

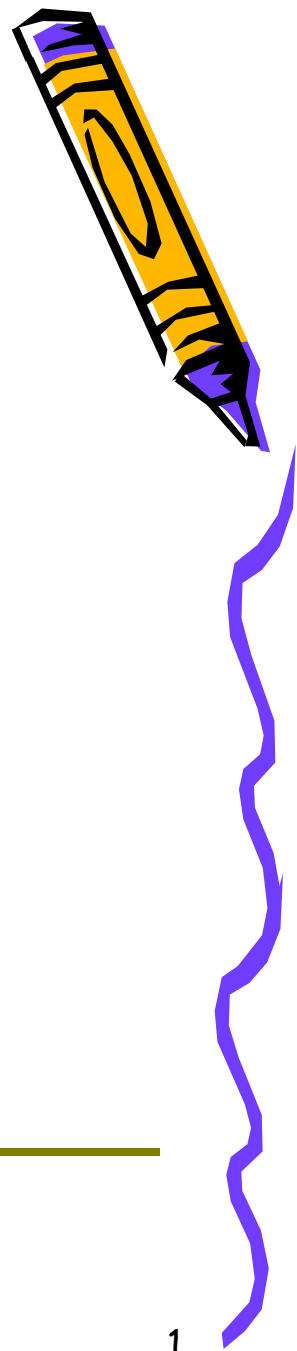
# 制冷原理与设备

---

## 第3章 制冷剂

### 掌握重点、难点：

- 重点：制冷剂发展过程及趋势，热力性质
- 难点：制冷剂性质选取原则，混合制冷剂



## 3.1 概述



制冷剂钢瓶中制冷剂状态？

### 概 念

制冷剂又称制冷工质，它是在制冷系统中不断循环并通过其自身的热力状态变化，不断与外界发生能量交换，实现制冷循环。

### 3.1 概述

蒸发式制冷对制冷剂的要求：

液体蒸发式制冷机中，制冷剂在要求的低温下蒸发，从被冷却对象中吸取热量，再在较高温度下凝结，向外界排放热量。所以只有在工作温度范围内能够汽化和凝结的物质才有可能作为制冷剂使用。

# 制冷剂发展过程

- 乙醚是最早使用的制冷剂，标准蒸发温度为 $34.5^{\circ}\text{C}$ 。
- 1866年 威德豪森(Windhausen)提出使用 $\text{CO}_2$ 作制冷剂。
- 1870年 卡尔·林德(Carl Linde)用 $\text{NH}_3$ 作制冷剂。
- 1874年 拉乌尔·皮克特(Raul Pictel)采用 $\text{SO}_2$ 作制冷剂。
- $\text{SO}_2$ 和 $\text{CO}_2$ 在历史上曾经是比较重要的制冷剂。 $\text{SO}_2$ 毒性大，但作为重要制冷剂曾有60年历史。
- $\text{CO}_2$ 在使用温度范围内压力特高，致使机器极为笨重，但它无毒使用安全。曾在船用冷藏装置中作制冷剂达50年之久，1955年才被氟里昂所取代。（跨临界循环）
- 氟里昂 1929-1930被汤姆斯·米杰里(Thomes Midgley)提出作为制冷剂使用。

# 制冷剂发展过程

第一代  
1830-1930s  
能用即可  
 $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  
 $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HCOOCH}_3$ ,  $\text{HCs}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCs}$ .....

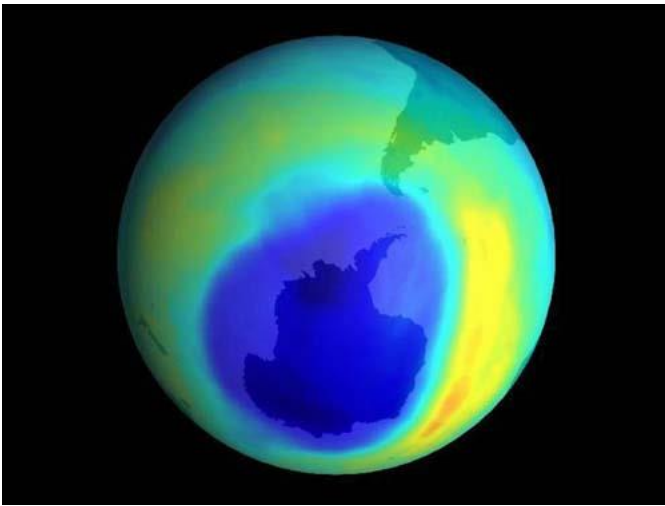
第二代  
1931-1990s  
安全持久, 高效平  
 $\text{CFCs}$ ,  $\text{HCFCs}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $\text{NH}_3$ .....

第三代  
1990-2010s  
臭氧层保护  
( $\text{HCFCs}$ ),  $\text{HFCs}$ ,  
 $\text{HCs}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ...

第四代  
2010-温室效应  
O ODP, 低GWP,  
自然及近自然工质

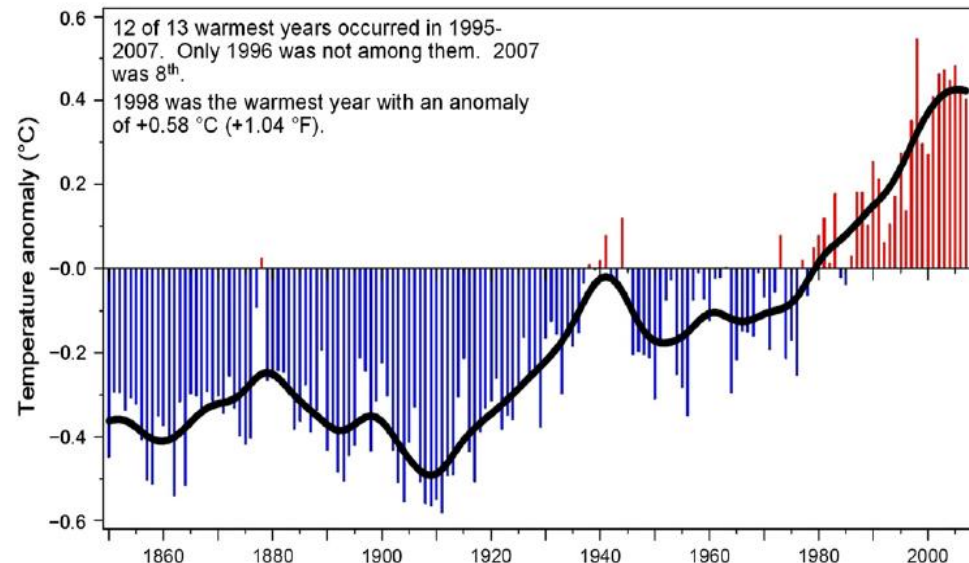
# 制冷剂发展过程

- 氟利昂最早使用的是R12，以后使用范围迅速扩大
- 不同的氟利昂物质在热力性质上各不相同，能适应不同制冷温度和容量的要求，在物理和化学性质方面有许多优点（无毒、无燃爆危险、不腐蚀金属、热稳定性与化学稳定性好），对制冷工业带来了革命性的进步
- 1974年发现大气臭氧层破坏的化学机制，20世纪80年代，确认了氟氯烃是引起臭氧破坏和温室效应的物质
- 1987年加拿大蒙特利尔联合国环境保护计划会议签署了“关于臭氧层衰减物质的蒙特利尔协定”  
此协定限制和禁止 R11、R12、R113、R114、R115等
- 自此开始了更新制冷剂的工作。



- 蒙特利尔议定书
- 2007年第19次会议  
加速淘汰HCFCs

- 京都议定书
- EC2006-842号法规和  
2006/40/EC指令





# CFC<sub>s</sub>、HCFC<sub>s</sub>的限制与替代



CFC<sub>s</sub>氯氟烃的英文缩写，HCFC<sub>s</sub>是一系列制冷剂的代称

➤ 臭氧层的破坏将导致：

- ① 危及人类健康，可使皮肤癌、白内障的发病率增加，破坏人体免疫系统；
- ② 危及植物及海洋生物，使农作物减产，不利于海洋生物的生长与繁殖；
- ③ 产生附加温室效应，从而加剧全球气候转暖过程；
- ④ 加速聚合物（如塑料等）的老化。

➤ 因此保护臭氧层已成为当前一项全球性的紧迫任务





# 对臭氧层的破坏程度



## ➤ 卤代烃CFC、HCFC、HFC、HC、FC五类

分子中含氯、氟、碳的完全卤代烃写作“CFC”

分子中含氢、氯、氟、碳的不完全卤代烃写作“HCFC”

分子中含氢、氯、碳的无氟卤代烃写作“HFC”

分子中含氢、碳，氟、碳的无氟卤代烃写作“HC，FC”

