

新型制冷剂的研究与发展

(北京建筑工程学院, 徐 丽 丽)

(联系地址)

摘 要:从中国目前面临的能源和环境问题方面出发阐述了当前使用的制冷剂的类型以及其对外界环境产生的影响, 列举并简单分析了一些新型的替代制冷剂的优缺点, 并介绍了国内外针对制冷剂研究的热点方向即添加纳米材料制冷剂的新技术。指出冷制冷剂的发展趋势是与环境保护和地球生态环境的可持续发展密切相关的, 新型制冷剂的研究也是满足环境可持续发展的要求。

关键词:制冷剂, 纳米材料, 材料相容性

DEVELOPMENT AND STUDY OF NEW TYPE OF REFRIGERATING MEDIUM

(Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Lili Xu)
(No.1 Zhanlanguan Rd., Xicheng District, Beijing 100044, P.R.China)

Abstract: Based on the energy and the environment of our country, this paper discusses the types of refrigeration medium used at present and the impacts to the surroundings, and lists the merits and defects of some new refrigeration medium substituted for the conventional ones. The new technique of refrigeration medium addition with nanophase materials, which is studied further all over the world, is also introduced in this paper. The trend of development of the refrigeration medium is intimately correlated with the environment protected and the sustainable development of the ecology, and the new type of refrigeration medium is to satisfy the needs.

Keywords: refrigeration medium, nanophase materials, the consistency of materials

能源危机和环境保护是全球性的问题, 在中国尤为突出, 而住宅与公共建筑的采暖、空调、照明和家用电器等设施消耗了全球约1/3 的能源, 其中供暖、空调和热水的能源消耗又约占其总消耗的60%以上。所以, 研究高效可靠的制冷空调热泵设备是制冷行业永恒的主题。目前制冷空调行业中使用的制冷剂多为CFC(氯氟烃的统称)和HCFC(含氢氯氟烃)。这些物

质由于对臭氧层具有破坏作用并产生温室效应, 因此其替代研究及新型制冷剂的研究已成为热点课题^[1]。

1 当前的制冷剂与制冷剂的替代

1.1 当前的制冷剂及其存在的问题

由于行业发展的惯性, 目前使用较多的制冷剂是CFCs 和HCFCs, 其次是HFCs(对于CFCs 发达国家已于1996年1月1日起禁止生产和使用, 但一些发展中

国家仍然在使用)。而HCFCs与CFCs同样能够破坏臭氧,两者只不过是所含的氯原子多少不同而已。同时CFCs, HCFCs和新一代HFCs制冷剂都被认为是温室气体,它们对全球气候变暖影响的大小,取决于它们吸收红外能量的能力和它们在大气中延续的时间,可用GWP(全球变暖潜值)来度量它们对全球变暖作用的大小,其大小是相对于CO₂的温室效应而言的,规定CO₂的GWP =1。物质对于臭氧层破坏能力的大小是以ODP(大气臭氧层损耗潜能值)来衡量的,以CFC11为基准,规定CFC11的ODP =1。

按现在的一些发展趋势,科学家预测有可能出现的影响和危害有^[2]:海平面上升;影响农业和自然生态系统;加剧洪涝、干旱及其他气象灾害;影响人类健康。

1.2 制冷剂的替代

新型的替代制冷剂主要包括人工合成型和天然型两大类,有单一工质和混合工质两个方面,混合工质又可分为共沸混合物、近共沸混合物和非共沸混合物三种。

目前合成制冷剂主要有以下几种:

1)R134a。R134a的ODP =0, GWP = 420, 不可燃,无毒,无味,使用安全,其热物性质与R12十分接近,可用来替代R12,用于汽车空调和家用冰箱等领域。但使用R134a会使能耗增大,且与CFC212用的润滑油不相溶,与材料的兼容性方面也不同CFC212。另外,它还是一种温室效应气体,所以仍然存在一定的缺陷。

2)R152a。从物化性方面看HFC2152a也与CFC212接近,用R152a替代R12后能耗可降低3%~7%,但在空气中的含量达4.8%~16.8%时具有可燃性,因此推广使用收到一定的限制。而它可与其他物质混合,组成非共沸混合物来替代CFC212。

3)R410A。其是近共沸混合制冷剂,是由质量分数为50%R32和50%R125组成。ODP = 0, 主要用来替代R22,单位容积制冷量较大,传热性能及流动性能较好,但同温度下压力值比R22高约60%。

4)R407C。其是非共沸混合制冷剂,是由质量分数为23%的R32,25%的R125和51%的R134a组成,ODP = 0,单位容积制冷量大,但传热性能较差。

4)碳氢化合物。目前,作为制冷剂应用的碳氢化合物主要是丙烷(R290)、丁烷(R600)和异丁烷(R600a)等,其中R600a已在欧洲和一些发展中国家广泛用于冰箱中,并且符合《京都议定书》的要求,ODP = 0,

GWP =15,环保性能好,成本低,运行压力低,噪声小,但其易燃,易爆。此外R290和R600a组成的混合制冷剂也有一定的发展使用。

5)氨(R717)。它已被使用达120年之久而至今仍在使用。其ODP = 0, GWP = 0,具有优良的热力性质,价格低廉且容易检漏。不过氨有毒性而且可燃,应当引起注意,不过一百多年的使用记录表明,氨的事故率是很低的,今后必须找到更好的安全办法,如减少充灌量,采用螺杆式压缩机,引入板式换热器等等。然而,其油溶性、与某些材料不溶性、高的排气温度等问题也需合理解决。看来,NH₃会有更大的市场份额。

