

制冷剂应用知识手册

编者注：本手册的主要资料来源摘译自美佳（MCQUAY）空调公司的《制冷剂应用手册》（AG 31-007），参考了部分教科书和相关报纸的报道，并摘编了中国CFC制冷剂淘汰纲要内容。

目 录

1. 介绍.....	4
2. 什么是制冷剂.....	4
2.1. 制冷剂发展历史.....	4
3. 常用制冷剂.....	5
3.1. 水, R-718.....	5
3.1.1. 氨, R-717.....	5
3.1.2. 二氧化碳, R-744.....	5
3.1.3. 烃类物质.....	5
3.1.4. 氯氟碳族 (CFC族).....	6
3.1.5. 氢氯氟碳族 (HCFC族).....	6
3.1.6. 氢氟碳族(HFC族).....	6
4. 何谓好制冷剂?.....	7
4.1. 概述.....	7
4.2. 蒸气压缩制冷循环.....	7
4.3. 制冷剂性质.....	9
4.3.1. 毒性.....	9
4.3.2. 可燃性.....	11
4.3.3. 效率.....	11
4.3.4. 换热性质.....	12
4.3.5. 臭氧消耗潜值(ODP).....	12
4.3.6. 全球变暖潜值(GWP).....	13
4.3.7. 材料相容性.....	13
4.3.8. 冷冻油.....	14
4.3.9. 临界点.....	14
4.3.10. 温度滑差.....	15
4.3.11. 音速.....	17
4.3.12. 物理性质.....	17
5. 制冷剂化学性质.....	17
5.1. 概述.....	17
5.2. 无机化合物.....	18
5.3. 氟碳族.....	18
5.4. 混合物.....	18
5.5. 共沸制冷剂.....	18
5.6. 非共沸制冷剂.....	18
5.7. 烃类物质.....	19
5.8. 元素的不同化学性质.....	19
6. 制冷剂和制冷系统.....	19
6.1. 压缩机.....	19
6.2. 换热器.....	20
6.3. 管路和压力损失.....	21
7. 同温层臭氧消耗.....	21
7.1. 臭氧消耗的化学过程.....	21
7.2. 为何是在南极出现空洞?.....	22

7.3.	臭氧消耗展望	22
8.	蒙特利尔议定书	23
8.1.	背景	23
8.2.	淘汰时限	23
8.3.	美国对CFC族的淘汰方案	23
8.4.	蒙特利尔议定书对HCFC族的淘汰要求	23
8.5.	美国的HCFC族淘汰方案	24
8.5.1.	如果达到限量美国要作什么？	25
8.5.2.	美国规定的HCFC族配给体制	25
8.6.	加拿大的CFC淘汰方案	27
8.7.	加拿大的 HCFC族淘汰方案	28
8.8.	欧洲的淘汰方案	29
8.9.	中国的淘汰方案	30
8.10.	蒙特利尔议定书和美国对HFC族的态度	30
9.	制冷剂对气候改变的影响	30
9.1.	二氧化碳等温室气体	31
9.1.1.	二氧化碳水平的变化	31
9.2.	制冷剂的直接与非直接影响	32
9.3.	TEWI	32
9.3.1.	制冷剂排放	32
9.3.2.	能量消耗	33
10.	京都议定书	33
10.1.	背景	33
10.2.	京都议定书要求	33
10.3.	目标气体	34
10.4.	二氧化碳接收器	34
10.5.	二氧化碳排放贸易	34
10.6.	清洁发展机制	34
10.7.	发展中国家	34
10.8.	蒙特利尔议定书和京都议定书的关系	35
11.	制冷剂展望	35
11.1.	水 (R-718)	35
11.2.	氨(R-717)	35
11.3.	二氧化碳(R-744)	35
11.4.	丙烷 (R-290) 和异丁烷 (R-600a)	36
11.5.	R-134a	36
11.6.	R-22 的替代	36
11.7.	R-407C	37
11.8.	R-410A	37
11.9.	R-123 的替代	37
12.	结论	38
13.	专题文章	39

1. 介绍

CFC 制冷剂曾经被认为对人类和这个行星是安全的，但在 1980 年代中期人们发现，正在严重地破坏地球的生态。在设计建筑物时，制冷剂从曾经很少被讨论，突然变成了设计师的主要考虑事项。