## ➤ CFC（Chloro - Fluoro - Carbon）对大气臭氧层破坏最大的一类。

## ➤ HFC、HC、及FC均不含氯原子，不存在对臭氧层的破坏问题。

无氟冰箱，环保制冷剂是无氟制冷剂？



# 制冷剂替代压力



Global Warming  
Potential  
温室效应潜能值

以2013年为  
基线2015年  
消减10%

2020年  
消减35%

2025年  
消减67.5%

2030年  
完全淘汰，仅保  
留2.5%维修量

R22等  
HCFCs

要求：

R134a等HFCs

2010年禁止作为空调系统制冷剂；

2011年禁止将GWP>150作为新型号汽车的制冷剂

2017年禁止将其作为所有新汽车的制冷剂



### 3.1.1 制冷剂的种类和符号表示

按化学成分区分主要有三类：

无机物；氟利昂；碳氢化合物

制冷剂符号有字母“R”和它后面的一组数字或字母组成：字母“R”表示制冷剂 Refrigerant

1) 无机化合物制冷剂：

符号为R7( ) ( )

→ 无机化合物的分子量的整数部分

举例	氨 $\text{NH}_3$	R717
	二氧化碳 $\text{CO}_2$	R744
	水 $\text{H}_2\text{O}$	R718

### 3.1.1 制冷剂种类和符号表示



#### 2) 氟利昂和烷烃类

氟利昂通式为  $C_mH_nF_xCl_yBr_z$ ，且  $(n + x + y + z) = 2m + 2$ ，  
简写符号为：R(m-1)(n+1)(x)B(z)，如有Br，则后加B，B  
后数字为Br原子数。Cl原子数不直接反映。

当  $(m-1)=0$  时，将0忽略。如：

名称	化学式	m	n	x	z	代号
三氯一氟甲烷	$CCl_3F$	1	0	1	0	R11
二氯二氟甲烷	$CCl_2F_2$	1	0	2	0	R12
一氯二氟甲烷	$CHClF_2$	1	1	2	0	R22

烷烃化合物的分子通式为  $C_mH_{2m+2}$



### 3.1.1 制冷剂种类和符号表示



表 3-1 一些制冷剂简写符号的确定

化合物名称	分子式	$m, n, x, z$ 的值	符号表示	备注
二氟二氯甲烷	$CF_2Cl_2$	$m=1, n=0, x=2$	R12	化合物的同素异构体， 在符号后加 a, b, ... 以 示区别。如丁烷 R600， 异丁烷 R600a, R134， R134a, 等。
二氟一氯甲烷	$CF_2Cl$	$m=1, n=1, x=2$	R22	
三氟一溴甲烷	$CF_3Br$	$m=1, n=0, x=3, z=1$	R13B1	
四氟乙烷	$C_2H_2F_4$	$m=2, n=2, x=4$	R134	
甲烷	$CH_4$	$m=1, n=4, x=0$	R50	
乙烷	$C_2H_6$	$m=2, n=6, x=0$	R170	
丙烷	$C_3H_8$	$m=3, n=8, x=0$	R290	

烷烃类  $C_m H_{2m+2}$



### 3.1.1 制冷剂种类和符号表示



还有另一种表达方式，将符号首字母“R”换成物质分子中组成元素符号。

- 分子中含氯、氟、碳的完全卤代烃写作“CFC”
- 分子中含氢、氯、氟、碳的不完全卤代烃写作“HCFC”
- 分子中含氢、氟、碳的无氯卤代烃写作“HFC”

例如：

CFC类：R11，R12又可表示为CFC11，CFC12；

HCFC类：R21，R22又可表示为HCFC21，HCFC22；

HFC类：R134a，R152a又可表示为HFC134a，HFC152a。



### 3.1.1 制冷剂种类和符号表示



#### 3) 混合物

共沸混合制冷剂的符号为：

R5( ) ( )



括号中的数字为该混合物命名先后的

序号如 R500、R501、R502…等

非共沸混合制冷剂的符号为：

R4( ) ( )



括号中的数字为该混合物命名先后的序

号或直接写出混合物组分的符号并用“/”分开，如：

R22/R152a





表 3-2 ASHRAE 的制冷剂标准符号

代号	化学名称	分子式	代号	化学名称	非共沸
	<b>氟里昂</b>			<b>混合工质</b>	<b>共沸</b>
R10	四氯化碳	$\text{CCl}_4$	R404A	R125/R143a/R134a(44/52/4)	
R11	一氟三氯甲烷	$\text{CFCl}_3$	R410A	R32/R125(50/50)	
R12	二氟二氯甲烷	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	R502	R22/R115, (48.8/51.2)	
R13	三氟一氯甲烷	$\text{CF}_3\text{Cl}$	R507	R152/R143a/(50/50)	
R13B1	三氟一溴甲烷	$\text{CF}_3\text{Br}$		<b>碳氢化合物</b>	
R14	四氟化碳	$\text{CF}_4$	R50	甲烷	$\text{CH}_4$
R20	氯仿	$\text{CHCl}_3$	R170	乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_3$
R21	一氟二氯甲烷	$\text{CHFCl}_2$	R290	丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
R22	二氟一氯甲烷	$\text{CHF}_2\text{Cl}$	R600	丁烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
R23	三氟甲烷	$\text{CHF}_3$	R600a	异丁烷	$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$
R30	二氯甲烷	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	R1150	乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
R31	一氟一氯甲烷	$\text{CH}_2\text{FCl}$	R1270	丙烯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
R32	二氟甲烷	$\text{CH}_2\text{F}_2$		<b>有机氧化物</b>	
R40	氯甲烷	$\text{CH}_3\text{Cl}$	R610	乙醚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
R41	氟甲烷	$\text{CH}_3\text{F}$	R611	甲酸甲脂	$\text{HCOOCH}_3$
R50	甲烷	$\text{CH}_4$		<b>烯烃类的卤代物</b>	
R110	六氯乙烷	$\text{CCl}_3\text{CCl}_3$	R1112a	二氟二氯乙烯	$\text{CF}_2=\text{CCl}_2$
R111	一氟五氯乙烷	$\text{CCl}_3\text{CFCl}_2$	R1113	三氟一氯乙烯	$\text{CFCl}=\text{CF}_2$
R112	二氟四氯乙烷	$\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$	R1114	四氟乙烯	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
R112a	二氟四氯乙烷	$\text{CCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}_2$	R1120	三氯乙烯	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$
R113	三氟三氯乙烷	$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	R1130	二氯乙烯	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$
R113a	三氟三氯乙烷	$\text{CCl}_3\text{CF}_3$		<b>无机物(低温工质)</b>	
R124	四氟一氯乙烷	$\text{CHFClCF}_3$	R702	氢	$\text{H}_2$
R124a	四氟一氯乙烷	$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	R704	氦	He
R125	五氟乙烷	$\text{CHF}_2\text{CF}_3$	R720	氖	Ne

### 3.1.2 选择制冷剂的考虑



理想的制冷剂应该具有：

- 环境可接受性；  
臭氧破坏指数ODP (Ozone Depletion Potential)为0；温室效应指数GWP(Global Warming Potential)尽可能小
- 热力性质满足使用要求；  
压比适中；单位容积制冷量和单位质量制冷量大；排气温度不高；压缩比功小；性能系数大。
- 传热性与流动性好；
- 化学稳定性和热稳定性好，使用可靠；
- 无毒、不燃、不爆、使用安全，不与润滑油反应，无腐蚀性，高温不分解；
- 价格便宜，来源充足。



## 3.2 制冷剂的性质

### 3.2.1 环境响应指标

大气温室效应、平流层臭氧耗损和酸雨是三大环境公害。

解释：对流层以上是平流层，大约距地球表面20至50千米。臭氧层距地面20至30千米，实际介于对流层和平流层之间。这一层主要是由于氧分子受太阳光的紫外线的活化作用造成的，使氧分子变成了臭氧，臭氧吸收太阳辐射的紫外线，对地球生物起到保护作用。

名词解释：

ODP — 臭氧衰减指数 (Ozone Depletion Potential)，用以表示某物质对臭氧层的危害程度以R11的ODP为1，其它物质的ODP是相对R11的比较值。

GWP — 温室效应指数，(Global Warming Potential) 用以表示某物质造成温室效应危害的程度（以CO<sub>2</sub>的GWP为1，其它物质的GWP是相对CO<sub>2</sub>的比较值）

## 3.2.2 热力性质及其对循环的影响



表 3-3 一些制冷剂的一般特性及环境评价指标

名 称	符号	摩尔质量 /(g/mol)	标准沸点 /℃	凝固温度 /℃	临界温度 /℃	临界压力 /MPa	临界比体积 /(10 <sup>-3</sup> /kg)	ODP	GWP
二氟二氯乙烷	R123	152.9	27.9	-107.0	183.8	3.67	1.818	0.013~0.022	70
四氟乙烷	R134a	102.0	-26.2	-101.0	101.1	4.06	1.942	0	1430
二氟一氯甲烷	R22	86.48	-40.84	-160.0	96.13	4.986	1.905	0.04~0.06	1810
二氟甲烷	R32	52.02	-51.2	-78.4	78.11	5.782	2.381	0	675
二氟乙烷	R152a	66.05	-25	-117	113.5	4.49	2.741	0	124
四氟乙烷	R161	48.06	-37.1		102.2	5.09		0	12
四氟甲烷	R14	88.01	-128.0	-184.0	-45.5	3.75	1.58	0	4500
五氟乙烷	R125	120.02	-48.14	-77.0	66.18	3.629	1.75	0	3500
三氟乙烷	R143a	84.041	-47.24	-111.8	72.707	3.761	2.32	0	4470
甲烷	R50	16.04	-161.5	-182.8	-82.5	4.65	6.17	0	11