6)二氧化碳(R744)。CO₂是自然界天然存在的物质,ODP =0, GWP =1。来源广泛、成本低廉,CO₂安全无毒,不可燃,适应各种润滑油常用机械部件材料,即便在高温下也不分解产生有害气体。CO₂的蒸发潜热较大,单位容积制冷量相当高,故压缩机及部件尺寸较小;绝热指数较高K =1.30,压缩机压比约为2.5~3.0,比其他制冷系统低,容积效率相对较大,接近于最佳经济水平,有很大的发展潜力。

当然除了以上提到的制冷剂外还有很多新型的替代产品,如清华大学研制的清华三号,清华四号等混合制冷剂也取得了不错的效果^[3]。

2 添加纳米材料的新型制冷剂

纳米科技与材料应用于制冷领域的最新进展主要有:

1)纳米粒子能够显著地增大液体的导热系数(如果在水中添加5vol%的铜纳米粒子,可以使导热系数增加1.5倍)。

2)将纳米微粒添加到制冷系统中运行发现:(1)添加了纳米颗粒的制冷系统蒸发器出口温度降低的速度要明显快于不含纳米介质的制冷系统,且系统达到稳态时的温度要略低;(2)制冷系统吸气压力和排气压力略有降低,吸排气压力的降幅都接近5%。由于吸排气压力各自降低的比例接近,所以采用纳米介质的制冷系统压缩机的吸排气压差要小于不含纳米介质的制冷系统,从而降低了压缩机的功耗;(3)添加纳米介质后,可以改善矿物油与氢氟烃制冷剂的互溶性。

3)用纳米粒子对空调器换热器外表面做渗透处理,可催化分解空气中的苯、甲醛等有害物质,而且

分解率接近100%，从而起到杀菌消毒的效果。

由于晶粒极细，处于晶界和晶粒内缺陷中心的原子及其本身具有的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等使纳米材料在润滑与摩擦学方面具有特殊的降摩减摩和高复合能力。纳米物质在摩擦表面以纳米颗粒或纳米膜的形式存在，具有良好的润滑性能和减摩性能，在润滑中添加纳米材料制成的润滑剂可以显著地提高润滑性能和承载性能，提高产品的质量，特别适合用于苛刻条件的润滑场合^[5-6]。

利用纳米粒子添加剂改善物质性质或利用纳米材料的特殊性质，从而达到优良的品质是近年来国内外的研究热点，已经在用于微电子表面的非金属纳米薄膜、用于增大流体导热系数的纳米流体、硅质纳米多孔绝热材料、纳米光催化技术用于室内空气净化、医学中的用纳米粒子运输药物、摩擦学中用纳米材料润滑等很多领域得到实际应用。有关研究人员^[2-4]已经开展了纳米粒子添加剂在制冷系统中应用的初步研究，研究表明特定介质的纳米粒子能够有效地改善HFC制冷剂与矿物基冷冻油的相容性，制冷系统的效率得到了一定提高，压缩机回油率性能良好。可以认为，利用纳米粒子添加剂改善制冷剂和冷冻油的热力学性质、传热特性、流动特性，从而达到优化参数、强化传热、改善油溶性、提高压缩机耐磨性、减少噪音等效果，将是提高制冷空调热泵设备的效率和可靠性的重要创新手段之一^[5, 6]。

3 制冷剂的发展趋势

总的来说制冷剂的发展趋势应该满足生态环境可持续发展的要求，并且推动其进一步发展。根据可持续发展中经济发展与保护资源、保护生态环境的协调一致的核心要求，制冷剂的发展方向有两个：环保与节能。使用绿色环保的制冷剂已经是大势所趋，绿色环保制冷剂可以是合成的，也可以是天然的；随着人们生活水平的提高，制冷空调等设备越来越普及，同时其消耗的大量的能源也越来越引起人们的注意。因此，除了改进制冷技术外还可从制冷剂上下手，通过研制新型节能制冷剂降低制冷空调设备的能耗也是一个发展方向。

综上所述，制冷剂的发展是与环境保护和地球生态环境的可持续发展密切相关的，制冷剂的替代研究体现了环境的可持续发展的要求^[1-3]。

4 结语

从制冷剂的替代过程以及其替代研究与环境的关系中可以看到，在整个制冷剂的替代研究中环境的可持续发展思想起了很重要的作用，应该说是环境的可持续发展的要求推动了制冷剂替代研究的发展，并且为其发展指明了方向，同时制冷剂的替代又进一步促进了环境的可持续发展。

参考文献

- [1] 朱明善. 21世纪制冷空调行业绿色环保制冷剂的趋势与展望[J]. 暖通空调, 2000, 30(2):
- [2] 韩宝琦, 李树林. 制冷空调原理及应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [3] 马一太, 魏东, 王景刚. 国际自然工质研究现状与发展趋势[J]. 暖通空调, 2003, 33 (1):
- [4] 张凯. 对环境保护几个问题的认识[J]. 山东环境, 003(2):124.
- [5] Wang Ruixiang, et al. A Refrigerating System Using HFC134a and Mineral Lubricant Appended with N - TiO₂ (R) as Working Fluids[C] PPP Proceedings of the 4th International Symposium on HAVC, Beijing, 2003: 888 - 892
- [6] Wang Ruixiang, et al. An Investigation on Refrigerating System Using HFC134a and Mineral Lubricant Mixed with Nano-particles TiO₂ (a) as Working Fluids[C] Proceedings of the 4th International Conference on Compressor and Refrigeration, Beijing, 2003, 313 - 319