长为几十亿美元的产业，使用的都是以上几种制冷剂。到 1963 年，这些制冷剂产量占到整个有机氟工业产量的 98%。

到 20 世纪 70 年代中期，臭氧层变薄的问题越来越受到关注，CFC 族物质的大量使用要承担部分责任。1987 年，蒙特利尔议定书要求淘汰 CFC 和 HCFC 族制冷剂。新的解决方案是开发 HFC 族制冷剂，来担当制冷剂的主要角色。HCFC 族制冷剂作为过渡方案继续使用并将

逐渐被淘汰。

20 世纪 90 年代，全球变暖对地球生命构成了新的威胁。虽然全球变暖的因素很多，但因为空调、冷柜制冷能耗巨大（约占美国建筑物总能耗的 1/3），且许多制冷剂本身就是温室气体，因此制冷剂被列入了讨论范围。

## 模块二 制冷剂分类与命名

中国国家标准（GB/T 7778—2008）规定了制冷剂编号方法和安全性分类。规定编号方法是用英文单词“制冷剂”（Refrigerant）的首写字母“R”作为制冷剂的代号，在“R”后用规定的数字及字母来表示制冷剂的种类和化学构成。具体命名如下：

### 一、无机化合物类制冷剂

无机化合物类制冷剂是最早被采用的一类制冷剂，主要有水（H<sub>2</sub>O）、氨（NH<sub>3</sub>）、二氧化碳（CO<sub>2</sub>）等。无机化合物类制冷剂的代号由字母 R 和 700 序号组成。700 序号中的后两个数字表示该化合物的相对分子质量。当有两种或多种无机制冷剂具有相同的相对分子质量时，可用 A、B、C 等字母予以区别。例如，H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 的相对分子质量分别为 18、17、44、44，对应符号表示为 R718、R717、R744、R744A。

### 二、卤代烃类制冷剂

氟利昂是烷烃的卤族元素衍生物，即用氟、氯、溴元素部分或全部取代烷烃中的氢而生成的化合物，故称为卤代烃或氟氯烷。氟利昂的分子通式为 C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>F<sub>p</sub>Cl<sub>q</sub>Br<sub>r</sub>，其中 *m*、*n*、*p*、*q*、*r* 分别是构成该种氟利昂制冷剂的 C、H、F、Cl、Br 元素的原子个数，满足关系式  $2m+2=n+p+q+r$ 。编号原则：用字母 R 和随后的数字 (*m*-1) (*n*+1) (*p*) B (*r*) 组成。在编号中：

(1) 如果 *r*=0，则 B 可省略。

(2) 对于甲烷系列，R 后面用两个数字表示，如氯二氟甲烷 CHClF<sub>2</sub>，*m*-1=0，*n*+1=2，*p*=2，*r*=0，命名为 R22。

(3) 当乙烷系列有异构体时，每一种都具有相同的编号。但为了区别其分子之间的结构，最对称的一种只用编号，其他结构后加 a、b、c 等字母以示区别。如三氯三氟乙烷 CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>，命名为 R113；CCl<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> 命名为 R113a。

(4) 当丙烷系列有异构体时，每一种异构体有相同的编号，编号后用两个小写字母来区分其不对称性。

常用氟利昂制冷剂的命名详见表 1-1（GB/T 7788—2008《制冷剂编号方法和安全性分类》）。

表 1-1 常用氟利昂制冷剂的命名

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
R11	三氟甲烷	$\text{CCl}_3\text{F}$	R12	二氟二氯甲烷	$\text{CCl}_2\text{F}_2$
R13	氟三氯甲烷	$\text{CClF}_3$	R20	三氯甲烷	$\text{CHCl}_3$
R22	氟二氯甲烷	$\text{CHClF}_2$	R30	二氯甲烷	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
R40	氯甲烷	$\text{CH}_3\text{Cl}$	R111	五氟氯乙烷	$\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{F}$
R113	1, 1, 2—三氟—1, 2, 2 三氟乙烷	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	R113a	1, 1, 1—三氟—2, 2, 2 三氟乙烷	$\text{CCl}_3\text{CF}_3$
R123	2, 2—二氟—1, 1, 1—三氟乙烷	$\text{CHCl}_2\text{CF}_3$	R134a	1, 1, 1, 2—四氟乙烷	$\text{CH}_2\text{FCF}_3$
R150a	1, 1—二氯乙烷	$\text{CH}_3\text{CHCl}_2$	R152a	1, 1—二氟乙烷	$\text{CH}_3\text{CHF}_2$

### 三、饱和碳氢化合物制冷剂

饱和碳氢化合物制冷剂的命名也按氟利昂的命名方法进行，但丁烷写成 R600，其具体命名见表 1-2。

表 1-2 饱和碳氢化合物制冷剂的命名

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
R50	甲烷	$\text{CH}_4$	R600a	异丁烷	$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$
R170	乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	R600	丁烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
R290	丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$			

### 四、不饱和碳氢化合物及其卤族元素衍生物类制冷剂

烯烃属于不饱和碳氢化合物，分子通式为  $\text{C}_m\text{H}_{2m}$ 。

编号原则：在 R 后先加数字 1，再按氟利昂编号规则编写，其具体命名见表 1-3。

表 1-3 不饱和碳氢化合物及其卤族元素衍生物类制冷剂的命名

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
R1112a	1, 1—二氟—2, 2 二氯乙烯	$\text{CCl}_2=\text{CF}_2$	R1114	四氟乙烯	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
R1113	1—氟—1, 2, 2 三氯乙烯	$\text{CClF}=\text{CF}_2$	R1120	三氯乙烯	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$
R1130	1, 2—二氯乙烯	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	R1132a	1, 1—二氟乙烯	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$
R1140	氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	R1141	氟乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHF}$

### 五、共沸混合物制冷剂

共沸混合物制冷剂是指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。共沸混合物制冷剂有一个共同沸点，在该点处，蒸气成分与溶液成分相同，在一定压力下，液体蒸发成气体时沸腾温度不发生变化。

在一定压力下，共沸混合物制冷剂标准沸腾温度比组成它的各种单组分制冷剂的标准沸腾温度都低。因此，在相同的工作温度条件下，采用共沸混合物制冷剂的制冷压缩机具有压力比小、压缩终温低、单位容积制冷量大等优点。

已经商品化的共沸混合物制冷剂的命名是在 R 后的 500 序号中按开发的顺序编写，其具体命名见表 1-4。

表 1-4 共沸混合物制冷剂的命名

制冷剂代号	组 分	混合质量比	制冷剂代号	组 分	混合质量比
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	R507A	R125/R143a	50.0/50.0
R508A	R23/R116	39/61	R508B	R23/R116	46/54
R509A	R22/R218	44/56			

## 六、非共沸混合物制冷剂

非共沸混合物制冷剂是指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制冷剂。在溶液被加热时，在一定的蒸发压力下易挥发的组分蒸气比例大，难挥发的组分蒸气比例小，形成气、液相的组分不相同。已经商品化的非共沸混合物制冷剂是在 R 后的 400 序号中顺次编写。

## 七、环状有机化合物类制冷剂

环状有机化合物类制冷剂在 R 后先加字母 C，再按氟利昂编号规则编写，其具体命名见表 1-5。

表 1-5 环状有机化合物类制冷剂的命名

制冷剂代号	化学名称	化学分子式
RC316	1, 2—二氟—1, 2, 3, 3, 4, 4—六氟环丁烷	C <sub>4</sub> CL <sub>2</sub> F <sub>6</sub>
RC317	氟七氟环丁烷	C <sub>4</sub> CLF <sub>7</sub>
RC318	八氟环丁烷	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>

## 八、有机化合物类制冷剂

有机化合物类制冷剂主要包括有机氧化物、有机硫化物、有机氮化物。有机化合物类制冷剂的命名是在 R 后的 600 序号中编写，6 后 1 代表氧化物、2 代表硫化物、3 代表氮化物，

第三位编号任选，其具体命名见表 1-6。

表 1-6 有机化合物类制冷剂的命名

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
R610	乙醚	$C_2H_5OC_2H_5$	R630	甲胺	$CH_3NH_2$
R611	甲酸甲酯	$HCOOCH_3$	R631	乙胺	$C_2H_5NH_2$

以上分类方法是按制冷剂的化学种类来划分的。如果根据标准蒸发温度的高低和 30 °C 时冷凝压力的大小，又可将制冷剂分为高温低压、中温中压、低温高压制冷剂，见表 1-7。

表 1-7 制冷剂的分类

类别	制冷剂	冷凝压力 /MPa	标准蒸发温度 /°C	使用范围
高温低压制冷剂	R11、R21、R113、R114	<0.3	>0	空调、热泵
中温中压制冷剂	R717、R12、R22、R134a、R502	0.3 ~ 2	-60 ~ 0	制冰、冷藏
低温高压制冷剂	R13、R14、R23、R503	>2	≤-60	复叠式制冷装置的 低温部分

## 模块三 制冷剂的选择要求

### 一、制冷剂的选择

制冷剂的性质将直接影响制冷机的种类、构造、尺寸和运行特性，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，合理选择制冷剂很重要。通常对制冷剂的性能要求从热力学方面、物理化学方面、安全性方面、全球环境影响方面和经济性方面等加以考虑。