当 HVAC 设备制造商以制冷剂作为重要的市场卖点时，多是公说公有理婆说婆有理。这使得设备采购决策者经常无所适从。

虽然 CFC 问题已经非常清楚了，但还有许多问题需要说明。本手册希望能提供详尽的制冷剂相关知识，以对制冷剂如何影响我们的产品及个人的生活加强理解。

2. 什么是制冷剂

在上个千年结束的时候，曾排出了名目繁多的十大排行榜，包括一个二十世纪最伟大发明的排行榜。与太空飞行和计算机的发明并列，制冷也进入了这个十大排行榜，因为如果没有制冷，食物保存将不可能。另外，也不可能有多层建筑或现代保健设施。

韦氏词典把制冷剂定义成“在制冷循环中使用的或像冰用于直接冷却的一种物质”。HVAC 工业的业外人士可能会把制冷剂描述成空调器中使用的某种流体。HVAC 工业的许多业内人士将马上想到 CFC 族物质（氯氟碳）。

以上这些定义都是对的，但制冷剂比那些物质更广泛。水是制冷剂，在吸收式制冷机中使用。二氧化碳(CO₂)和氨(NH₃)作为“天然”制冷剂而为人所知。易燃物质如丙烷和异丁烷也被作为制冷剂使用。对于卤代烃物质如CFC, HCFC 和 HFC族物质，更是受到广泛欢迎的制冷剂。ASHRAE标准 34《制冷剂命名和安全分类》列出了 100 多种制冷剂，尽管其中许多并不在常规商业HVAC中使用。

制冷剂是化学物质。一些物质，被认为是制冷剂（如 R-141b），实际上却广泛应用于诸如发泡剂场合，其实很少用于冷却场合。

2.1. 制冷剂发展历史

十九世纪中叶出现了机械制冷。雅各布·帕金斯（Jacob Perkins）在 1834 年建造了首台实用机器。它用乙醚作制冷剂，是一种蒸气压缩系统。二氧化碳(CO₂)和氨(NH₃)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(R-764)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。

二十世纪初，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 R-12。CFC 族（氯氟碳）不可燃、无毒（和二氧化硫相比时）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。几种制冷剂在空调中变得很普遍，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。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，这些制冷剂占到整个有机氟工业产量的 98%。

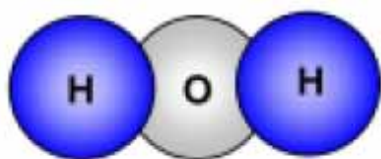
到 1970 年代中期，对臭氧层变薄的关注浮出水面，CFC 族物质可能要承担部分责任。这导致了 1987 年蒙特利尔议定书的通过，议定书要求淘汰 CFC 和 HCFC 族。新的解决方案是开发 HFC 族，来担当制冷剂的主要角色。HCFC 族作为过渡方案继续使用并将逐渐淘汰。

在 1990 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，但因为空调和制冷耗能巨大（美国建筑物耗能约占总能耗的 1/3），且许多制冷剂本身就是温室气体，制冷剂又被列入了讨论范围。虽然 ASHRAE 标准 34 把许多物质分类为制冷剂，但只有少部分用于商业空调。下面是现在仍在使用或过去曾用过的常用制冷剂的一个快速浏览。表 1 提供了常用制冷剂的技术数据。

3. 常用制冷剂

3.1. 水, R-718

多数制冷过程是吸收循环或蒸汽压缩循环。商业吸收循环一般用水作为制冷剂，溴化锂为吸收剂。

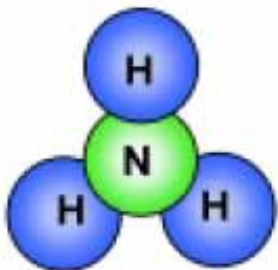


水无毒、不可燃、来源丰富。是一种天然制冷剂。吸收式制冷机即使是双效制冷机，其挑战是 COP（性能系数）只比 1 稍大（离心式制冷机的 COP 大于 5）。从寿命周期的观点来看，吸收式制冷机需要一个彻底的调查，以确定其解决方案在经济上是否可行。从环保观点来看，用水作为制冷剂是好的。吸收式制冷机的低 COP 值可能表明比离心制冷机需要消耗更多的化石燃料。但是不一定，因吸收式制冷机直接使用化石燃料，而电制冷机使用电能。选择用哪种制冷机实际上取决于电能是如何产生的。

吸收式制冷机直接使用化石燃料，而电制冷机使用电能。选择用哪种制冷机实际上取决于电能是如何产生的。

3.1.1. 氨, R-717

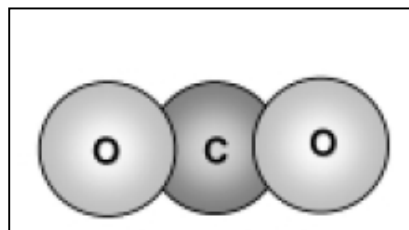
氨(NH₃)被认为是一种效率最高的天然制冷剂。它是一种今天仍在使用的“原始”制冷剂。多用于正位移压缩机的蒸汽压缩过程。ASHRAE标准 34 将其分类为B2 制冷剂（毒性高低可燃）。ASHRAE标准 15 要求对氨制冷站有特殊的安全考虑。尽管在商业空调也使用很多，但氨在工业制冷上的应用更广泛些。