## 3.2.2 热力性质及其对循环的影响



表 3-3 一些制冷剂的一般特性及环境评价指标

续表 3-3

名 称	符号	摩尔质量 /(g/mol)	标准沸点 /℃	凝固温度 /℃	临界温度 /℃	临界压力 /MPa	临界比体积 /(10 <sup>-3</sup> /kg)	ODP	GWP
乙烷	R170	30.06	-88.6	-183.2	32.1	4.933	4.7	0	1
丙烷	R290	44.1	-42.17	-187.1	96.8	4.256	4.46	0	20
异丁烷	R600a	58.08	-11.8	-159.6	135	3.65	4.525	0	20
乙烯	R1150	28.05	-103.7	-169.5	9.5	5.06	4.62	0	20
丙烯	R1270	42.08	-47.7	-185.0	91.4	46	4.28	0	20
氨	R717	17.03	-33.35	-77.7	132.4	11.52	4.13	0	1
水	R718	18.02	100.0	0.0	374.12	21.2	3.0	0	—
二氧化碳	R744	44.01	-78.52	-56.6	31.0	7.38	2.456	0	1
氢	R702	2.016	-252.8	-259.2	-240	1.297	32.24	—	—
氦	R704	4.003	-268.9	—	-268	0.227	14.31	—	—
氮	R728	28.016	-195.8	-210	-147	3.3944	3.195	—	—
空气	R729	28.96	-194.4	—	-140.7	3.7663	3.125	—	—
氧	R732	31.999	-183	-218.7	-118.6	5.046	2.294	—	—



## 3.2.2 热力性质及其对循环的影响



表 3-4 一些制冷剂的主要热力性质和 30℃/−15℃ 的理论循环特性

制冷剂	CO <sub>2</sub>	R717	R22	R134a	R152a	R290	R123
分子量 $M(\text{kg/kmol})$	44.0	17.0	86.5	102.0	66.05	44.1	152.9
标准沸点 $t_s / ^\circ\text{C}$	−78.5*	−33.3	−40.8	−26.2	−25	−42.1	27.9
临界温度 $t_c / ^\circ\text{C}$	31.0	132.5	96.0	101.1	113.5	96.8	183.8
$p_k / \text{MPa}$	7.21	1.169	1.192	0.770	0.708	1.085	0.109 5
$p_0 / \text{MPa}$	2.29	0.236	0.296	0.164	0.151 7	0.292	0.015 96
$\pi = p_k / p_0$	3.15	4.95	4.03	4.69	4.67	3.72	6.86
$q_0 / \text{kJ/kg}$	132	1 094	162.9	148	246	285	142.7
$v_1 / \text{m}^3/\text{kg}$	0.016 6	0.507	0.077 6	0.121	0.204 8	0.153	0.872
$q_{zv} / \text{kJ/m}^3$	7 940	2 157	2 100	1 228	1 201	1 860	164
$w / \text{kJ/kg}$	48.6	230	34.9	33.2	46.5	60.5	30.6
$w_v = w / v_1 / \text{kJ/m}^3$	2 920	454	450	275.5	227.0	394	35.0
COP	2.72	4.76	4.66	4.46	5.29	4.71	4.66

\* 注：−78.5℃ 是 CO<sub>2</sub> 在大气压力下的固定升华温度



## 3.2.2 热力性质及其对循环的影响



### 1) 制冷剂的饱和蒸气压力曲线

名称解释:

➤ 标准沸点——制冷剂在标准大气压 (101.32kPa) 下的沸腾温度, 用  $t_s$  表示。

高温制冷剂	}	按 $t_s$ 的高低来分, $t_s$ 越低的制冷剂能够达到的制冷温度也越低。
中温制冷剂		
低温制冷剂		

注意的概念:

在某一相同温度下, 标准蒸发温度高的制冷剂, 在温度相同条件下其饱和压力低; 标准蒸发温度低的制冷剂, 在温度相同条件下其饱和压力高, 即高温工质又属于低压工质; 低温工质又属于高压工质。

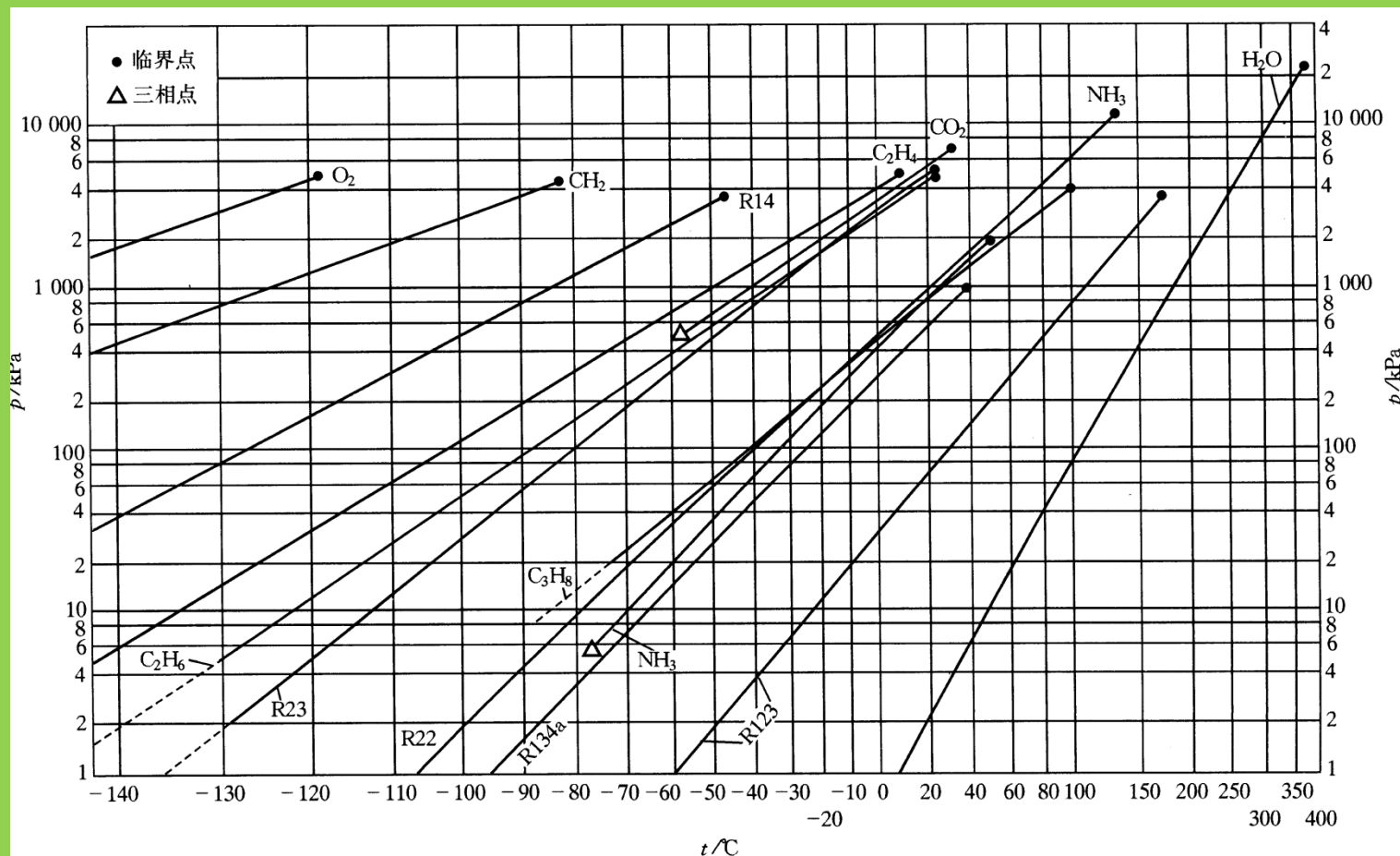
- 1) 低温制冷剂: 用于复叠式制冷机的低温部分, ( $t_s < -60^\circ\text{C}$ ) (高压) 如 R13, R14, R23, R503, 甲烷, 乙烯等
- 2) 中温制冷剂: 用于空调、冷藏, 一般的单级、双级压缩 (中压) 及复叠式制冷的高温部分, 如 R717, R12, R22, R502, R134a, R407C, R410
- 3) 高温制冷剂: 用于热泵和空调用制冷装置, ( $t_s > 0^\circ\text{C}$ ) (低压) 如 R11, R21, R113, R114, R123



## 3.2.2 热力性质及其对循环的影响



### 1) 制冷剂的饱和蒸气压力曲线



### 3.2.2 热力性质及其对循环的影响

#### 2) 临界温度 $t_c$

它是制冷剂不可能加压液化的最低温度。

绝大多数物质其临界温度与标准蒸发温度存在以下关系：

$$T_s/T_c \approx 0.6 \quad T_s \text{ 为标准蒸发温度}$$

说明：

- 低温制冷剂的临界温度也低；高温制冷剂的临界温度也高，不可能找到一种制冷剂，它既有高的临界温度又有低的标准沸点。
- 冷凝温度超过制冷剂的临界温度时，无法凝结；
- 冷凝温度略低于制冷剂的临界温度，虽然能凝结，但节流损失大，循环性能系数低。