#### 1. 热力学方面的要求

(1) 沸点要低，可获得较低的蒸发温度。同时，沸点低的制冷剂具有较高的蒸气压力。

(2) 临界温度要高，凝固温度要低，以保证制冷剂在较广的温度范围内安全工作。临界温度高的制冷剂在常温条件下能够液化，即可用普通冷却介质使制冷剂冷凝，同时能使制冷剂在远离临界点下节流而减少损失，提高循环的性能。凝固温度低，可使制冷剂在达到较低蒸发温度时不发生凝结现象。

(3) 制冷剂具有适宜的工作压力。要求制冷剂的蒸发压力接近或略高于大气压力，避免制冷系统低压部位出现真空而增大空气渗入系统的机会。要求冷凝压力不能过高，低的冷凝压力可降低制冷设备、管道的强度和施工要求，减少制冷系统的建设投资和制冷剂向外泄漏的可能性。要求冷凝压力与蒸发压力的压力比 ( $p_k/p_0$ ) 和压力差 ( $p_k-p_0$ ) 小。这样不仅可降低制冷机的排气温度，减少压缩耗功，同时也可提高制冷机的输气性能，减少制冷系统的压缩级数，改善制冷机运行机构的受力，从而使制冷设备结构紧凑、简化，运行平稳、安全。

(4) 制冷剂的汽化潜热大。制冷系统在得到相同的产冷量  $Q_0$  时,可减少制冷剂的循环量;同时,也可减少制冷机、设备的投资,降低运行能耗,提高制冷效率。

(5) 对于大型制冷系统,要求制冷剂的单位容积制冷量  $q_v$  尽可能大。在产冷量一定时,可减少制冷剂的循环量,缩小制冷机的尺寸和管道的直径。但对于小型制冷系统,要求单位容积制冷量  $q_v$  小,可适当增大制冷剂的通道截面,减小流动阻力。

(6) 制冷剂的等熵指数  $\kappa$  小时,可使压缩耗功减少,排气温度降低,改善运行性能并简化系统设计。

(7) 对于离心式制冷压缩机,应采用相对分子质量适中的制冷剂。因为相对分子质量大,可增大每一级的升压比,在系统的压力比 ( $p_k/p_0$ ) 一定时,可减少压缩级数。另外,大多数物质在沸点下汽化时,其摩尔熵增相似,因此标准沸点相近的制冷剂,相对分子质量大时,汽化热小。

(8) 热导率高,可提高换热设备的表面传热系数,减少换热设备的换热面积。

## 2. 物理化学方面的要求

(1) 制冷剂的黏度要小,以减少制冷剂在系统中的流动阻力,缩小制冷系统管道的直径,降低金属的消耗量。黏度小也可提高制冷剂的传热性能。

(2) 制冷剂的纯度要高,所选用的制冷剂应无不溶性杂质、无污物、无不凝性气体、无水。要求制冷剂具有一定的吸水性,当制冷剂中渗进极少的水分时,虽会导致蒸发温度升高,但不会导致在低温下产生冰塞而影响制冷系统的正常工作。

(3) 制冷剂的热化学稳定性要好,在高温下不易分解。制冷剂与油、水相混合时,对金属材料不应有明显的腐蚀作用。对制冷机密封材料的膨润作用也要尽可能小。

(4) 制冷剂的溶油性表现为完全溶解、微溶解和完全不溶解。当制冷剂与润滑油完全溶解时,能为机件润滑创造良好条件,在冷凝器等换热器的换热面上不易形成油膜,传热效果较好;但会使制冷剂的蒸发温度升高,低温下的润滑油黏度降低,还会使制冷剂沸腾时泡沫增多,蒸发器中的液面不稳定以及运行时制冷机的耗油增大,系统回油不易。当制冷剂与润滑油完全不溶时,对制冷系统的蒸发温度影响较小,但在换热器换热表面易形成油膜而影响换热。微溶解于油的制冷剂的优缺点介于两者之间。

(5) 理解制冷剂与润滑油的互溶性,有利于掌握制冷系统的运行特性。一般可认为 R717、R13、R14 等是不溶于油的制冷剂,R22、R114 等是微溶于油的制冷剂,R11、R12、R21、R113 等是完全溶于油的制冷剂。同时,制冷剂与润滑油的互溶性,除了与制冷剂的种类有关外,还与温度、压力、润滑油的成分有关。

(6) 在半封闭和全封闭式制冷机中,压缩机的电动机线圈与制冷剂、润滑油直接接触,不仅要求制冷剂具有良好的电绝缘性,同时也要求制冷剂对线圈绝缘材料的腐蚀作用尽可能小。制冷剂的电绝缘性可用电击穿强度、介电常数、电导率 3 项指标来表示。其中,电击穿强度的大小对全封闭和半封闭式制冷机的影响最大。同时还应注意的是,即使是介电常数高的制冷剂,若含有微量杂质和灰尘,也会使其绝缘电阻明显下降,使半封闭、全封闭式制冷机的绝缘性降低。

## 3. 安全性方面的要求

(1) 要求制冷剂在工作温度范围内不燃烧、不爆炸。必须使用某些易燃、易爆制冷剂时，一定要有防火、防爆的安全措施。

(2) 要求所选择的制冷剂无毒或低毒，相对安全性好。

(3) 由于某些制冷剂带有一定的毒性和危害性，要求所选择的制冷剂应具有易检漏的特点，以确保运行安全。

(4) 如果泄漏的制冷剂与食品接触，要求制冷剂不会导致食品变色、变味，不会污染及损伤食品组织。空调用制冷剂应对人体的健康无损害，无刺激性气味。

#### 4. 全球环境影响方面的要求

(1) 存在于大气层中的时间要短。

(2) 消耗臭氧层潜值 ODP (Ozone Depletion Potential) 要小。

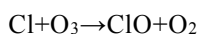
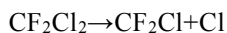
氟利昂除了作为制冷剂大量用于电冰箱和空调器等制冷设备之外，还有两种用途：一是作为隔热材料的发泡剂，在电冰箱隔热层发泡和预制泡沫塑料板生产中使用；二是在卫生杀虫和化妆品生产中用作气雾罐的抛射剂。因此，全世界的氟利昂用量非常大。消耗的氟利昂排入大气后聚集在大气上层，会使臭氧层遭到破坏。

臭氧 (O<sub>3</sub>) 是大气中具有微腥臭的浅蓝色气体，主要集中在离地面 15~60 km 的平流层内，科学家称此为臭氧层。它是地球上生命的保护伞，阻挡了 99% 的紫外线辐射，使地球生物免遭紫外线的伤害。臭氧浓度每降低 1%，太阳紫外线的辐射就增加 2%，皮肤癌的患者会增加 7%，白内障患者增加 0.6%。紫外线还会破坏植物的光合作用和受粉能力，最终降低农业产量。

1997 年，美国南极科考队在南极上空发现了臭氧层空洞。此后，科学家进一步查明，这种臭氧层空洞是由于地球上空臭氧层消滅所造成的，出现空洞的原因主要有两种：一是自然因素，太阳黑子爆炸产生的带电质子轰击臭氧层，使臭氧分解，加上气流的上升运动使南极上空的臭氧浓度降低；二是人为因素，制冷剂、发泡剂、灭火剂、消毒剂等向大气中排放了氟利昂，氟利昂在太阳紫外线的照射下会分解出氯原子，氯原子会夺取臭氧分子中的一个原子而使臭氧变成普通氧。科学家们发现臭氧层在遭到破坏以后，呼吁国际社会为拯救地球臭氧层而限制和禁止使用氟利昂中的某些品种。

1974 年，美国莫利纳 (M. J. Molina) 和罗兰 (F. S. Rowland) 教授在自然杂志上发表论文，指出全世界大量生产和使用的 CFC 类物质，由于其化学稳定性好，不易在大气对流层中分解，而通过大气环流进入臭氧层，在短波紫外线的照射下，分解出 Cl 的自由基，参与对臭氧层的消耗。

下面分析以 CFC<sub>12</sub> (R<sub>12</sub>) 为例的 Cl 自由基消耗臭氧的过程。CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 分子在强紫外线的照射下，分子开始破裂，释放出 Cl 的自由基，它与臭氧分子发生反应，产生氧分子 O<sub>2</sub> 和 ClO，ClO 再去夺取一个氧原子 O，生成 Cl 和 O<sub>2</sub>，其中 Cl 再去与 O<sub>3</sub> 反应，由于进行连锁反应，一个 Cl 可以消耗 10 万个臭氧分子，造成对臭氧层的严重破坏。CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 消耗臭氧的反应式如下：



在以上化学反应中，Cl 只起催化作用，而自身并不消耗。含有氯、溴或类似的另一种原

子都能参与  $O_3$  变  $O_2$  的化学反应。

含有氯或溴原子的氟利昂对大气臭氧层有潜在的消耗能力，为了描述对臭氧的消耗特征和强度分布，通常使用 ODP (Ozone Depletion Potential) 值表示消耗臭氧层潜值，它以 R11 (CFC11) 作为基准，其值被人为地定为 1.0。