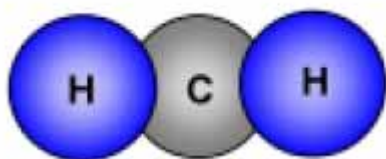
世纪末 20 世纪初停止使用，现在正在研究重新对它的使用。用于蒸汽压缩循环正位移压缩机。在 32 时CO₂的冷凝压力超过 6MPa，这是一个挑战。而且，CO₂的临界点很低，能效差。尽管如此，仍可能有一些应用，如复叠制冷，CO₂将是有益的。

3.1.2. 二氧化碳, R-744

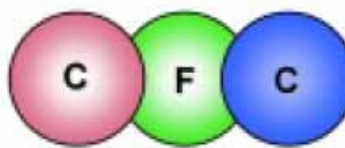
二氧化碳(CO₂)是一种天然制冷剂。它在 19



3.1.3. 烃类物质



丙烷(R-290)和异丁烷(R-600a),以及其他氢碳物质,能够在蒸汽压缩过程中作为制冷剂使用。在北欧,大约有 35%的制冷机使用氢碳物质。它们毒性低



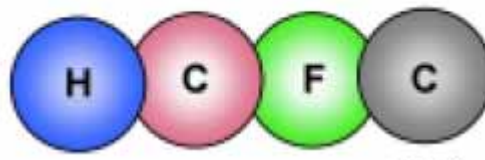
且能效高，但容易燃烧。后者严重限制了它们在北美的使用，因受现今安全规范的制约。

3.1.4. 氯氟碳族 (CFC 族)

氯氟碳族(CFC 族)有许多物质,但在空调中最常用的是 R-11、R12、R-113 和 R-114. CFC 族到 20 世纪中叶时已经普遍使用。发达国家在 1995 应蒙特利尔议定书的要求停止了 CFC 族的生产。在发展中国家它们仍被生产和使用(按时间表将很快淘汰)。它们用于蒸气压缩过程的所有型式的压缩机中。常用 CFC 族物质都稳定、安全(从制冷剂标准的角度看)、不可燃且能效高。不幸的是,它们破坏臭氧层。

3.1.5. 氢氯氟碳族 (HCFC 族)

氢氯氟碳族(HCFC 族)几乎和 CFC 族同时出现。HCFC-22 是世界上使用最广泛的制冷剂。HCFC-123 是 CFC-11 的过渡替代制冷剂。它们用于蒸气压缩过程的所有型式的压缩机中。HCFC-22 能效高,被分类成 A1 (低毒不燃)。HCFC123 能效高,被分类成 B1 (高毒不燃)。和 CFC 族一样,这些制冷剂按蒙特利尔议定书的要求将逐步淘汰。在发达国家已被限量生产且很快将减产。发展中国家也有一个淘汰时间表,但淘汰时限延长。



3.1.6. 氢氟碳族(HFC 族)

氢氟碳族(HFC 族)是相对较新的制冷剂,因 CFC 族的淘汰将日益受到关注。HFC 族制冷剂无臭氧消耗潜值(ODP=0)。HFC-134a 是 CFC-12 和 R-500 的替代制冷剂。它们用于蒸气压缩过程的所有型式的压缩机中。常用 HFC 族制冷剂能效高被分类成 A1 (低毒不燃),但对全球变暖有影响。