## 3.2.2 热力性质及其对循环的影响



### 3) 特鲁顿 (Trouton) 定律

大多数物质在标准蒸发温度下蒸发时，其摩尔熵增 $\Delta s$ 的数值都大体相等

$$\Delta s = \frac{Mr_s}{T_s} \approx 76 \sim 88 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K}) \quad \text{式中:}$$

$M$  为制冷剂的千克摩尔分子量； $r_s$  为标准温度下的汽化潜热； $T_s$  标准沸点。

规律：

- 标准沸点相近的物质，分子量大的，气化潜热小；分子量小的，气化潜热大（参见书P71图3-2）
- 各种制冷剂在一个大气压力下汽化时，单位容积汽化潜热  $r_s/v_s$  大体上相等。故相同蒸发温度下，压力高的制冷剂单位容积制冷量大，反之则小。



## 3.2.2 热力性质及其对循环的影响



### 4) 压缩终温 $t_2$

相同吸气压力和温度下，制冷剂等熵压缩的终温与工质的绝热指数 $k$ 和压力比有关。

压缩终温过高，可能会引起制冷剂在高温下分解。

## 3.2.3 粘性与导热性

粘度和导热性对制冷机辅机（特别是热交换设备）的设计有重的影响，粘性的大小与流体的种类、温度、压力有关：

$\nu = \mu / \rho$   $\nu$ 动力粘性系数； $\mu$ 运动粘性系数。

导热系数：

- ① 气体的导热系数很小，并随着温度的升高而增大，在制冷技术常用的范围内，可视为常数。
- ② 液体的导热系数主要受温度影响，受压力影响很小



### 3.2.4 制冷剂与润滑油的溶解性



#### 制冷剂与润滑油的溶解性

蒸气压缩式制冷系统中，除了离心式制冷机外，制冷剂都要与压缩机润滑油充分接触。两者的溶解性对制冷机的工作和系统流程设计都有一定的影响。

**有限溶解** 制冷剂与油的混合物出现明显分层，  
贫油层，富油层

**完全溶解**

右图为R22与油的混合物溶解的情况

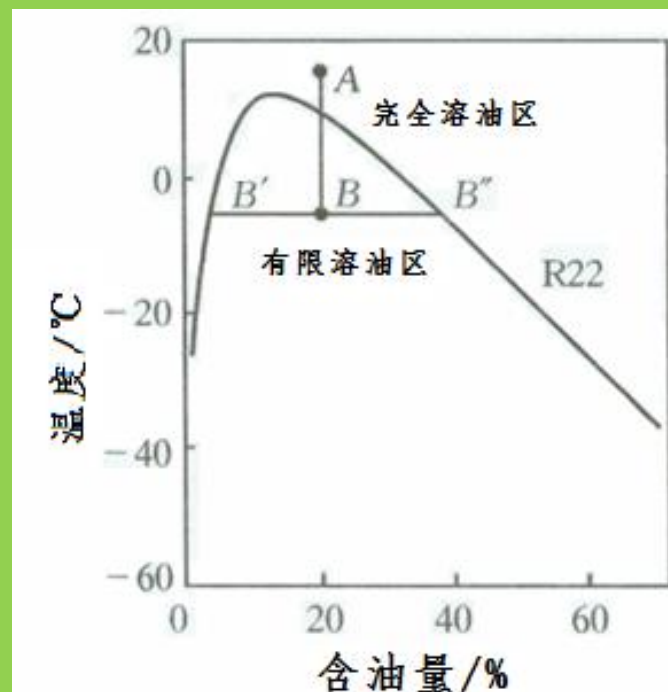


图3-3 制冷剂的溶油性临界曲线



### 3.2.5 其它物理、化学性质

#### ➤ 安全性

**可燃性** 评价指标有：可燃性低限LFL和燃烧热HOC。

LFL — 引起燃烧的空气中制冷剂含量的低限值  $kg/m^3$

HOC — 单位质量制冷剂燃烧的发热量  $kJ/kg$

**毒性** 评价指标为TLV(ppm)，为造成中毒的制冷剂气体在空气中体积限量的极限值

**安全等级** 综合毒性和可燃性，制定安全等级。

➤ 电绝缘性：对半封闭和全封闭压缩式机而言

➤ 制冷剂的溶水性

对于难溶水性制冷剂，容易产生冰堵，溶水性制冷剂，会发生水解作用，对金属有腐蚀作用

### 3.2.5 其它物理、化学性质



表 3-5 制冷剂安全等级分类(ANSI/ASHRAE34—1992)

毒性 可燃性	低毒性 $TLV_s > 4 \times 10^{-4}$	高毒性 $TLV_s < 4 \times 10^{-4}$
无火焰传播,不可燃	A1	B1
LFL $> 0.1 \text{ kg/m}^3$ , 低度可燃 HOC $< 19000 \text{ kJ/kg}$	A2	B2
LFL $< 0.1 \text{ kg/m}^3$ , 高度可燃 HOC $> 19000 \text{ kJ/kg}$	A3	B3





# 3.2.5 其它物理、化学性质



制冷剂	毒性	可燃性	燃烧热	等级
	TLV/ppm	LFL/%	HOC/(MJ/kg)	安全等级
R50		5.1		A3
R14		无		A1
R161		3.8	2.2	
R22		无		A1
R23	1000	无	12.5	A1
R290	1000	2.1	50.4	A3
R744	5000	无		A1
R600a	800	1.8	49.1	A3
R32	1000	12.7	9.4	A2
R403A		无		A1
R402A		无		A1

### 3.2.5 其它物理、化学性质

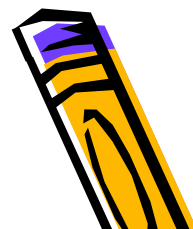


表 3-6 一些制冷剂的 TLV, LFL, HOC 和安全等级 续表 3-6

制冷剂	安全性指数			
	TLV/ppm	LFL/%	HOC/(MJ/kg)	安全等级
R143a		7.0	10.3	A2
R407C		无		A1
R507		无		A1
R404A		无		A1
R134a	1000	无		A1
R717	25	15	22.5	B2

## 3.2.5 其它物理、化学性质

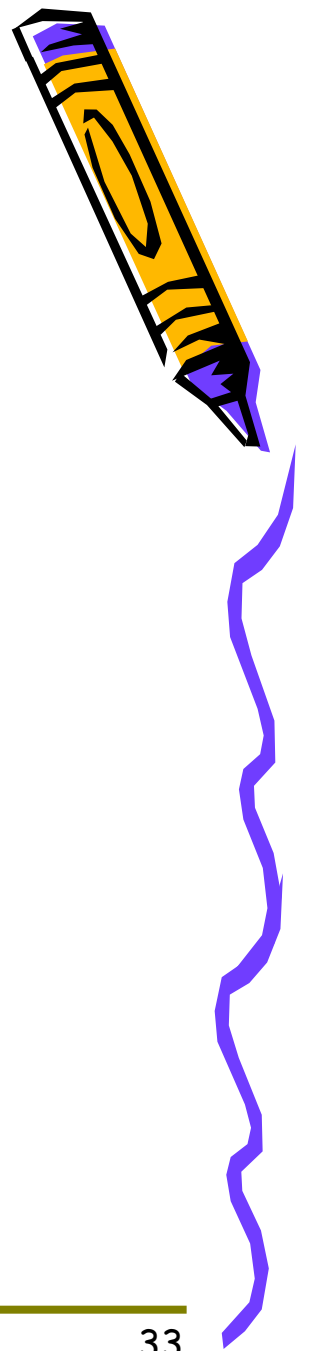


### ➤ 热稳定性与化学稳定性

- 热稳定性 最高温度不容许超出其分解温度  
氨不超过150℃；R22不超过145℃
- 对金属的作用
  - ① 烃类制冷剂对金属不腐蚀；
  - ② 纯氨对钢铁不腐蚀，对铝、铜和铜合金有轻微腐蚀；但氨水对铜几乎所有铜合金（除磷青铜外）产生强烈腐蚀作用。
  - ③ 氟利昂几乎对所有的金属都不腐蚀，如果含水将水解成酸性物质，对金属产生腐蚀。与润滑油混合物能溶解铜，产生“镀铜”现象。
- 对非金属的作用  
氟利昂是一种良好的有机溶剂，溶液溶剂天然橡胶和树脂材料，系统应采用耐氟材料，如：氟丁乙烯、氟丁橡胶、尼龙或其它耐氟塑料制品。