(3) 全球变暖潜值 GWP (Global Warming Potential) 要小。

地球大气层中能吸收地面反射的太阳辐射能，并重新发出辐射的一些气体称为“温室气体”，如水蒸气、二氧化碳、甲烷、臭氧和大部分的制冷剂等。它们的作用是使地球表面变暖，类似于玻璃温室截留太阳辐射能，并加热室内空气的作用。这种由温室气体使地球表面变得更温暖的现象称为“温室效应”。过量的温室气体排放到大气层后会增强地球表面的温室效应，影响了气温和降雨量，导致气候暖和，海平面升高。因此，为了保护地球的环境，有关国际公约也规定了对温室气体排放量的限制，这也涉及某些制冷剂要被限量或禁用。

这类制冷剂的全球变暖潜值 GWP 的取值，以前用二氧化碳作为基准，人为规定二氧化碳的 GWP=1.0，后来选用 R11 (CFC11) 作为基准。

GWP 虽然反映了温室气体进入大气后所造成的全球变暖效应，但它却不能反映由于这些气体而导致化石燃料能源消耗而引起的二氧化碳排放量增加所带来的间接全球变暖效应。考虑到这一因素，人们提出用“总等效温室效应”(Total Equivalent Warming Impact, TEWI) 来描述温室气体的全球变暖效应。它包括两部分：一部分是直接温室效应，指温室气体的排放、泄漏及系统维修和报废时进入大气后产生的影响；另一部分是间接温室效应，它是指以制冷剂为主的温室气体的装置因能耗(电能和化石燃料燃烧的热能)引起二氧化碳排放所带来的温室效应。由于 TEWI 的影响因素复杂，因此目前还不能给出某一温室气体的 TEWI 值。

从上述分析可以看出，R11、R12 不仅 ODP 值很高，而且 GWP 值也很高，对环保很不利，因此要被禁止使用。作为替代 R12 的 R134a，虽然 ODP=0，但仍有较高的 GWP 值，会引起全球变暖效应。而 R600a、R717 和 R290 等自然制冷剂，既不破坏臭氧层，又不使全球变暖，是完全环保的制冷剂。

(4) 无光雾反应，对大气、水源及土壤等影响要小。

(5) 总等效温室效应 TEWI 值要小。为了降低 TEWI 值，可以从以下几方面着手：

- ① 采用 GWP 值低的制冷剂；
- ② 力求减少制冷系统的泄漏；
- ③ 降低制冷系统的制冷剂充注量；
- ④ 在制冷装置维修或废弃时提高制冷剂的回收率；
- ⑤ 提高制冷系统的 COP 值，以降低能耗。

## 5. 经济方面的要求

(1) 要求制冷剂的生产工艺简单，以降低制冷剂的生产成本。

(2) 价廉、易得。

当然，完全满足上述要求的制冷剂是不存在的。各种制冷剂总是在某些方面有其长处，在另一些方面又有不足。使用要求、机器容量和使用条件的不同，对制冷剂性质要求的侧面就不同，应把握主要要求选择相应的制冷剂。一旦选定制冷剂后，由于其本身性质，又反过来要求制冷系统在流程、结构设计及运行操作等方面与之相适应。这些都必须在充分掌握



制冷剂性质的基础上恰当地加以处理。

最早较全面地进行 CFCs 替代物研究的是美国国家标准与技术研究院（简称 NIST）的麦克林顿（McLinden）等人。他们从制冷剂的基本要求出发，对 860 种纯物质用计算机进行全面筛选，结果发现较有前途的替代物仍然是氟利昂家族中的 HFCs，从而提出用 R134a 替代 R12，用 R123 替代 R11。由于 HCFCs 最终也要被禁止使用，因此，R123 只能作为过渡性的替代物。

由于 R134a 对温室效应仍有较大影响，欧洲特别是德国、丹麦等国的一些科学家提出用自然物质作为替代物，如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、碳氢化合物等。这些物质环境特性优良，被称为自然制冷剂。

总之，到目前为止还没有找到一种完全可用于替代的理想制冷剂，各种研究仍在努力地进行中。

## 二、制冷剂的使用注意事项

制冷剂属于化学制品，在一般温度下呈气体状态。有些制冷剂还有可燃性、毒性、爆炸性，所以在保管、使用、运输中必须注意安全，防止造成人身伤害和财产损失。制冷剂在保管和使用时应注意以下几点：

- (1) 盛放制冷剂的钢瓶必须经过检验，确保能承受规定的压力。
- (2) 各种制冷剂的钢瓶外应标有明显的品名、数量、质量卡片，以防错用。
- (3) 制冷剂钢瓶应放在阴凉处，应避免高热和太阳直晒。在搬动和使用时应轻拿轻放，禁止敲击，以防爆炸。
- (4) 保存制冷剂时，钢瓶阀门处不应有慢性泄漏现象，否则会使制冷剂泄漏和污染环境。
- (5) 分装或充灌制冷剂时，室内空气必须畅通，禁止在室内泄漏有毒的气体。如果发生严重泄漏，应立即设法通风，防止中毒。
- (6) 分装和充灌制冷剂时，要戴手套、眼镜，以防制冷剂喷出造成人身冻伤。
- (7) 制冷剂使用后，应立即关闭控制阀，重新装上钢瓶帽盖或铁罩。
- (8) 在检修系统时，如果需要从系统中将制冷剂抽出，在压入钢瓶时，钢瓶应得到充分的冷却，并严格控制注入钢瓶的制冷剂质量，绝不能装满，一般按钢瓶容积装 60% 左右为宜，使其在常温下有一定的膨胀余量，避免发生意外事故。

# 模块四 常用制冷剂性质

## 一、氨

R717 为氨，化学式为  $\text{NH}_3$ ，属于无机化合物类制冷剂，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。

氨在标准状态下是无色气体，标准大气压下的沸点为  $-33.4\text{ }^\circ\text{C}$ ，临界压力为 11.28 MPa，

临界温度为 132.4 °C，凝固温度为 -77.70 °C，在常温和普通低温范围内压力适中，单位容积制冷量大，黏性小，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，因而广泛用于蒸发温度为 -65 °C 以上的大中型活塞式、螺杆式制冷压缩机中。

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。当氨蒸气在空气中的含量（体积分数，后同）达到 0.5% 以上时，人在其中停留 30 min 即会中毒。

氨易燃烧和爆炸，当空气中氨的含量达到 16%~25% 时可引起爆炸；含量达到 11%~14% 时即可点燃，燃烧时呈黄色火焰。因此，车间工作区内氨蒸气的量不得超过 0.02 mg/L。车间内必须设置通风换气装置。若制冷系统中含有较多的空气，也会引起制冷装置爆炸。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。

氨对钢铁不起腐蚀作用，但含有水分时对锌、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. R12

R12 的分子式为  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ，化学名称为二氯二氟甲烷，它的沸点为 -29.8 °C，凝固点为 -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，有芳香气味，当它在空气中的含量达 20% 时，人才会闻到。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有毒的光气。

R12 的单位容积制冷量小、密度大、流动阻力大、热导率小，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。

R12 对一般金属没有腐蚀作用，但能腐蚀镁及含镁量（质量分数）超过 2% 的铝镁合金。R12 对天然橡胶及塑料有膨润作用，故密封材料应用耐腐蚀的丁腈橡胶或氯醇橡胶。在封闭式压缩机中，电动机线圈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，易通过机器设备接合面的不严密处、铸件中的小孔及螺纹接合处泄漏，所以，要求铸件质量高，机器的密封性良好。

近年来，发现 R12 对大气臭氧层有严重的破坏作用，并引起温室效应，危及人类的生存环境，属于首先要被替代的制冷剂。其 ODP 值为 1.0，GWP 值为 3.0，这限制了 R12 的长期使用。根据目前的研究，最有可能替代 R12 的物质是 R134a 和 R152a，还有一些混合物，如 R134a/R152a、R22/R152a、R22/R142b、R22/R124 和 R22/R152a/R124 等。

### 2. R22

R22 的分子式为  $\text{CHClF}_2$ ，化学名称为氯二氟甲烷。它是较常用的中温制冷剂，其沸点为

-40.8 °C，凝固点为-160 °C。在相同的蒸发压力和冷凝压力下，R22 的饱和蒸气压力比 R12 约大 65%。其单位容积制冷量稍低于氨，但比 R12 大得多。压缩终温介于氨与 R12 之间，能制取的最低蒸发温度为-80 °C。它广泛应用于冷藏、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。R22 的含水量仍限制在 0.0025% 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线圈可采用 QF 改性缩醛漆包线（E 级）或 QZY 聚酯亚胺漆包线。

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。其 ODP 值为 0.05，GWP 值约为 0.35。混合物制冷剂 R23/R152a 有可能替代 R22，它是典型的非共沸混合物，两个组分均为无氯卤代烃（HFC）类物质。

### 3. R134a

R134a 的分子式为  $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ，化学名称为 1, 1, 1, 2-四氟乙烷。它属于中温制冷剂，沸点为-26.2 °C，凝固点为-101 °C，热力学性质与 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。R134a 被认为是最有可能代替 R12 的制冷剂，其 ODP 值为 0，GWP 值为 0.24~0.29。

R134a 与金属有良好的相容性，与铜、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酯类等润滑油相溶。R134a 的渗透性强，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。另外，还应增加封闭式制冷压缩机电动机线圈的绝缘等级。

R134a 合成工艺复杂，目前生产成本较高。

### 4. R11

R11 的化学分子式为  $\text{CCl}_3\text{F}$ ，化学名称为三氯氟甲烷。它是高温低压制冷剂，临界温度为 198 °C，凝固点为-111 °C，标准沸点为 23.82 °C。R11 分子量大，单位容积制冷量小，常使用于空调用离心式制冷压缩机或热泵装置中。