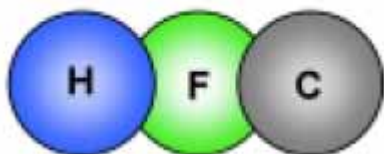


表 1 - 制冷剂性质
常用性质

制冷剂	化学名称	化学式	分子量	安全分组	大气寿命(年)	ODP	GWP
11	三氯一氟甲烷	CCl ₃ F	137.4	A1	50	1	3800
12	二氯二氟甲烷	CCl ₂ F ₂	120.9	A1	102	1	8100
22	一氯二氟甲烷	CHClF ₂	86.5	A1	12.1	.055	1500
32	二氟甲烷	CH ₂ F ₂	52	A2	5.6	0	650
123	二氯三氟乙烷	CHCl ₂ CF ₃	153	B1	1.4	.02	90
125	五氟乙烷	CHF ₂ CF ₃	120	A1	32.6	0	2800
134a	1,1,1,2-四氟乙烷	CF ₃ CH ₂ F	102	A1	14.6	0	1300
245fa	1,1,2,2,3-五氟丙烷	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	134.05	B1	8.8	0	820
290	丙烷	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	A3	<1	0	~0
404a	R-125/143a/134a (44/52/4)			A1			3260
407C	R-32/125/134a(23/25/52)			A1		0	1530
410A	R-32/125 (50/50)			A1		0	1730
500	R-12/152a (73.8/26.2)			A1		.74	6010
507a	R-125/143a (50/50)			A1			
600	丁烷	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58.1	A3	<1	0	~0
717	氨	NH ₃	17	B2	N/A	0	0
718	水	H ₂ O	18	A1	N/A	0	<1
744	二氧化碳	CO ₂	44	A1	N/A	0	1

具体物理性质

制冷剂	标准沸点 (F)	音速 (ft/s) @ 40° F	临界点		泡点 (° F) @ psi	露点 (° F) @ psi	温度 滑差 (° F)	粘度 Lbm/ft*h @ 40° F 液体	比热 at Btu/ib. ° R @ 40° F 液体	导热系数 Btu/h*ft* ° F @ 40° F 液体
			温 度 ()	压 力 (MPA)						
11	23.7	443	198	4.41				1.304	.2059	.0548
12	-21.55	448	233.55	599.89				.574	.2253	.0429
22	-41.46	535	205.06	723.74				.503	.2825	.0537
32	-60.97	688	172.59	838.61				.361	.3106	.0872
123	82.08	414	362.63	531.1				1.292	.2379	.0476
125	-54.64	409	150.83	526.34				.457	.3044	.0397
134a	-14.93	482	213.91	588.75				.620	.2194	.0521
245fa	58.82	436.2	309.2	527.1				1.296	.3121	.0506
290	-43.75	723	206.06	616.07				.291	.6077	.0600
404a	-51.66b	473	162.5	548.18	38.8 @ 100	39.8 @ 100	1.0	.405	.3349	.0438
407C	-46.82b	519	186.9	672.2	37.0 @ 90	47.8 @ 90	10.8	.479	.3403	.0582
410A	-60.83b	553	158.4	694.87	42.9 @ 140	43.2 @ 140	0.3	.380	.3652	.0652
500	-28.31	490	222.0	641.9				.557	.2579	.0480
507a	-52.79	457	159.34	538.79				.401	.3331	.0432
600	31.04	659	305.62	550.56				.469	.5588	.0665
717	-27.99	1319	270.05	1643.71				.392	1.1094	.3155
718	211.95	1352	705.1	3200.1				3.738	1.0555	.3293
744	-109f	687	87.76	1069.99				.222	.6460	.0607

4. 何谓好制冷剂？

4.1. 概述

一提到性质，首先就会想到诸如毒性低、不可燃、效率高、价廉。这些性质当然重要，且还是好的广告卖点。但选择一种制冷剂用于制冷和空调，要考虑的性质远不止上述这些。例如，“效率”就可能意味着许多东西，还可能引起误解和混淆。

本章深入研究所谓好制冷剂的各个方面。多数制冷剂用于蒸气压缩循环。对循环的基本了解将有助于领会制冷剂问题的复杂性。

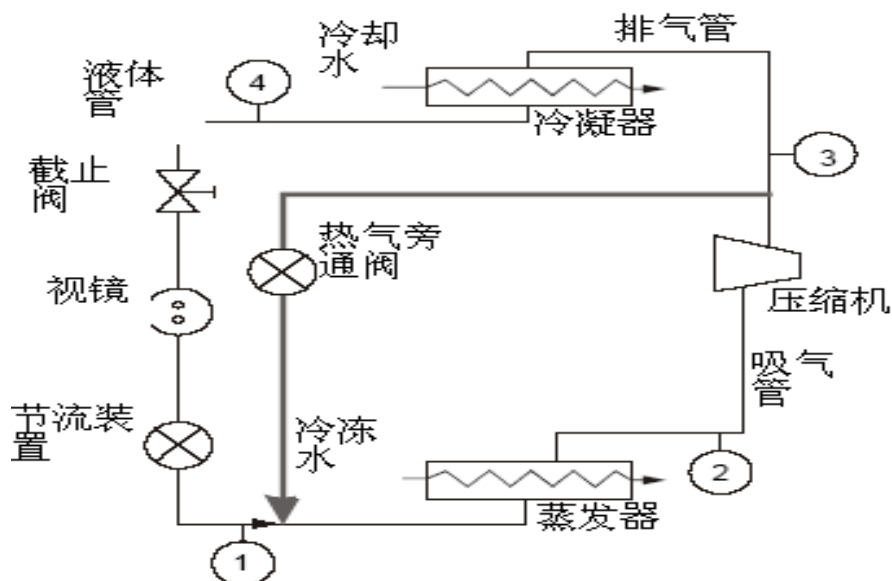
4.2. 蒸气压缩制冷循环

除吸收式制冷机，大多数商用空调系统是基于蒸气压缩循环。循环过程从空气中收集热量（叫空调器），或从水中收集热量（叫制冷机）。并向空气排出热量（风冷），或向水中排出热量（水冷）。甚至可将循环过程作为一个加热器，将热量从冷流体（室外空气）转移到热流体（室内空气），这就是热泵。