### 3.2.6 热力性质计算公式



制冷剂热力性质用实测数据和计算公式确定

包括：状态方程；

饱和气体压力方程；

饱和液体密度方程；

理想气体比热容方程；

比焓；

比熵。



### 3.3 混合制冷剂

- 混合制冷剂是由两种或两种以上纯制冷剂组成的混合物。
- 扩大了制冷剂选择的自由度。
- 共沸混合制冷剂、非共沸混合制冷剂

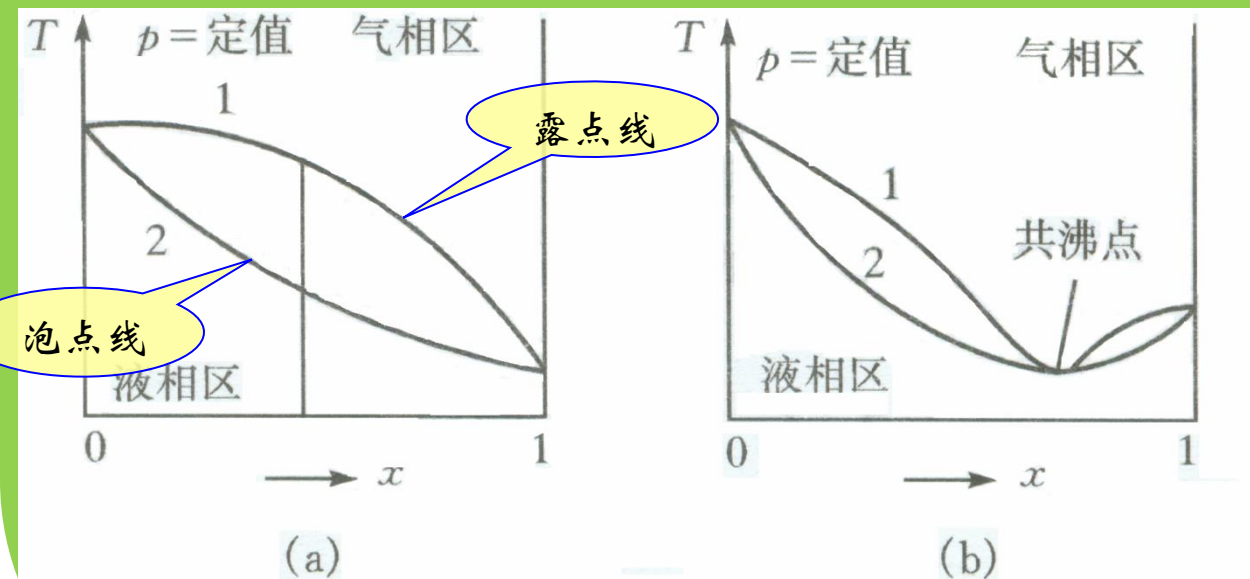


图3-7 混合物的T-x相图

(a) 非共沸混合物； (b) 共沸混合物； 1: 露点线； 2: 泡点线

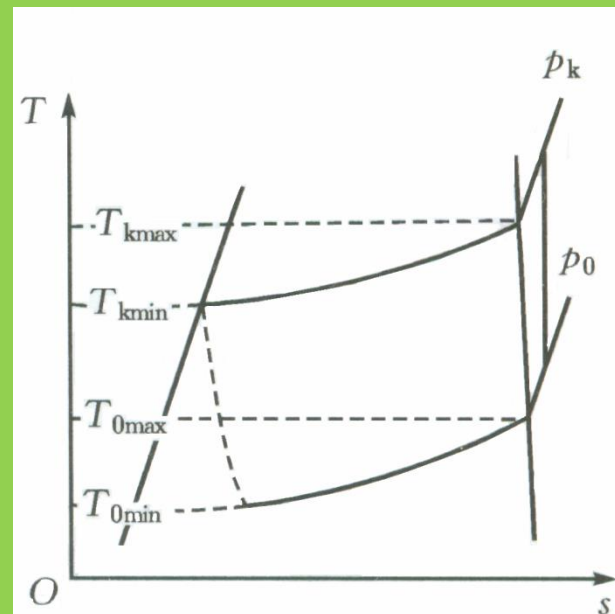


图3-8 非共沸混合制冷剂的制冷循环

### 3.3 混合制冷剂



#### ➤ 非共沸混合制冷剂

正在使用的非共沸制冷剂有

R407a 标准沸点 $-45.8^{\circ}\text{C}$  相变滑移温度 $7.1^{\circ}\text{C}$

R407c 标准沸点 $-44.3^{\circ}\text{C}$  相变滑移温度 $6.6^{\circ}\text{C}$

#### 近共沸混合制冷剂

R410a 标准沸点  $-51.6^{\circ}\text{C}$  相变滑移温度  $0.2^{\circ}\text{C}$

R404a 标准沸点  $-46.1^{\circ}\text{C}$  相变滑移温度  $0.2^{\circ}\text{C}$

系统泄漏带来混合成分的变化



## 3.4 常用制冷剂



### 3.4.1 水 (R718)

35℃时，饱和水蒸汽的比体积为 $25 \text{ m}^3/\text{kg}$ ，压力为5.63 kPa；

5℃时，饱和水蒸汽的比体积为 $147 \text{ m}^3/\text{kg}$ ，压力为0.87 kPa；

正是这两个特点，不宜用于压缩式制冷机，适合用吸收式和蒸喷式制冷机

### 3.4.2 氨 (R717)

标准沸点  $-33.4^\circ\text{C}$ ，凝固温度为  $-77.7^\circ\text{C}$

- 氨具有较好的热力性质和热物理性质；
- 压力比较适中、单位容积制冷量大；
- 粘性小、流动阻力小、比重小、传热性能好；
- 此外、价格便宜，又易于获取。
- 当氨气在空气中在含量达到15%—27%时，明火或剧烈震动时，容易发生爆炸





## 3.4 常用制冷剂



### 3.4.3 碳氢化合物

优点：凝固点低、与水不起化学反应、不腐蚀金属、溶油性好；  
易于获取，价格低；

缺点：燃爆性强。

目前常用有：

烷烃类      化学性质很不活泼

烯烃类      化学性质很活泼



不溶于水，溶于有机溶剂

- 丙烯的制冷温度范围与 R22 相当
- 乙烷、乙烯的制冷剂温度范围与 R13 相当
- 正丁烷、异丁烷或两者的混合物可以用在家用冰箱中
- 碳氢化合物的 GWP 很低，约为 20，安全等级 A3。



## 3.4 常用制冷剂



### 3.4.4 氟利昂

#### 特性：

- 无毒，热稳定性和化学稳定性好，能适应不同制冷温度和制冷量的要求；
- 分子量大，比重大，传热性能比较差；
- 绝热指数小，压缩终温比较低；
- 对金属材料的腐蚀性小，对天然橡胶、树脂、塑料等非金属材料有腐蚀作用；
- 溶水性差，系统需要严格控制含水量，以防冰堵或水解出酸性物质发生腐蚀；
- 遇明火时会分解出对人体有害的氟化氢、氯化氢或光气等；
- 无味，渗透性强。

#### 规律：

- 含H原子多的，可燃性强；
- 含CL原子多的，毒性增强；
- 含F原子多的，化学稳定性好；



## 3.4 常用制冷剂



### 3.4.4 氟利昂

#### 1) R22 ( $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ) 及R22的替代物

- R22属于HCFC类物质，环境指标ODP为0.05，GWP为1810，安全等级A1；
- 标准沸点 $-40.8^\circ\text{C}$ ；凝固温度为 $-160^\circ\text{C}$ ；
- 饱和压力特性与氨相近，单位容积制冷量也与氨差不多；
- 压缩终温虽不如氨，但在氟利昂类中属高的，若在高压比下工作，压缩机要采用冷却措施。
- 水在其中的溶解度仅为0.06%，是极性分子，对有机物的膨润作用很强；
- 与润滑油有限溶解，在系统高温侧，与油完全溶解，在低温侧，处于溶解临界温度以下时，制冷剂液体会分层，上层主要是油，下层主要是R22；
- 压缩机排气管上应设置油分离器。

替代物：

- R410a 是近共沸混合制冷剂，环境指标ODP为0，GWP为2100，安全等级A1；
- 标准沸点 $-52.2^\circ\text{C}$ ；相变滑移温度为 $0.2^\circ\text{C}$ ；循环中最高压力大于R22约50%；
- 长期替代有：R161 (GWP=12，安全等级A3)，R290 (GWP=20，安全等级A3)，R32 (GWP=675，安全等级A2)，

## 3.4 常用制冷剂

### 3.4.4 氟利昂

#### 2) R12的替代物R134a, R152a及R600a

R12是最早出现、使用量大、性能优良的制冷剂，但现在不被环境接受。

R134a:

- ODP为0，GWP为1430，标准蒸发温度 $-26.2^{\circ}\text{C}$ ；凝固温度为 $-101.0^{\circ}\text{C}$ ；
- 制冷循环特性与R12差不多，流动阻力损失比R12大，传热特性比R12好；
- 溶油性特性差别比较大，溶油性表现异乎寻常，在高低温区各存在一油溶解临界曲线，要用专门开发的合成润滑油；
- 在汽车空调系统中，用聚烯醇类油表明，低温侧蒸发器中不出现分层，而在高温侧冷凝器中出现分层，使制冷剂“白浊”，不影响排气压力和制冷量；
- 传统的电子检漏仪对该制冷剂不敏感。

R152a:

- ODP为0，GWP为124，安全等级A2，标准蒸发温度 $-25^{\circ}\text{C}$ ；
- 在空气中体积浓度达到4.5%~21.8% 时，会着火，其最小燃烧值是氨的10倍左右

R600a:

是碳氢化合物，GWP=20，安全等级A3

## 3.4 常用制冷剂



表 3-7 与 R12 标准沸点相近物质的性质及 50℃ / -15℃ 循环特性数据

制冷剂	HFC134a	HCFC152a	HFC134	HCFC124
分子量	102.0	66.0	102.0	136.5
$t_c/^\circ\text{C}$	101.7	113.5	115.6	122.2
$p_c/\text{MPa}$	3.78	4.49	3.77	3.615
$t_s/^\circ\text{C}$	-26.2	-24.7	-19.7	-11.9
$p_k/\text{MPa}$	1.318	1.182	1.065	0.776
$p_0/\text{MPa}$	0.164	0.152 7	0.123 5	0.089
$q_m/\text{kJ/kg}$	117.8	209.2	134	94.9
压力比 $p_k/p_0$	8.04	7.74	8.62	8.67
SCD / $\text{m}^3/\text{MJ}$	1.023	0.935	1.215	1.776
COP	2.71	3.03	2.87	2.77

注:SCD 表示每 MJ 冷量所需压缩机吸气容积  $\text{m}^3$ 。

## 3.4 常用制冷剂



### 3.4.4 氟利昂

#### 3) 高温制冷剂R11的替代物R123

R123属于HFC类物质，现在用于替代R11，其 $ODP=0.013\sim0.022$ ， $GWP=70$ ，安全等级A1，标准蒸发温度 $27.6^{\circ}\text{C}$ ，热力特性与R11很接近。

#### 4) 混合制冷剂R502的替代物R404a和R507

R502是R22和R115以质量成分48.8:51.2组成的共沸混合物，用于超市冷冬食品展示柜系统中，

因为 $ODP$ 和 $GWP$ 都比较高，属于受禁使用的物质，目前替代物有R404a和R507。

R404a:

- 属于三元近共沸混合制冷剂 (R125/143a/134a, 44/55/4)，
- 其 $ODP=0$ ， $GWP=3900$ ，安全等级A1，
- 标准沸点 $-46.5^{\circ}\text{C}$  相变滑移温度 $0.5^{\circ}\text{C}$

R507:

- 为共沸混合制冷剂 (R125/143a, 50/50)，
- 标准蒸发温度 $-52.5^{\circ}\text{C}$ ，其 $ODP=0$ ， $GWP=3985$ ，安全等级A1，  
传热性能优于R502

## 3.4 常用制冷剂



### 3.4.4 氟利昂

#### 5) 低温制冷剂R14和R23

R14:

- ODP=0, GWP>4500, 安全等级A1, 标准沸点  $-128.0^{\circ}\text{C}$  ,
- 适合的温度范围 为  $-140^{\circ}\text{C}$  至  $-110^{\circ}\text{C}$ ,
- 没有氢原子, 含有较多的氟原子, 故化学稳定性好。用于低温化学工业和低温研究, 做复叠式制冷装置的低温部分。

R23:

- 标准沸点  $-82.1^{\circ}\text{C}$ , 临界温度为  $25.9^{\circ}\text{C}$ ,
- 主要用于复叠制冷装置。它与R22组成的二元复叠系统, 制冷温度为  $-80^{\circ}\text{C}$ ,
- 四元复叠系统 (R22+R23+R14+R50), 制冷温度可达  $-170^{\circ}\text{C}$



表 3-8 部分制冷剂的一般使用范围

制冷剂	适 应 范 围		
	温度/℃	制冷机型式	特点和用途
R717	10~-60	活塞式、 回转式、离心式	压力适中,用于制冰、冷藏、化学工业及其它工业。由于有毒,人多的地方最好不用
R123	10~-5	离心式	沸点较高(23.7℃),无毒,不燃烧,用于大型空调及其它工业
R600a R134a	10~-60	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、化学工业及其它工业
R23 R14	-60~-90 -60~-120	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,作复叠式制冷机的低温部分
R22 R410A	0~-80	活塞式、 回转式、离心式	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、化学工业及其它工业
R404A	0~-80	活塞式、离心式	无毒,不可燃,适用于中温和低温装置,如:冷冻食品展示柜,低温混合冷库和其它食品冷冻装置
R507	-60℃以下	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,作复叠式制冷机的低温部分
R-290 R-1270	-40~-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



## 3.5 第二制冷剂



### 3.5.1 载冷剂

作用：在蒸发器和用冷场所之间传输冷量。

优点：

- 制冷剂系统集中在机房或小范围内，使制冷剂系统的连管和接头减少，方便密封检漏；
- 减少制冷剂充注量；
- 在集中供冷系统中便于冷量的控制和分配；
- 便于机组安装和运行管理。

缺点：

间接换热设备，制冷剂与用冷对象之间温差加大

## 3.5 第二制冷剂

### 3.5.1 载冷剂

#### 1) 对载冷剂的要求

- 无毒、不可燃、无刺激性气味，化学稳定性好，不氧化、不分解；
- 在使用温度范围内呈液态，凝固点应该低于制冷机的蒸发温度；
- 比重、粘度小，传热性能好，比热容大，可以减小输配功。

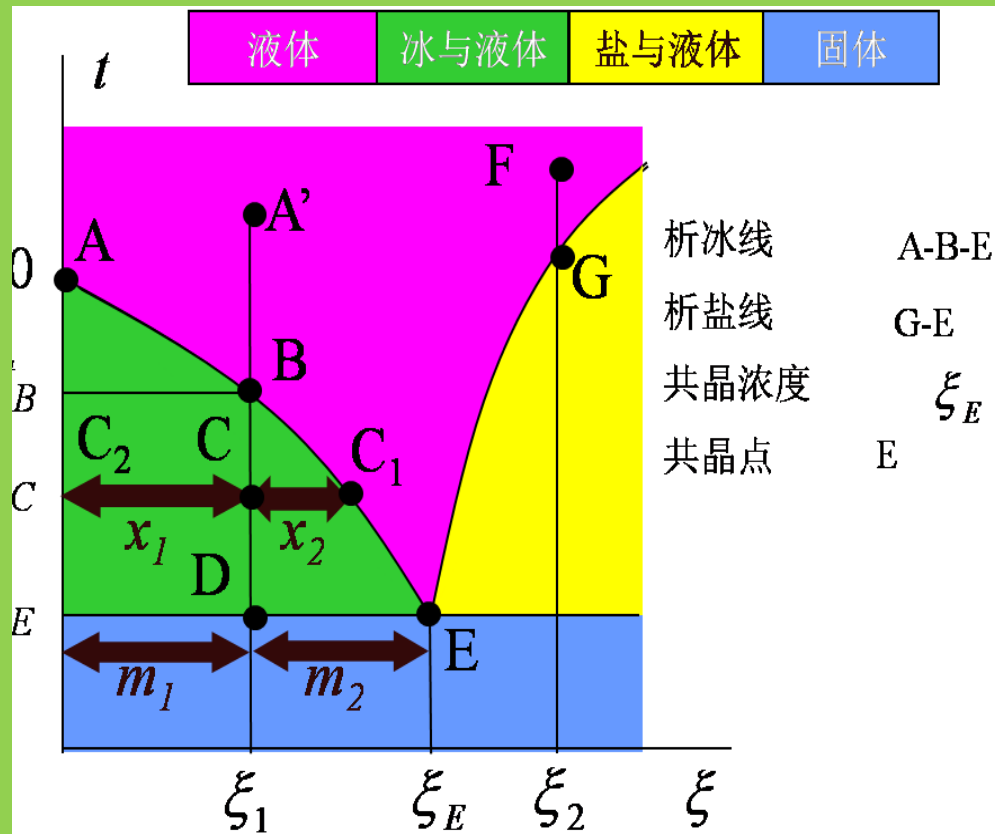
#### 2) 常用载冷剂

- 水、空气
- 无机盐水溶液 ( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ )

无机盐水溶液使用中

应注意：

合理选择浓度；注意防腐蚀；  
定期测定比重。



## 3.5 第二制冷剂



### 3.5.1 载冷剂

1) 有机载冷剂 (甲醇、乙二醇和丙三醇等)

- 甲醇 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )、乙醇 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ ) 和他们的水溶液 甲醇冰点  $-97^\circ\text{C}$ , 乙醇冰点  $-117^\circ\text{C}$
- 乙二醇 ( $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$ )、丙二醇 ( $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_3$ )、丙三醇 ( $\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$ )。乙二醇和丙二醇水溶液特性相似, 共晶温度可达  $-60^\circ\text{C}$  (浓度 0.6 左右)
- 二氯甲烷 R30 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 及三氯乙烯 R1120 ( $\text{CHCl-CCl}_2$ ) 等氟利昂。凝固温度在  $-100^\circ\text{C}$  左右或更低。



## 3.5 第二制冷剂



### 3.5.2 蓄冷剂及蓄冷系统

#### 1) 蓄冷剂

主要的蓄冷剂有水冰和共晶冰

水冰：是纯物质，环境友好，容易获得，但熔点固定。

共晶冰：因所含溶质的种类不同而熔点不同，可人为调节。

表 3-9 共晶物质(水溶液)