R11 的传热性能与 R22 相似，黏性比 R12 大，R11 分子中有 3 个氯原子，与明火接触时更易放出光气，毒性比 R12 大。R11 的水溶性、溶油性与 R12 相近，对金属的腐蚀性与 R12 相似。

常温常压下，R11 以液态存在，除夏季外，可用普通密闭容器贮运，但需防尘、防水。

R11 是一种 CFC 类氟利昂，ODP 值较大，也是首先被限制使用的制冷剂之一。

### 5. R13

R13 的化学分子式是  $\text{CClF}_3$ ，化学名称为氯三氟甲烷。它是低温高压制冷剂，临界温度为 28.8 °C，凝固点为-181 °C，标准沸点为-81.4 °C。

R13 蒸气比容小，单位容积制冷量大，临界温度低，所以 R13 不宜使用普通冷却水和空气作为冷却介质。R13 一般用于-110~-70 °C 复叠式制冷装置的低温部分。

R13 毒性比 R12 小，不燃烧、不爆炸。R13 对润滑油不溶解，溶水性与 R12 相近。

## 6. R114

R114 的化学分子式为  $C_2Cl_2F_4$ ，化学名称是二氯四氟乙烷。它是乙烷衍生物，属于高温低压制冷剂，其临界温度为  $145.7\text{ }^\circ\text{C}$ ，凝固点为  $-94\text{ }^\circ\text{C}$ ，标准沸点为  $3.8\text{ }^\circ\text{C}$ 。R114 的分子量较大，常用于离心式制冷压缩机中。R114 的毒性和溶水性与 R12 相近；传热性、流动性比 R12 差；溶油性与 R22 相似。R114 遇明火会分解出有毒的光气。

R114 在温熵图中的饱和液体与干饱和蒸气线向同一个方向倾斜，干饱和蒸气经等熵压缩后会进入湿饱和蒸气区，造成制冷机湿冲程，因此 R114 制冷系统必须采用回热循环。

## 7. R152a

R152a 的化学分子式为  $CH_3CHF_2$ ，化学名称为 1,1-二氟乙烷。它是中温中压制冷剂，临界温度为  $113.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，凝固点为  $-117\text{ }^\circ\text{C}$ ，标准沸点为  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ，无毒。R152a 属于 HFCs 物质，ODP、GWP 值较小。R152a 具有比 R12 和 R134a 高的能效比和单位容积制冷量。但当蒸发压力较低时，制冷机的负荷有所变化，会导致制冷机效率有所下降。就其热力性能而言，可用于替代 R12。R152a 与现有的润滑油能较好地相溶，且 R152a 合成工艺简单，售价低。

R152a 具有可燃性，在空气中的爆炸极限为  $4\%\sim 17\%$ ，所以作为纯工质使用方案时受到国际上大多数专家的否认。为改变这一缺陷，现正研究将 R152a 与其他制冷剂进行一定的组合配比，如 R22/R152a、R22/R152a/R124 等，在保持 R152a 的高制冷性能的前提下，来抑制 R152a 的可燃性。

## 8. R123

R123 的化学分子式为  $CHCl_2CF_3$ ，化学名称为 2,2-二氯 1,1,1-三氟乙烷。它是高温低压制冷剂，其热物性接近于 R11，化学稳定性明显优于 R11，对全球环境影响比 R11 低，当前被看作可替代 R11 而使用于离心式制冷压缩机中，但仍属于过渡性替代物质。

R123 的溶油性与 R11 相近，汽化潜热较小，液体比热较大，黏度较大，在蒸发器与冷凝器中传热系数有所下降，在改用 R123 后，为维持与 R11 相同的制冷量，必须相应增大换热面积。

R123 可用于蒸发压力较低的工况。采用 R123 后，机组制冷量略有下降，但与 R11 相近。研究表明，R123 的毒性略大。

# 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的比例混合而成。混合制冷剂按其混合后特性分成共沸溶液制冷剂和共沸溶液制冷剂。

## 1. 共沸溶液制冷剂 ( R502 )

共沸溶液制冷剂与单组分制冷剂一样，在一定压力下具有恒定的饱和温度和恒定的气、液相组分。共沸溶液制冷剂具有下列特点：

① 在一定的蒸发压力下，具有恒定的蒸发温度，并且比组成它的单组分制冷剂的蒸发温度低。

② 由于共沸溶液制冷剂的标准沸点低，工作时蒸发压力高，比容小，所以共沸溶液制冷剂的单位容积制冷量一般比组成它的单组分制冷剂的单位容积制冷量大。

③ 采用共沸溶液制冷剂可使制冷压缩机的排气温度降低，这一特性对封闭式制冷压缩机来说尤为重要。

④ 共沸溶液制冷剂的化学稳定性较各组分制冷剂要好。

⑤ 在封闭式制冷机中采用共沸溶液制冷剂，可使电机得到更好的冷却，电机绕组温升减小。

R502 是常用的共沸混合物制冷剂之一，是由 R22/R115 按质量比 48.8/51.2 混合而成的共沸混合物制冷剂，其平均相对分子质量为 112，沸点为 $-45.4^{\circ}\text{C}$ ，是性能良好的中温制冷剂，可代替 R22 用于获得低温。当在相同的吸气温度和压比下使用 R502 时，压缩机的排气温度比使用 R22 时低  $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

R502 的溶水性比 R12 大 1.5 倍，在  $82^{\circ}\text{C}$  以上与矿物油有较好的溶解性；低于  $82^{\circ}\text{C}$  时，对矿物油的溶解性差，油将与 R502 分层。

由于 R502 构成组分中含有大量的 R115，因此，它的 ODP 值较高，在发达国家已经被禁止使用。

R507 是由 R125/R143a 按质量比 50/50 混合而成的共沸混合物制冷剂，其平均相对分子质量为 98.9，沸点为 $-46.7^{\circ}\text{C}$ ，与 R502 的沸点非常接近。它是一种新的制冷剂，是作为 R502 的替代物提出来的，其 ODP 值为 0。相同工况下，它的制冷系数比 R502 略低，单位容积制冷量比 R502 略高，压缩机排气温度比 R502 略低，冷凝压力比 R502 略高，压比略高于 R502。它不溶于矿物油，但能溶于聚酯类润滑油。凡是使用 R502 的场合，都可以用 R507 来替代。

## 2. 非共沸溶液制冷剂 (R407C、R410A)

非共沸溶液制冷剂在定压汽化与冷凝时，汽化、液化温度不恒定；气相与液相的组成成分也不同。

非共沸溶液制冷剂的特点如下：

(1) 非共沸溶液制冷剂相变过程中不等温，所以更适宜于变温热源。在变温热源间工作时，可缩小传热温差，减少传热不可逆耗散损失，提高循环效率。

(2) 与组成它的单一组分制冷剂相比，非共沸溶液制冷剂可增大制冷机的制冷量。

(3) 降低了变温热源中工作的制冷循环压力比，使单级压缩制冷循环能获得更低的蒸发温度。

(4) 在恒定热源下工作时，非共沸溶液制冷剂循环制冷系数要比采用共沸溶液制冷剂或单组分制冷剂循环制冷系数小。

R407C 是一种三元非共沸混合物制冷剂，它是作为 R22 的替代物而提出来的。在压力为标准大气压时，其泡点（在一定压力下，混合液体开始沸腾，即开始有气泡产生时的温度称为泡点）为 $-43.8^{\circ}\text{C}$ ，露点为 $-36.7^{\circ}\text{C}$ ，与 R22 的沸点较接近。与其他 HFC 制冷剂一样，R407C 不能与矿物油互溶，但能溶解于聚酯类合成润滑油。研究表明，在空调工况时，R407C 的单位容积制冷量以及制冷系数比 R22 略低（约 5%）。因此，将 R22 的空调系统换成 R407C 的空调系统时，只要将润滑油和制冷剂改换就可以了，而不需要更换制冷压缩机，这是 R407C 作

为 R22 替代物的最大优点。但在低温工况下，虽然其制冷系数比 R22 低得不多，但它的单位容积制冷量比 R22 要低 20%。

R410A 是一种二元混合物制冷剂，它也是作为 R22 的替代物提出来的。虽然在一定的温度下它的饱和蒸气压比 R22 和 R407C 均要高一些，但它的其他性能优于 R407C。它具有与共沸混合物制冷剂类似的优点，它的单位容积制冷量在低温工况时比 R22 要高约 60%，制冷系数比 R22 高约 5%。在空调工况时，其容积制冷量和制冷系数均与 R22 差不多。与 R407C 相比，尤其是在低温工况下，使用 R410A 的制冷系统具有更小的体积（单位容积制冷量大）、更高的能量利用率。但在 R22 的制冷系统里，R410A 不能直接用来替换 R22，在使用 R410A 时要用专门的制冷压缩机，而不能用 R22 的制冷压缩机。

## 四、天然制冷剂

### 1. 水

水也是一种常用的制冷剂，它的代号是 R718。水作为制冷剂具有很多优点，如无毒、无味、不燃、不爆、来源广，高温下具有热稳定性和化学稳定性、高 COP、热导率大、易获得，是安全而便宜的制冷剂。