以水冷式制冷机举例，制冷机利用蒸气压缩循环使水温下降，并将从冷冻水和压缩机中收集的

热量排到另一个水回路，由冷却塔冷却排入大气。图 1 显示了基本的制冷回路。回路由以下四个主要部件构成：

图 1-基本制冷回路



蒸发器

蒸发器是一个换热器，通过换热过程降低冷冻水的水温，从而取走建筑物的热量。吸收的热量使制冷剂沸腾，从液体变成气体。

压缩机

压缩机装配体由一个主运动部件（一般是电机）和压缩机构成。压缩机的作用是升高制冷剂气体的压力和温度。

冷凝器

和蒸发器一样，冷凝器是一个换热器。那么，它从制冷剂中取走热量，使水温升高，制冷剂从气体冷凝成液体。然后冷却水将热量从冷却塔排入大气。

膨胀装置

制冷剂冷凝成液体后，流过一个降压装置。降压装置可能像孔板一样简单，或如电子膨胀阀一样复杂。

压焓图

压焓（P-H）图是观察制冷循环的另一种方式。它的好处是用图表显示循环过程、制冷效果，以及所需消耗的功。

图 2 是图 1 所示制冷回路的压焓图(P-H)表示，图中示出了每个部件的过程。从点 1 到点 2 是蒸发过程。制冷剂从液体变成气体，压力（和温度）保持不变。在相变时吸收热量（潜热）。制冷效果就是点 2 和点 1 之间的焓差。从点 2 到点 3 的曲线表示压缩过程。压缩功是点 3 和点 2 之间的焓差乘以制冷剂流量。压缩功增加了制冷剂中热值。曲线的垂直部分表示制冷剂压力（和温度）从点 2 升高到点 3。下一个过程发生在冷凝器中。过程的第一段（制冷剂气液分界线的外侧）是过热气体的降温过程。一旦制冷剂达到饱和状态，制冷剂从气体变成液体。和在蒸发器中一样，线为水平表明压力（或温度）不变。最后一个过程是膨胀过程。从点 4 到点 1 的线是垂直的，表明制冷剂流过热力膨胀阀时压力（或温度）是下降的但焓不变。

图 2-制冷循环，P-H 图

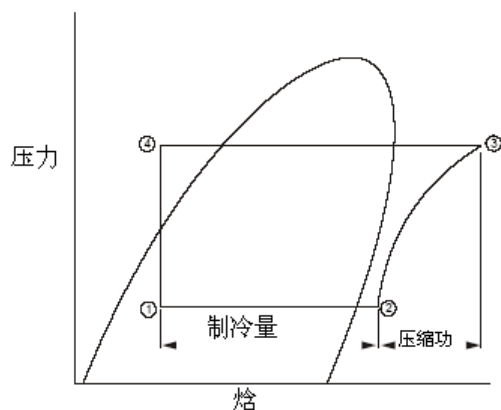
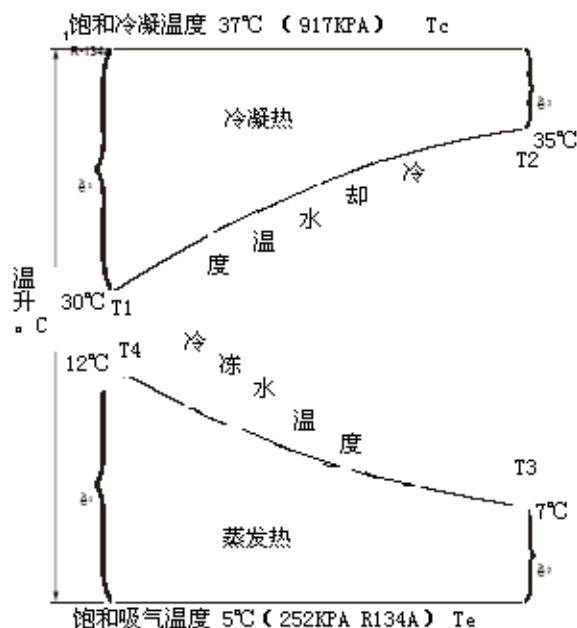