溶质	分子式	溶质的质量分数	共晶温度/℃	共晶冰的融化潜热/ kJ/kg
氨	NH <sub>3</sub>	0.33	-100	175
		0.57	-87	310
		0.81	-92	290
氯化钡	BaCl <sub>2</sub>	0.22	-7.5	
蔗糖	Cl <sub>2</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	0.62	-14.5	
氯化钙	CaCl <sub>2</sub>	0.32	-55	212
氯化钠	NaCl	0.23	-21	235
硫酸钠	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.04	-1.2	335

## 3.5 第二制冷剂

### 3.5.2 蓄冷剂及蓄冷系统

介绍共晶冰在冷藏车中的使用

#### 2) 冰蓄冷系统

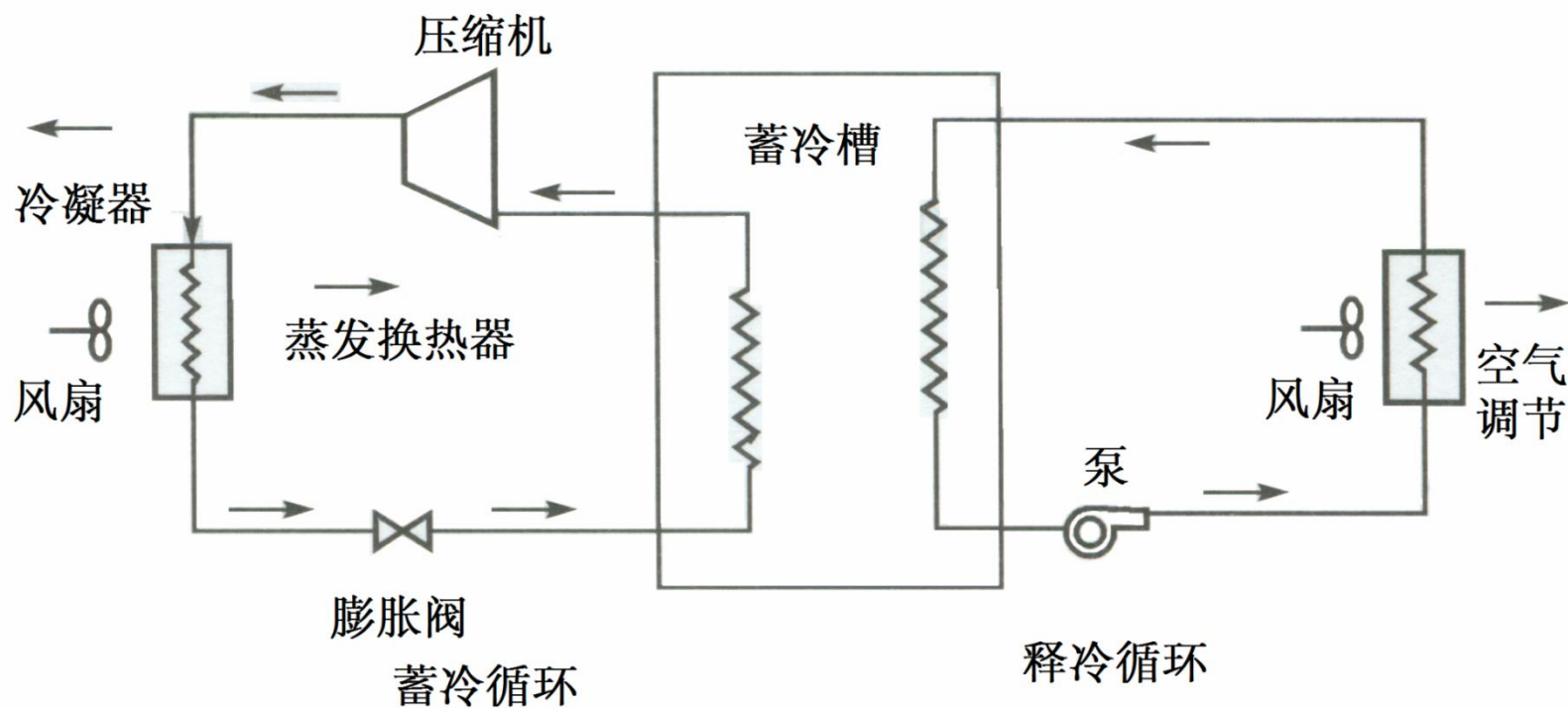
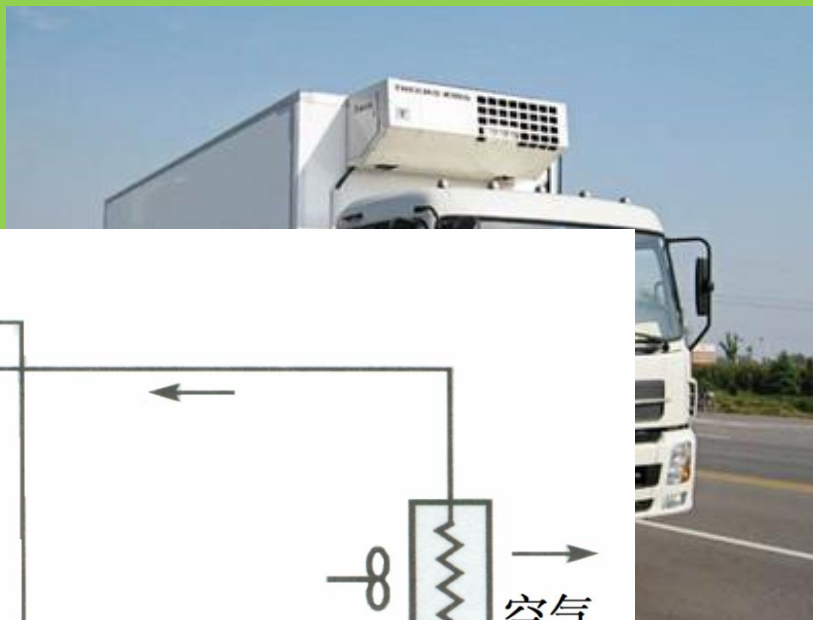


图 3-11 冰蓄冷系统



## 3.5 第二制冷剂



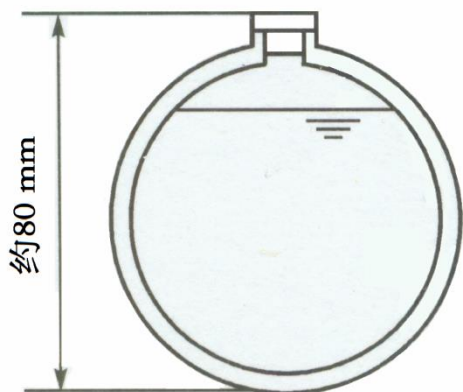
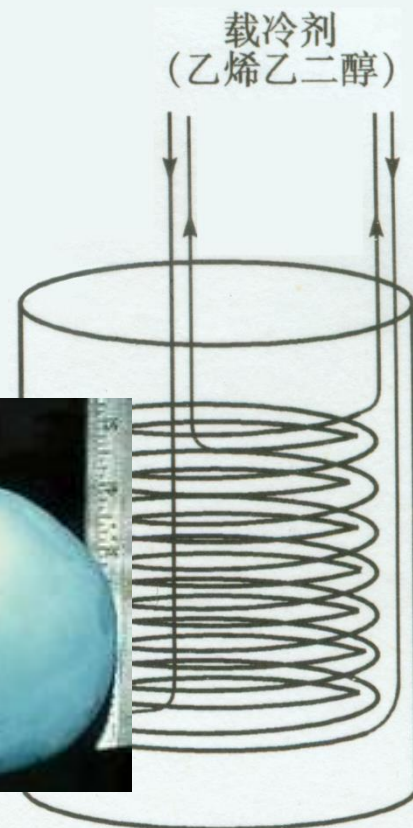
### 3.5.2 蓄冷剂及蓄冷系统

#### 2) 冰蓄冷系统

按冰槽内冰生成方式（静态、动态制冰）

##### ➤ 静态制冰

- 冰-盘管式 如图3-12
- 冰球-载冷剂式



(a)

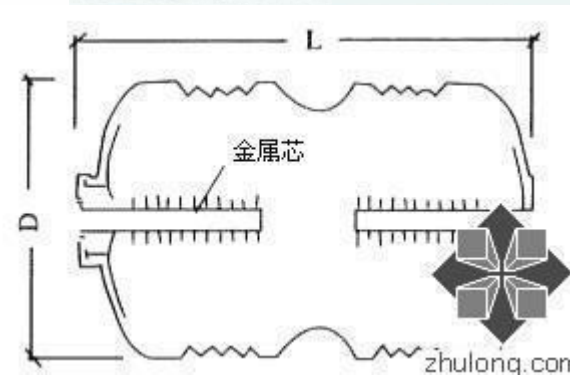
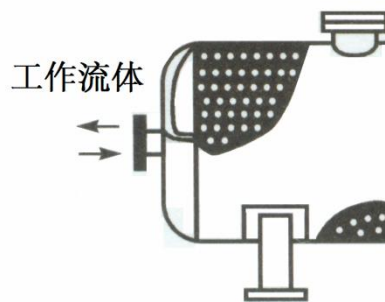