水的标准沸点为 100 °C，冰点为 0 °C，因此用水作制冷剂所能达到的低温仅限于 0 °C 以上。水蒸气的比容很大，水的正常蒸发温度较高，蒸发压力又很低，使系统处于高真空状态（如 35 °C 时，饱和水蒸气的比体积为 25 m<sup>3</sup>/kg，压力为 5.63 kPa；5 °C 时，饱和水蒸气的比体积大到 147 m<sup>3</sup>/kg，压力仅为 0.87 kPa），即需要在亚大气压下运行，且压缩机的气缸体积必须很大。由于这两个特点，水不宜在压缩式制冷机中使用，只适合在吸收式和蒸发喷射式冷水机组中作制冷剂。另外，对于水，还需解决润滑问题。

### 2. 空气

空气在很久以前就被用于飞机上的制冷。尽管其 COP 值很低，但由于特殊的运行情况和严格的规范使它仍然有使用价值。由于空气在普通的制冷运行工况下不会发生相变，它作为制冷剂的技术完全不同于其他工质，由于 COP 值低，能量消耗中的 TEWI 比例会很高，所以能否忍受它的高 TEWI，有待进一步研究。

### 3. 二氧化碳

二氧化碳是一种古老的制冷工质，又是一种新兴的自然工质。干冰是固体二氧化碳的俗称。干冰的三相点参数为：三相点温度为 -56.6 °C，三相点压力为 520 kPa。因此，在大气压下，二氧化碳为固态或气态，不存在液态。干冰在大气压力下的升华热为 573.6 kJ/kg，升华温度为 -78.5 °C。

19 世纪 80 年代至 20 世纪 30 年代，二氧化碳作为制冷剂被广泛应用于制冷空调系统中，与氨制冷剂一样，是当时最为常用的制冷工质。卤代烃类制冷剂被广泛应用后，二氧化碳迅速被取代。作为一种已经使用过且已证明对环境无害的制冷工质，近几年二氧化碳又一次引起了人们的重视。在几种常用的自然工质中，可以说二氧化碳最具竞争力，在可燃性和毒性

有严格限制的场所，二氧化碳是最理想的自然工质。

二氧化碳作为制冷工质有许多独特的优势：从对环境的影响来看，除水和空气以外，二氧化碳是与环境最为友善的制冷工质。除此以外，二氧化碳还具有下列特点：

(1) 良好的安全性和化学稳定性。二氧化碳安全无毒，不可燃，适应各种润滑油、常用机械零部件材料，即便在高温下也不产生有害气体。

(2) 具有与制冷循环和设备相适应的热物理性质，单位容积制冷量相当高，运动黏度低。

(3) 优良的流动和传热特性，可显著减小压缩机与系统的尺寸，使整个系统非常紧凑，而且运行维护也比较简单，具有良好的经济性能。

(4) 二氧化碳制冷循环的压缩比要比常规工质制冷循环低，压缩机的容积效率可维持在较高的水平。二氧化碳由于临界温度较低，所以用于夏季制冷工况时，宜采用跨临界循环的方式，排热过程在超临界工况下进行。相对于二氧化碳跨临界循环的运行工况，二氧化碳在超临界状态下具有优越的流动传热性能，用于排热的气体冷却器的结构可更为紧凑。由于工质的放热过程在超临界区进行，整个放热过程没有相变现象的产生。压缩机的排气温度较高（可达到 100 °C 以上），并且放热过程为变温过程，有较大的温度滑移。这种温度滑移可以被用于与所需的变温热源相匹配。作为热回收和热泵系统时，通过调整压缩机的排气压力可得到所需要的热源温度，并且具有较高的放热效率。对于二氧化碳跨临界循环，当蒸发温度一定时，循环效率主要受气体冷却器出口温度和排气压力的影响。当气体冷却器出口温度保持不变时，随着高压侧压力的变化，循环系统的 COP 存在最大值，对应于该点的压力，称为最优高压侧压力。就典型工况而言，最优压力一般为 10 MPa 左右。二氧化碳作为制冷工质的主要缺点是，运行压力较高和循环效率较低。理论分析和实验研究证明，二氧化碳单级压缩跨临界循环的 COP 要低于 R22、R134a 等传统工质的循环效率。

二氧化碳作为制冷工质可以应用于制冷空调系统的大部分领域，就目前发展现状而言，在汽车空调、热泵和复叠式循环等领域应用前景良好。二氧化碳跨临界循环由于排热温度高、气体冷却器的换热性能好，因此比较适合汽车空调这种恶劣的工作环境。除此以外，二氧化碳系统在热泵方面的特殊优越性，可以给车厢提供足够热量。二氧化碳跨临界循环气体冷却器所具有的较高排气温度和较大的温度滑移与冷却介质的温升过程相匹配，使其在热泵循环方面具有独特的优势。通过调整循环的排气压力，可使气体冷却器的排热过程较好地适应外部热源的温度和温升需要。用于热泵系统时可使被加热流体的温升从 15~20 °C 增至 30~40 °C，甚至更高，因而可较好地满足采暖、空调和生活热水的加热要求。二氧化碳作为制冷剂的另一个较有前途的应用方式就是在复叠式制冷系统中用作低温级制冷剂。与其他低压制冷剂相比，即使处在低温，二氧化碳的黏度也非常小，传热性能良好。与 NH<sub>3</sub> 两级压缩系统相比，低温级采用二氧化碳，其压缩机体积可减小到原来的 1/10，二氧化碳环路可达到 -45~-50 °C 的低温，而且通过干冰粉末作用可降低到 -80 °C。

二氧化碳作为制冷剂可以追溯到 20 世纪初。CO<sub>2</sub> 无毒，比较安全，所以曾在船用冷藏装置中也延续应用了 50 年之久，直到 1955 年才被氟利昂制冷剂所取代。现在由于 CO<sub>2</sub> 对环境无害，它作为制冷剂可以减少其在大气中的排放量，会对环境产生积极影响；而且它是许多能量转换的副产品，可以很便宜地获得，所以它也重新成为可选用的替代制冷剂。目前，二氧化碳-碳氢化合物的混合物被推荐为可能的制冷剂。其中 CO<sub>2</sub> 有助于降低碳氢化合物的可燃性。

常温下，CO<sub>2</sub> 是一种无色、无味的气体，其相对分子质量为 44.01，临界压力为 7.372 MPa，

临界温度为 31.1 °C，临界比体积为 0.002 14 m<sup>3</sup>/kg，比热容为 0.833 kJ/(kg · K)，三相温度为 216 K，三相点压力为 416 kPa。CO<sub>2</sub> 的热物理性可详见国际理论与应用化学专业委员会 (IUPAC) 所属的物理化学分会于 1976 出版的关于 CO<sub>2</sub> 物理性计算的专著。

目前，车用空调普遍使用的制冷剂为 R134a，而二氧化碳是其最佳的替代品，德国宝马、奥迪和日本丰田公司均准备将二氧化碳作为新一代制冷剂。试验表明，二氧化碳空调工作效率与 R134a 没有任何区别，而且空调可以做得更紧凑。但 CO<sub>2</sub> 在使用温度下的压力比较高（常温下冷凝压力高达 8 MPa），为此，系统需要增加一台压缩机；还需增加一台换热器，否则室外气温高于 30 °C 时便无法正常工作，这会使机器设备极为笨重。

#### 4. 碳氢化合物

碳氢化合物制冷剂的特点是：凝固点低，与水不起反应，不腐蚀金属，溶油性好。由于它们是石油化工流程中的产物，故易于获得、价格便宜。其共同缺点是燃爆性很强。因此，它们主要用作石油化工制冷装置中的制冷剂。石油化工生产中具有严格的防火防爆安全措施，制冷剂又是取自流程本身的产物，其相宜性是显而易见的。用碳氢化合物作制冷剂的制冷系统，低压侧必须保持正压，否则一旦有空气渗入，便有爆炸的危险。

##### (1) R600a。

R600a 的分子式为 CH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，化学名称为 2—甲基丙烷（异丁烷），是常用的碳氢化合物制冷剂。其沸点为 -11.73 °C，凝固点为 -160 °C，曾在 1920—1930 年作为小型制冷装置的制冷剂，后由于可燃性等原因，被氟利昂制冷剂所取代。在人们发现 CFCs 制冷剂会破坏大气臭氧层后，作为自然制冷剂的 R600a 又重新得到重视。尽管 R134a 在许多方面表现出作为 R12 替代制冷剂的优越性，但它仍具有较高的 GWP 值，因此，许多人提倡在制冷温度较低的场合（如电冰箱）用 R600a 作为 R12 的永久替代物。

R600a 的临界压力比 R12 低，临界温度及临界比体积均比 R12 高，其标准沸点高于 R12 的标准沸点约 18 °C，饱和蒸气压力比 R12 低。在一般情况下，R600a 的压力比要高于 R12，单位容积制冷量要小于 R12。为了使制冷系统能达到与 R12 相近的制冷能力，应选用排气量较大的制冷压缩机。但它的排气温度比 R12 低，后者对压缩机工作更有利。两者的黏性相差不大。

R600a 的毒性非常低，但在空气中可燃，因此安全类别为 A3，在使用 R600a 的场合要注意防火防爆。当制冷温度较低（低于 -11.7 °C）时，制冷系统的低压侧处于负压状态，外界空气有可能泄漏进去。因此，使用 R600a 作为制冷剂的系统，其电器绝缘要求较一般系统要高，以免产生电火花引起爆炸。