图 3 表示了冷凝器和蒸发器的换热过程。图中示出了标准的水温工况。在冷凝器中，制冷剂温度为恒定的 37 。制冷剂从气体变成液体，放出冷凝潜热。同时，从冷却塔来的 30 水进入冷凝器，温度升高到 35 。

蒸发器中的过程相似。这样，蒸发器中的制冷剂为恒定的 5 。制冷剂从液体变成气体，吸收蒸气潜热。冷冻水以 12 进入蒸发器，下降到 7 。

蒸发器或冷凝器中的压力是给定温度所对应的饱和压力。这可以从制冷剂压力温度表中查出。对于 HFC-134a 而言，37 时的冷凝压力为 917KPA，5 时的蒸发压力为 252KPA。

图 3-换热器性能



4.3. 制冷剂性质

以下是设计制冷系统要考虑的制冷剂几个关键性质。这些性质的好或坏的方面将举例说明。

4.3.1. 毒性

ASHRAE 标准用毒性和可燃性表示制冷剂安全级别的两个关键因素。ASHRAE 标准 34 采用如图 4 所示的矩阵来表示该两个性质的相对级别。

图 4-ASHRAE 标准 34 制冷剂安全分类

	低毒性	高毒性
高可燃性	A3	B3
低可燃性	A2	B2
不可燃性	A1	B1

级 A：在体积浓度小于等于 400ppm 时，按一定的时间长度，确定时间加权平均的极限限制值 (TLV-TWA) 或相当的指标值，制冷剂没有观察到毒性。

级 B：在体积浓度小于 400ppm 时，按一定的时间长度，确定时间加权平均的极限限制值 (TLV-TWA) 或相当的指标值，制冷剂观察到有毒迹象。

级 1：制冷剂的空气中实验时不会燃烧。

级 2：制冷剂在 1 大气压/21 时的最低可燃浓度 (LFL) 大于 0.00625 lb/ft³，且燃烧热 (HOC) 小于 8174 Btu/Lb。

级 3：制冷剂是易燃的。在 1 大气压/21 时的最低可燃浓度 (LFL) 小于 0.00625 lb/ft³，或燃烧热 (HOC) 大于等于 8174 Btu/Lb。

物质的毒性是相对而言的。几乎任何东西在一定剂量时都是有毒的。与其说某东西对你有毒不如说是在某种浓度下对身体有害。

接着讨论物质在大气环境中的易分解性（稳定性的反义词）。用毒性这个词来说，越容易分解的物质毒性越大。不希望稳定物质进入人体然后在体内分解而引起伤害。在大气中的稳定性（仅是一个环境问题）并不能说明什么问题。

ASHRAE 标准 34 将制冷剂毒性分成 A 级和 B 级。图 4 中包含 A 级和 B 级的定义。

4.3.1.1. 剧毒性

剧毒性指的是短期暴露于高浓度物质中时有伤害。例如，在机房中当制冷回路破裂时大量制冷剂排放到空间中，其立即引起的危害就属于剧毒性。

4.3.1.2. 慢毒性

慢毒性指的是长期重复暴露于一种物质中时有伤害。例如，一辈子和制冷设备打交道，经历的就是这种形式的暴露。服务人员可能天天都和制冷剂接触，其影响往往是长时间累积的结果。对于一种物质而言，剧毒性的浓度总是比慢毒性的浓度更高些。因此，大部分物质的安全级别根据（保守的）慢毒性浓度确定，尽管总的目标是减少剧毒性和慢毒性的风险。

4.3.1.3. 最高允许浓度(TLV)

TLV 是一种物质在空气中浓度值，在该浓度条件下，所有工作人员都可能日复一日置身其中，但确信对身体健康几乎没有不利影响。简而言之，是不会产生慢毒性的最高允许浓度。这些限制值根据产业经验和实验测试确定。不同个体对不同物质的耐受性都不一样，有些人在低于 TLV 值时就可能觉得很不舒服。个体的身体状况可能在接触时反应剧烈。吸烟也可能加重个体的反应。

由于遗传因素、年龄、个人习惯（吸烟、好酒或接触毒品）、药物治疗或原先的接触经历，个人也可能对有些物质有特别的耐受度。对这种情况，TLV 值可能不能提供明确的指示，而应咨询专业内科医生，看是否需要任何附加的防护。