图 3-13 冰球-载冷剂式制冰

(a) 冰球； (b) 冰球蓄冷器



## 3.5 第二制冷剂

### 3.5.2 蓄冷剂及蓄冷系统

#### 2) 冰蓄冷系统

##### ➤ 动态制冰

静态制冰时，制冰与融冰发生在同一处，若制冰与融冰处分离，即为动态制冰

例如：在一处生成的冰落入冰槽后输送到蓄冷槽外融化



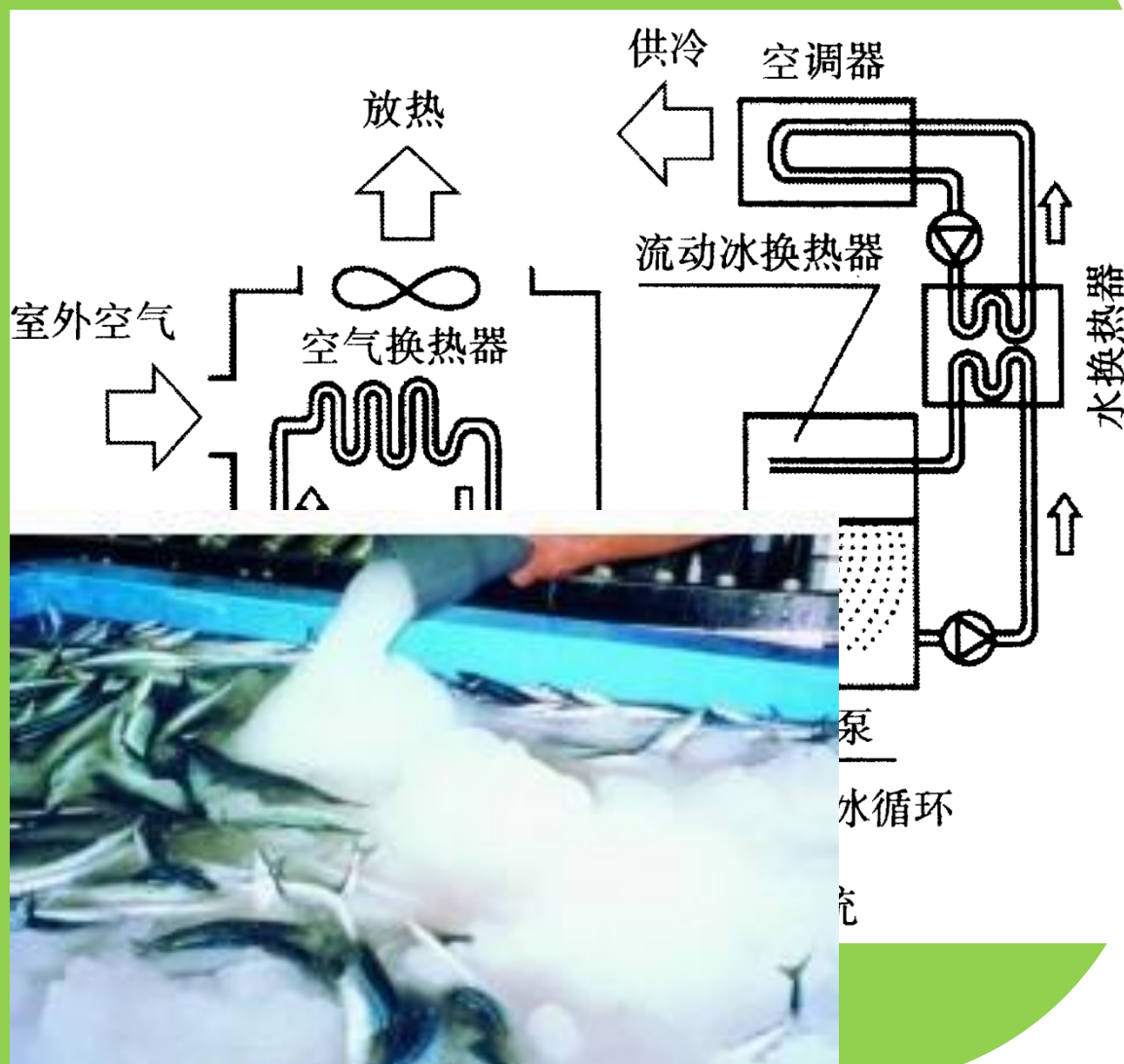
## 3.5 第二制冷剂

### 3.5.2 蓄冷剂及蓄冷系统

#### 2) 冰蓄冷系统

##### ➤ 流态冰优点:

- 可蓄冷又可载冷, 单位载冷能力大
- 输送管道尺寸小
- 冷却器进出口温差小, 温度均匀
- 相变换热, 表面传热系数大





## 3.6 润滑油



### 3.6.1 润滑油在制冷装置中的作用

#### ➤ 润滑作用

在运动部件的摩擦面形成油膜，减少零件磨损，延长压缩机寿命。

#### ➤ 冷却作用 带走摩擦热

#### ➤ 密封作用

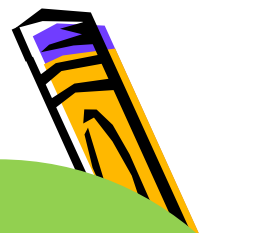
在密封件的摩擦面间隙充满润滑油，防止制冷剂泄漏

#### ➤ 清洗作用 带走机械杂质和油污

#### ➤ 防锈作用 带走机械杂质和油污 动力传递作用

螺杆压缩机中滑阀式能量调节机构，靠润滑油推动活塞左右移

## 3.6 润滑油



### 3.6.2 制冷系统对润滑油的要求

- 润滑油的粘度
  - 粘度大，则承载力强，密封性好，但流动阻力较大；
  - 压缩机工作在制冷系统高低温衔接处，因此要求润滑油粘度的温度变化系数小。
  - 汽车空调润滑油粘度较高，电冰箱等固定式系统润滑油粘度较低；
  - 高粘度润滑油可能在毛细管内形成“蜡堵”或油“弹”现象，影响毛细管的正常工作；
- 与制冷剂的互溶性
  - 互溶性好，在换热器传热管内表面不易形成油膜，对换热有利，否则会造成蒸发温度降低(蒸发压力不变时)，制冷效果下降；
  - 但互溶使油变稀，降低油的粘度，导致压缩机内油膜过薄，影响压缩机润滑。

## 3.6 润滑油



### 3.6.2 制冷系统对润滑油的要求

#### ➤ 热化学稳定性

- 制冷系统中，制冷剂、油、金属共存；
- 高温会使润滑油发生化学反应，导致油分解、劣化，生成沉积物和焦炭；分解后产生的酸会腐蚀电气绝缘材料。

#### ➤ 吸水性

- 润滑油具有水分时，水在毛细管中形成冰晶，造成“冰堵”现象；
- 采用亲水性润滑油必须安装干燥过滤器。

## 3.6 润滑油



### 3.6.3 润滑油对制冷系统的影响

#### 1) 润滑油对蒸发器的影响

- 降低蒸发器传热性能，导致蒸发温度下降；
- 含油较多时，随着蒸发的进行，液相中的含油量逐步增加，会在换热器内表面形成油膜，降低换热系数，使蒸发温度下降；
- 蒸发器出口处润滑油中溶有部分未蒸发的制冷剂，这部分潜热无法被充分利用，从而导致制冷量减小；

#### 2) 润滑油对冷凝器的影响

- 总体而言，润滑油的存在会削弱冷凝换热，使冷凝器传热温差增大，冷凝压力升高。
- 由于润滑油溶于制冷剂，会导致制冷剂粘度增大，从而使压降增大；

## 3.6 润滑油



### 3.6.3 润滑油对制冷系统的影响

#### 3) 润滑油对压缩机的影响

- 含油量超过4%时，气阀处流动阻力增加，实际吸气压力降低，使实际吸气比容增加；
- 压缩机功耗随含油量的增加而增加，而排气温度正好相反，随着含油量的增加而降低；
- 此外压缩机排气管道中的润滑油内会溶解一定量制冷剂，使压缩机的实际排气量减少；

#### 4) 润滑油对管路的影响

- 总体对于质量温度较高的普通空调和冷冻系统，常用的可互溶润滑油，润滑油与制冷剂一起进入循环，直到它通过进气口再次回到压缩机。
- 在低温系统，采用不能互溶的润滑油和制冷剂，通过在压缩机排气口处设一个油分离器来解决。

## 3.6 润滑油



### 结论

- 对于氟利昂制冷系统，当含油量较大时，压缩机功耗增加，实际排气量减少，排气温度降低；蒸发冷凝换热系数降低，沿程摩擦压降增大，制冷量减小；
- 换热器中润滑油可能出现“池积”，毛细管中“蜡堵”、“冰堵”，导致压缩机中缺油。因此需要合理设计系统和各部件，控制系统的含油量，使循环中的制冷剂能够顺利返回压缩机，避免压缩机缺油。

本章完