R600a 与矿物油能很好地互溶，不需要价格昂贵的合成润滑油。

除可燃性外，R600a 与其他物质的化学相容性很好，而与水的溶解性很差，这对制冷系统很有利。但为了防止“冰堵”现象，制冷剂允许含水量较低，对除水要求相对较高。此外，R600a 的检漏不能用传统的检漏仪，而应该用专门适合于 R600a 的检漏仪。

##### (2) R290。

R290 即丙烷，其分子式为 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，属于碳氢制冷剂，具有优良的热力学性能，价格低廉，而且 R290 与普通润滑油和机械结构材料具有相容性，ODP=0，GWP 值很小，不需要合成，不改变自然界碳氢化合物的含量，对温室效应没有直接影响，实属当今最环保的制冷剂。从环保的角度来讲，全世界几乎所有国家对 R290 制冷剂在新制冷设备上的初装，以及售



后维修过程中的使用均没有限制。

R290 的单位容积制冷量较大, 很适合小型回转式压缩机。R290 的主要物理性质与 R22 极其相近, 可采用 R22 系统, 不需要对原机和生产线进行改造, 直接灌装 R290 即可, 属于直接替代物。由于 R290 易燃, 通常只用于充液量较少的低温制冷设备中, 或者作为低温混配冷媒的一种组分。

R290 作制冷剂的不利之处就是它具有可燃性, 制冷系统的压缩机、冷凝器、蒸发器、管路等部件可能会造成工质的泄漏, 而温控器、压缩机继电器、照明灯、融霜按钮等电子元器件都可能是点燃源。所以, 电冰箱中的 R290 最大充灌量应控制在 150 g 左右。为了保证安全运行, 应将制冷系统和控制元件分别设置在不同的空间内; 在压缩机内设置保护器和阻燃继电器; 加强系统局部通风, 避免浓度聚集, 经常用气体传感器检测容易泄漏的地方。R290 制冷系统应是封闭的, 并且在充灌制冷剂之前应进行严格的检漏。

部分制冷剂的一般使用范围见表 1-8。

表 1-8 部分制冷剂的一般使用范围

制冷剂	使用范围		
	温度/°C	制冷剂形式	特点和用途
R717	-60 ~ 10	活塞式、回转式、离心式	压力适中, 用于制冰、冷藏、化学工业及其他工业, 由于有毒, 人多的地方最好不用
R11、R123	-5 ~ 10	离心式	沸点较高 ( 23.7 °C ), 无毒、不燃烧, 用于大型空调及其他工业
R12、R134a、R152a	-60 ~ 10	活塞式、回转式、离心式	压力适中, 压缩终温低。化学性能稳定, 无毒, 用于冷藏、空调、化学工业及其他工业, 从家用冰箱到大型离心式制冷剂都可用它作为制冷工质
R13、R14	-90 ~ -60 -120 ~ -60	活塞式、离心式	沸点低, 临界温度低, 低温下蒸气比体积小, 无毒, 不燃烧, 用于低温化学工业和低温研究, 可用作复叠式制冷机的低温部分
R21	-20 ~ 10	活塞式、离心式、回转式	即使在 70 °C, 冷凝压力也不高, 用于空调、化学工业小型制冷剂, 特别适用于高温车间、起重机控制室的风冷式降温设备
R22	-80 ~ 0	活塞式、离心式、回转式	压力和制冷能力与 R717 相当, 排气温度比 R12 高, 广泛用于冷藏、空调、化学工业及其他工业
R113	0 ~ 10	离心式	相对分子质量大, 运输和储存方便( 可装在铁桶中 ), 主要用于小型空调离心式制冷机中
R114、R142b	-20 ~ 10	离心式、回转式、活塞式	沸点为 3.6 °C, 比 R21 低, 介于 R12 和 R11 之间, 主要用于小型制冷机, 当用作高温车间或起重机控制室的风冷式降温设备时, 其电器性能比 R21 优越
R500	-60 ~ 10	活塞式、离心式	是氟利昂的共沸混合物, 无毒, 不燃烧, 制冷能力比 R12 高, 用于空调、冷藏

制冷剂	使用范围		
	温度/°C	制冷剂形式	特点和用途
R502	-8 ~ 0	活塞式、离心式	是氟利昂的共沸混合物,热力学特性比 R12 好,压力和制冷能力与 R22 相当,电气性能和 R12 一样优良,排气温度比 R22 低,无毒,不燃烧,是一种良好的制冷剂,特别适用于密封式制冷机
R50	<-60	活塞式、离心式	可燃烧,有爆炸危险,用于低温化学和低温研究,可用作复叠式制冷机的低温部分
R503	-90 ~ -70	活塞式	用于低温制冷和低温研究,可用作复叠式制冷机低温部分的工质
R290、R1270	-60 ~ -40	活塞式、离心式	可燃烧,有爆炸危险,用于低温化学和低温研究

## 五、禁用制冷剂 CFC

### 1. 禁用制冷剂 CFC

由于 CFC 是含氯的氟利昂,对大气的臭氧层有严重的破坏作用,因此 CFC 被列为禁用的制冷剂,并于 2010 年停止使用。从旧的制冷系统中回收的 CFC 可用于部分制冷设备的添加,其数量将大大减少。不久,这类制冷剂将从市场上消失。与 CFC 相关的制冷剂有 R11、R12、R13、R113、R114、R115、R500、R502、R13B1 等。

### 2. 过渡制冷剂 HCFC

这类制冷剂也含氯原子,但分子结构中部分氯原子已被氢原子替代,对大气臭氧层的破坏作用较弱,目前还允许使用,最终也将于 2040 年停止使用。这类制冷剂的代表是 R22,以及以 R23 为基础的混合制冷剂,其品种有 R22、R401、R402、R403、R408、R409 等。

### 3. 替代制冷剂 HFC

这是一类不含氯的制冷剂,对环境无害,如 R134a、R404A、R407A/B/C 和 R507 等。目前,R134a 已替代 R12 用于制冷设备中。使用时应注意的问题是润滑,它们与润滑油不相溶。

### 4. 自然制冷剂

与人工合成的制冷剂相比,这类制冷剂在自然界也存在,它们不破坏臭氧层,对环境也无害。其缺点是可燃、有毒、液化压力高等,因而使用受到一定的限制。这类制冷剂包括 R717 (氨)、R290 (丙烷)、R600 (丁烷)等。这类制冷剂在一定的安全规程下可以使用。其中氨早已用作制冷剂,今后的应用范围还会扩大。R290 和 R600 已成功地在电冰箱等制冷设备中,并取得了节能的效果。

## 模块五 载冷剂

### 一、载冷剂与载冷剂循环

载冷剂又称冷媒，它是将制冷系统产生的冷量传递给被冷却物体的中间介质，这种中间介质在制冷工程中也称为第二制冷剂。载冷剂在蒸发器中被制冷剂冷却后，送到冷却设备中，吸收被冷却物体或环境的热量，再返回蒸发器被制冷剂重新冷却，如此不断地循环，以达到连续制冷的目的。采用载冷剂的制冷系统，被称为间接式制冷系统，如图 1-1 所示。

### 二、载冷剂的选择要求和方法

(1) 载冷剂是依靠显热来运载热量的，所以要求载冷剂在工作温度下处于液体状态，不发生相变。要求载冷剂的凝固温度至少比制冷剂的蒸发温度低  $5\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，沸点比制冷系统所能达到的最高温度高。

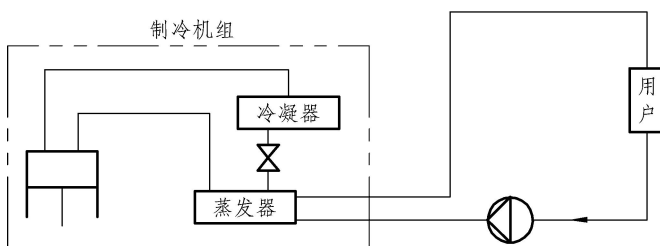


图 1-1 间接式制冷系统

(2) 比热容要大，在传递一定热量时，可使载冷剂的循环量减少，使输送载冷剂的泵功耗减少，管道的耗材量减少，从而提高循环的经济性。

(3) 热导率要大，可增加传热效果，减少换热设备的传热面积。

(4) 密度要小，黏度要小，以减少流动阻力和输送泵功率。

(5) 化学性能要求稳定，载冷剂在工作温度内不分解；不与空气中的氧化合，不改变其物理化学性能；不燃烧，不爆炸，挥发性要小，载冷剂与制冷剂接触时化学性质稳定，不发生化学反应。

(6) 要求对人体、食品及环境无毒、无害，不会引起其他物质的变色、变味、变质。

(7) 要求不腐蚀设备和管道，如果载冷剂稍具有腐蚀性，应添加缓蚀剂阻止腐蚀。

(8) 要求价格低廉，易于获得。

### 三、常用载冷剂

载冷剂按化学成分分为有机载冷剂和无机载冷剂。常用的无机载冷剂有水、氯化钙溶液和氯化钠溶液，常用的有机载冷剂有乙二醇水溶液、丙三醇水溶液、乙醇水溶液、二氯甲烷、

甲醇等。

## 1. 水

水的凝固点为  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，标准沸点为  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，水是常用于空调制冷装置及  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上的生产工艺冷却的一种载冷剂。