4.3.1.4. PAFT

PAFT 即氟碳替代物毒性实验。由制冷剂制造商联合发起，对氟碳基物质进行加速实验。这些实验包括 100 多个实验，耗时 6 年，费用超过 500 万美元。

PAFT 实验涵盖剧毒性、慢毒性、致癌性、遗传毒性（对遗传物质的影响）、致畸性（对生殖系统和出生缺陷的影响）、环境毒性（对环境有机活体的影响）及其它。

通过 PAFT 研究，将有助于确定最近进入市场的许多制冷剂的安全分级和毒性级别，包括 R123、R-134a、R-141b、R-124、R-125 和 R-32。其中 R-32、R-125 和 R-134a 用于生产 R-410A 和 R407C。

4.3.1.5. 其他安全考虑

许多制冷剂的工作压力较高（房间空调器的平均工作压力超过 1.7MPa），如果在未受控状态下

排放，可能会产生危险。液体制冷剂可能飞溅，特别是溅入眼中，这是另一个要注意的地方。碰到泄漏时，制冷剂的低温可能导致冻伤。制冷剂的燃烧可能也是一个潜在的危险。

安全讨论

看看今天常用的两种制冷剂，氨(R-717)和 R-22。标准 34 把氨列为 B2 级制冷剂，把 R-22 列为 A1 级制冷剂。

氨的毒性比 R-22 高，但是，R-22 在空气环境中是气体、比空气重且无色无味。制冷系统泄漏时会置换位置较低处的空气，不知情人员如果进入，可能导致窒息死亡。而氨的强烈气味，从另一方面讲，却能给人员提供早期警告。

任何制冷剂在正确使用时都是安全的，而任何制冷剂的不正确使用都能造成伤害。

4.3.2. 可燃性

可燃性是评价制冷剂安全水平的另一个关键参数。它是 ASHRAE 标准 34 对制冷剂安全性进行分类的第二个参数。和毒性一样，可燃性并不像乍一看起来那么简单。一般认为氨(R-718)是不可燃的，而丙烷 (R-290)是可燃的。但是，只要条件合适，许多物质都是可燃的。一种物质燃烧所需的条件也是可改变的。纸在常温空气中与明火接触时会燃烧，当温度为 233° C 时即使没有明火，纸也会自燃。

标准 34 将制冷剂分成三个可燃级别：

- 级 1 说明制冷剂在 1 大气压/21 的空气不会有火焰蔓延。
- 级 2 意味着制冷剂在 1 大气压/21 时最低可燃浓度大于 0.00625 lb/ft³ 且燃烧热(HOC)小于 8174 Btu/Lb。
- 级 3 制冷剂是高可燃的。其在 1 大气压/21 时最低可燃浓度小于 0.00625 lb/ft³ 或燃烧热(HOC)大于等于 8174 Btu/Lb⁵。

4.3.2.1. 最低燃烧浓度(LFL)

一种制冷剂的 LFL 是在空气中会燃烧的最小均匀浓度，一般用体积浓度表示，在 1 大气压/25 的环境中进行实验。将体积浓度与 0.0000257*(分子量)相乘可转换成质量浓度 lb/ft³。实际的实验方法在 ANSI/ASTM 标准 E681-85 《化合物燃烧浓度限值》有详细介绍。

4.3.2.2. 燃烧热(HOC)

HOC 是制冷剂在空气中燃烧放出的热量。数值为正表示放热，吸热时为负。

4.3.2.3. 混合物燃烧性

关于混合物的燃烧性比较有趣。首先，ASHRAE 标准 34 要求混合物的每种组分是已进行分级的制冷剂。可能混合制冷剂是 1 级，而一种组分是 2 级物质。例如，R-32 是 R-407C 和 R-410A 中的一种 A2 级制冷剂组份，但 R-407C 和 R-410A 却是 A1 级制冷剂。

制冷剂开发者将测试临界燃烧比，临界燃烧比是混合物不会燃烧时的最大可燃组分含量。只要制冷剂的临界燃烧比足够低，就属于 1 级制冷剂。

湿度、压力和温度会影响制冷剂的燃烧性。燃烧性是在 1 大气压/21 的条件下实验的，在压力和温度较高时制冷剂可能变成是可燃的。

燃烧性讨论

丙烷 (R-290)用作制冷剂，在 2.4m x 2.4m x 2.4m 见方的厨房中，冰箱中的丙烷充注量大约是 226 克。丙烷在大气压下是一种气体，但比空气重。如果泄漏，丙烷气体会扩散到整个空间且在较低位置浓度较高。丙烷的最低燃烧浓度为 2.1% (对应质量浓度为 0.00237 lb/ft³ < 0.00625 lb/ft³)，在本例中要达到燃烧浓度，需要排放 516 克丙烷，即冰箱充注量的两倍多。但是，在靠近地板处浓度较高，如果有火星很可能引起爆炸。