水的相对密度小，黏度小，流动阻力小，所采用的设备尺寸较小。水的比热容大，传热效果好，循环水量少。水的化学稳定性好，不燃烧，不爆炸，纯净的水对设备和管道的腐蚀小，系统安全性好。水无毒，对人、食品和环境都是无害的，所以在空调系统中，水不仅可作为载冷剂，也可直接喷入空气中进行调湿和空气洗涤。

水的缺点是凝固点高，这限制了它的应用范围，并且在作为接近  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  的载冷剂时，应注意壳管式蒸发器等换热设备的防冻措施。

## 2. 盐 水

盐水是指将盐 ( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ ) 溶于水形成的溶液，所以又称为盐溶液。盐溶液有较低的凝固温度，适用于在中低温制冷装置中载冷。

盐水的性质与溶液中的盐量多少有关。图 1-2 所示为氯化钠盐水的凝固点（冰点）与浓度的关系。图中左边的曲线表示随着盐水浓度的增加，盐水的凝固温度（冰点）会降低，一直降低到冰盐共晶点为止。此点的全部盐水冻成一块冰盐结晶体。冰盐共晶点是最低的冰点，如果盐水的浓度不变，而温度降低，低于该浓度所对应的冰点时，则有冰从盐水中析出，所以共晶点左面的曲线就是析冰线。可见，当盐水浓度一定时，其凝固点的温度也是一定的，在一定范围内，浓度增加，冰点降低。当浓度超过共晶点时，就会有结晶盐从盐溶液中析出而冰点升高，所以冰盐共晶点右面的曲线又称为析盐线。不同的盐溶液的共晶点是不同的。例如，氯化钠盐水中氯化钠的质量分数为 23.1% 时，其共晶点温度为  $-21.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；氯化钙盐水中氯化钙的质量分数为 29.9% 时，其共晶点温度为  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。图 1-3 所示为氯化钙溶液浓度与冰点的关系。

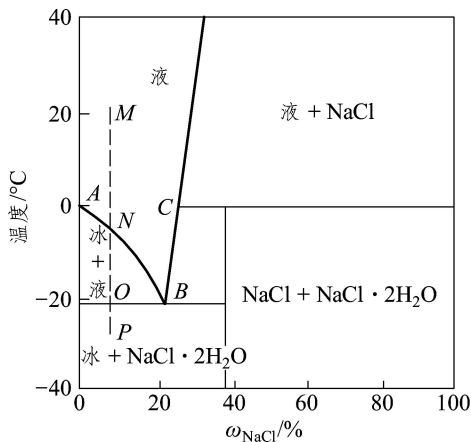


图 1-2 氯化钠盐水的凝固点与浓度的关系

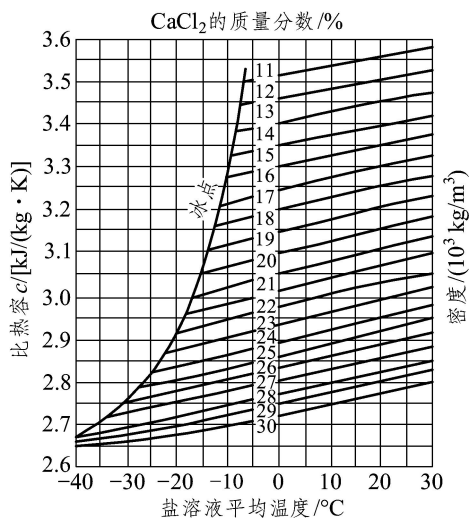


图 1-3 氯化钙溶液浓度与冰点的关系

上述盐水浓度与凝固点的关系说明,凝固点取决于盐水的浓度,当载冷剂传送冷量时,其凝固点必须低于工作温度。因此,必须合理地选择盐水的浓度。若浓度选得太小,凝固点就高,如果蒸发温度稍低于规定值,就有可能使盐水冻结。若浓度选得较大,凝固点就低,这样虽然可以使工作温度有余量,但由于盐水浓度增大而使盐水循环的功耗增加。因此,盐水浓度过大或过小都是不利的。一般情况取盐水凝固点比系统中制冷剂的蒸发温度低 $5\sim 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。氯化钠水溶液的最低使用温度为 $-16\sim -13\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。氯化钙水溶液的最低使用温度为 $-50\sim -47\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

配制共晶温度为 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的氯化钙水溶液,在100份水中,应加入约43份氯化钙。

盐水溶液的相对密度和比热容都比较大,因此,传递一定的冷量所需的容积循环量小。但盐水溶液有腐蚀性,尤其是略呈酸性并与空气相接触的稀盐溶液,其腐蚀性很强。因此,应采用较浓的盐水并要避免它因通风而被氧化。另外,载冷剂返回盐水池的入口应设在液面以下。

为了减轻或防止盐水的腐蚀性,可在盐水溶液中添加适量的缓蚀剂。加入缓蚀剂后,必须使盐水溶液呈弱碱性。具体做法是:1 m<sup>3</sup>氯化钠水溶液,加入3.2 kg的重铬酸钠( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )和0.86 kg的氢氧化钠( $\text{NaOH}$ );1 m<sup>3</sup>氯化钙水溶液,加入1.6 kg的重铬酸钠和0.43 kg的氢氧化钠。

### 3. 有机溶液

用作载冷剂的有机溶液有乙二醇、丙三醇、甲醇、乙醇、二氯甲烷等。有机溶液的凝固点普遍比水和盐水溶液的凝固点低,所以被广泛用于低温制冷装置中。

#### (1) 乙二醇水溶液。

纯乙二醇( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ )具有无色、无味、无电解性、不燃烧、化学性质稳定的特性。乙二醇水溶液略有毒性,但无危害,不损害食品,并略具腐蚀性,对金属无腐蚀作用,使用时需加缓蚀剂。乙二醇水溶液的凝固点随浓度增大而降低。当浓度为45%时,其使用温度可达 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,但 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效果最好,其共晶温度为 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

#### (2) 丙三醇水溶液。

丙三醇( $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ )是无色、无味、无电解性、无毒、对金属不腐蚀且极稳定的化合物,可与食品直接接触而不引起腐蚀,并有抑制微生物生长的作用,所以常被用于啤酒、制乳工业以及某些接触式食品冷冻装置中。

#### (3) 乙醇水溶液。

乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )是具有芳香味的无色易燃液体。无水乙醇的凝固点为 $-117\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,可用作 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的低温载冷剂。通常使用纯乙醇或乙醇水溶液作载冷剂。乙醇可以任意比例溶于水,易挥发,无毒,对金属无腐蚀性,常用于食品加工业。乙醇可燃,所以适用于密闭循环系统。

#### (4) 二氯甲烷。

二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )的标准沸点为 $40.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,凝固点为 $-96.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,无色,并带有少许丙酮臭味。纯净的二氯甲烷和带水的(水在二氯甲烷中的溶解度很小)二氯甲烷对铝、铜、锡、铅和铁不起腐蚀作用。二氯甲烷在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时能腐蚀黄铜中的锌(青铜也相同);高温下带有大量水分时,会腐蚀铁。纯净的二氯甲烷在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始分解,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时呈现最大分解。二氯甲烷可燃性很小、无毒,空气中浓度达5.1%~5.3%时,会使人窒息。

#### (5) 甲醇。

在制冷系统中，有时也使用和乙醇性质近似的甲醇。甲醇的冰点为 $-97.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，对金属无腐蚀性、有毒、可燃、价格便宜。甲醇作为水溶液使用，当浓度为 $15\%\sim 40\%$ 时，其温度范围为 $-35\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 模块六 常用蓄冷剂

随着经济的发展，我国的用电量也越来越大，其中空调用电量占据了很大份额。为了实现电能的移峰填谷，利用夜晚用电低谷电价低的特点，使空调机组制冷并蓄冷，白天用电高峰期释放冷量完成空气调节，故蓄冷技术得到迅速发展。因此，选择性能较好的蓄冷剂对制冷系统的性能和经济性有重要的意义。现阶段的空调蓄冷介质主要有以下几种。

### 一、水

水是利用显热来蓄冷的蓄冷剂，水的比热容为 $4.18\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ，蓄冷温度为 $4\sim 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其主要特点是易于利用现有空调用常规冷水机组。蓄冷槽的体积和效率取决于供冷回水与蓄冷槽供水之间的温差，受蓄冷水和回水之间分层程度的影响。为减小并充分利用蓄冷水槽的体积，应该尽可能提高空调的回水温度。对于大多数建筑的空调系统来说，供冷回水与蓄冷槽供水之间的温差可为 $8\sim 11\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，蓄冷水槽的体积可为 $0.086\sim 0.118\text{ m}^3/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 。

### 二、冰

冰属于潜热式蓄冷剂，是利用水的相态变化，结冰时吸收冷量，融冰时释放冷量。冰的融化潜热为 $331\text{ kJ}/\text{kg}$ ，由于水的凝固点为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，因此蓄冷温度为 $-9\sim -3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。冷水机组的供水温度大大低于常规空调使用的冷水机组，导致COP值下降，而且需要换热流体——载冷剂。蓄冷冰槽的体积一般为 $0.02\sim 0.025\text{ m}^3/(\text{kW}\cdot\text{h})$ ，只有水槽的 $1/6$ 左右，设备占用体积大大减小。蓄冰装置可以提供较低的冷媒水供空调系统使用，有利于提高空调供回水温差，同时可与低温送风技术相结合，进一步降低空调系统的配管尺寸和输送电耗，同时完成对空气进行降温 and 除湿的功能。

### 三、共晶盐

这是一种以硫酸钠无水化合物为主要成分，与水及添加剂调配而成的混合物。这种无机盐类混合物的冻结和融解温度，可随配比的改变而变化。如今市场上常见的共晶盐有 $5.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 两种相变温度。

## 模块七 润滑油

### 一、润滑油的功效

在制冷装置中，润滑油保证压缩机正常运转，对压缩机各个运动部件起润滑与冷却作用，对保证压缩机运行的可靠性和使用寿命起着极其重要的作用，具体包括：

(1) 由油泵将油输送到各运动部件的摩擦面，形成一层油膜，降低压缩机的摩擦功和带走摩擦热，减少运动零件的磨损量，提高压缩机的可靠性和延长机器的使用寿命。

(2) 由于润滑油带走摩擦热，不至于使摩擦面的温升太高，因而能防止运动零件因发热而“卡死”。

(3) 对于开启式压缩机，在密封件的摩擦面间隙中充满润滑油，不仅起到润滑作用，而且还可防止制冷剂气体的泄漏。

(4) 润滑油流经润滑面时，可带走各种机械杂质和油污，起到清洗作用。

(5) 润滑油能在各零件表面形成油膜保护层，防止零件的锈蚀。

### 二、对润滑油的要求

在制冷系统中，制冷剂与润滑油直接接触，不可避免地有一部分润滑油与制冷剂一起在系统中流动，温度变化较大。因此，为了实现上述功效，润滑油应满足如下基本要求：

(1) 在运行状态下，为了实现润滑，润滑油应有适当的黏度。黏度过小实现不了润滑的目的，黏度过大，摩擦阻力过大，压缩机功耗增大。由于制冷压缩机在工作中有高压排出的高温气，希望此时油的黏度不要降得过小；又有低压侧吸入的低温气，希望此时黏度不致过大。因此，对制冷用的润滑油还要求黏度随温度变化尽量小。一般情况下，低温冷冻范围使用低黏度的润滑油，空调高温范围使用高黏度的润滑油。有时也使用添加剂，以改善润滑油的黏度特性。

(2) 凝固点要低，在低温时有良好的流动性。

(3) 不含水分、不凝性气体和石蜡。冷冻机润滑油中含有水分时，易引起系统冰堵，降低油的热稳定性和化学稳定性以及引起电器绝缘性能的降低，应引起足够的重视。与水分一样，油中溶解有空气等不凝性气体时将引起冷凝压力升高而使压缩机排气温度升高，降低制冷能力。在实际工作中，充灌润滑油时应采用小桶封装，拆封后应尽快用完。

采用大桶油时应进行加热脱气和真空干燥处理，在石蜡型润滑油中，低温下石蜡要分离析出，析出时的温度称为絮凝点。石蜡析出将引起制冷系统中的滤网和膨胀阀（或毛细管）堵塞，妨碍制冷剂流动，因此，絮凝点和凝固点一样，越低越好。

(4) 对制冷剂有良好的兼容性，本身应具有较好的热稳定性和化学稳定性。润滑油在制冷系统中经常与制冷剂接触，因此要求它们具有良好的兼容性。与制冷剂一样，润滑油要求能在非常广泛的温度范围内工作。在高温下，油分解产生积炭，这些堆积物会妨碍压缩机阀

片等部件的运动,使制冷效率降低,因此要求润滑油分解产生积炭的温度越高越好。

化学稳定性一般不指其抗氧化能力,而是指其抵抗与制冷剂的反应以及与压缩机零、部件材料反应的能力。在制冷剂-油-金属的共存体系中,高温时润滑油易发生化学反应产生腐蚀性酸,而润滑油缓慢劣化易生成弱酸。这些反应生成物不仅腐蚀金属,还将侵蚀电动机漆包线的涂层,引起电动机烧坏或镀铜现象,产生积炭或生成焦油状物质。各国对冷冻机用润滑油的总酸值都有严格的规定。我国的冷冻机用润滑油标准 GB/T 16630—2012《冷冻机油》规定酸值(以 KOH 计)为 0.03~0.08 mg/g 以下。

(5) 绝缘耐电压要高。在封闭式压缩机中,冷冻机油与电动机一起装在封闭壳内,润滑油应有绝缘的特性。一般来说,制冷剂都具有优良的电器特性,然而,油与制冷剂混合后,其电器特性有降低的倾向。油的绝缘耐电压是重要指标,在我国 GB/T 16630—2012 和日本 JKSK—83 标准中均为 25 kV。

(6) 价格低廉,容易获得。

### 三、分类与特性

冷冻机润滑油按制造工艺可分为天然矿物油和人工合成油两大类。

#### 1. 天然矿物油

天然矿物油简称矿物油,即从石油中提取的润滑油。作为石油的馏分,矿物油通常具有较小的极性,它们只能溶解在极性较弱或非极性的制冷剂中,如 R600a、R12 等。

#### 2. 人工合成油

人工合成油简称合成油,即按照特定制冷剂的要求,用人工化学的方法合成的润滑油。合成油主要是为了弥补矿物油难以与极性制冷剂互溶的缺陷而提出来的,因此,合成油通常都有较强的极性,它们能溶解在极性较强的制冷剂中,如 R134a、R717 等。人工合成润滑油主要有聚醇类、聚酯类和极性合成碳氢化合物等。

过去冷冻机润滑油命名编号是根据该润滑油在一定的温度下其黏度值确定的,现在的国家标准 GB/T 16630—2012 将矿物油分成 4 种:L-DRA/A、L-DRA/B、L-DRB/A 和 L-DRB/B,并给出了这 4 种矿物油的具体要求。

### 四、润滑油的选择

润滑油的选择主要取决于制冷剂种类、压缩机形式和运转工况(蒸发温度、冷凝温度)等,一般是使用制冷机制造厂推荐的牌号。选择润滑油时,首先要考虑的是润滑油的低温性能和对制冷剂的相容性。从压缩机出来随制冷剂一起进入蒸发器的润滑油出于温度的降低,如果制冷剂对润滑油的溶解性能不好的话,则润滑油要在蒸发器传热管壁面上形成一层油膜从而增加热阻,降低系统性能。由于润滑油的存在,R22 的表面传热系数明显比纯制冷剂的表面传热系数要低;此外,由于 R22 对矿物油的溶解能力大于酯类油,因此,酯类润滑油对



R22 的传热性能影响更大。从传热角度看,应该选取与制冷剂互溶性好的润滑油。根据制冷剂和润滑油溶解性大小可把润滑油分为 3 类:完全溶油、部分溶油、难溶或微溶油。制冷剂与润滑油互溶性见表 1-9。

表 1-9 制冷剂与润滑油互溶性

润滑油种类	完全溶油	部分溶油	难溶或微溶油
矿物油	R11、R12、R600a	R22、R502	R717、R134a、R407C
聚酯类油	R134a、R407C	R22、R502	R11、R12、R600a
聚醇类油	R717	R134a、R407C	R11、R12、R600a
烷基苯油	R134a、R407C	R22、R502	R11、R12、R600a

制冷系统中的膨胀阀和蒸发器对润滑油也有一定的要求,如表 1-10 所示。

值得指出的是,极性润滑油如聚酯类油和聚醇类油都具有很强的吸水性,这一特性对制冷系统极其不利,在使用时要特别注意。极性合成碳氢化合物油,虽然对极性制冷剂的溶解性没有聚酯类油好,但由于在这些油里加入了一定的添加剂,使该类润滑油能溶于极性制冷剂但又不太吸收水分,可以避免因吸水而引起的一系列问题。

选择润滑油除了要考虑与制冷剂的互溶性以外,还要考虑润滑油的黏度。一般来说,在较高温度范围内工作的制冷系统选用黏度较高的润滑油;反之,选用较低黏度的润滑油。运动速度较高的压缩机选用黏度较低的润滑油;反之,选用黏度较高的润滑油。

表 1-10 制冷系统对润滑油的要求

制冷循环系统	性能要求
压缩机	与制冷剂共存时具有优良的化学稳定性
	有良好的润滑性
	与制冷剂有极好的互溶性
	对绝缘材料和密封材料具有优良的适应性
	有良好的抗泡沫性
冷凝器	与制冷剂有优良的相溶性
膨胀阀	无蜡状物絮状分离
	不含水
蒸发器	有优良的低温流动性
	无蜡状物絮状分离
	不含水
	与制冷剂有极好的互溶性

## 思考与练习题

1. 对制冷剂的基本要求和选用原则是什么?

2. 如何表示各种制冷剂的种类和代号？
3. 什么是共沸制冷剂和非共沸制冷剂？它们各有哪些特点？
4. 载冷剂在制冷系统中起什么作用？常用的载冷剂有哪些？
5. 常用的蓄冷剂有哪些？
6. 不同类型的润滑油与制冷剂的相溶性如何？
7. 社会调查：深入学校所在市区各大制冷空调设备商场及专卖店，了解不同类型、不同

品牌制冷设备所用的制冷剂类型。