如此说来燃烧性的分界点并不明显，即使是可燃制冷剂丙烷，也不必然就是危险的。

4.3.3. 效率

在制冷剂的所有性质中，效率最让人误解和滥用。对大多数人来说，效率即“为了得到一个固定

的制冷量，我提供了多少能量或者是我花了多少钱？”。

$$\text{COP} = \text{可用制冷效果} / \text{外部能量输入}$$

系统效率越高，获得同样制冷量所需的能量越少。问题是**效率是系统而非制冷剂的性质**！制冷系统的效率由许多因素决定，其中许多和制冷剂无关。这些因素包括电机效率、压缩机效率（全负荷和部分负荷）、换热器设计、材料选择和运行工况等。制冷剂对系统效率当然也会产生多方面的影响，包括流动性（被泵送的容易程度）、换热性质、音速及其他。

效率讨论

效率是一个很难理解的参数。卡诺循环效率是最高的，但却和制冷剂无关。理论循环可比较制冷剂的效率，但在现实世界又无法实现。实际循环的效率却又要考虑传热传质性质及制冷系统设计。

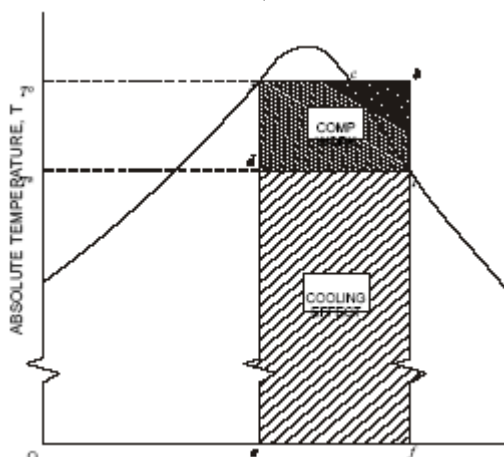
4.3.3.1. 卡诺循环

卡诺循环是一种完全可逆的理论循环。图 5 表示卡诺循环。卡诺循环的效率公式是：

$$\text{COP} = T_r / (T_o - T_r)$$

式中 T_r 是绝对蒸发温度， T_o 是绝对冷凝温度。请注意制冷剂不是公式的一部分。建立制冷剂模型并计算理论性能是可能的，但如果考虑到系统设计和部件效率等的工程实际情况，谈制冷剂的效率就是将苹果和苹果进行比较，没有任何价值。相对于不同的制冷系统设计，制冷剂的最佳效率是各不相同的。任何根据系统设计来分析哪种制冷剂的效率最高的做法，这都是没有意义的。

图 5 - 卡诺循环



4.3.4. 换热性质

制冷的主要目的是将热量从不需要的地方转移到需要的地方（或转移到至少不会有问题的地方）。此过程换热是关键。制冷剂可能因其强的换热性能，而使得理论效率很高。好的换热效果使得换热器的传热温差小，从而使压缩机功耗减小，效率提高。

有许多因素影响换热。有几个因素如管路设计、材料和流量（雷诺数）和制冷系统自身有关。制冷剂有三个关键性质影响系统的总体换热能力。它们是粘度 (μ)、比热 (c_p) 和导热系数 (λ)。这些参数在换热器设计时用于计算普朗特数 ($Pr = \mu \cdot c_p / \lambda$)。制冷剂的选择目标是单位制冷剂能够携带很多热量（比热大）且热量传递容易（导热系数高），也希望容易增加紊流（低粘度）而减小运送流体时的功耗。

换热讨论

市场上一般认为 R-123 是效率最高的制冷剂。这种说法是基于不考虑制冷剂换热性质的理论模型。该模型假定在规定的工况下热量会完全传递。事实上 R-134a 的换热性质比 R-123 更好（参见表 1 - 制冷剂性质，对比粘度和导热系数）。从而使换热器中的传热温差更小，在相同的制冷量下所要求压比就小。较小的压比将减少功率消耗，增强系统性能。

4.3.5. 臭氧消耗潜值(ODP)

ODP 是一种物质破坏大气臭氧层的一个指数。表 1 列出了许多常用制冷剂的 ODP 值。请注意

R-11 和 R-12 的破坏潜值最大(1.0). 制冷剂的 ODP 不影响制冷剂的性能, 但却也是一个关键性质。所有具有臭氧破坏潜值的制冷剂都已经或将要按照蒙特利尔议定书的要求淘汰。任何新的制冷剂或制冷产品的开发都要求对臭氧层无破坏作用。

ODP 讨论

R-22 是一种 HCFC, ODP 为 0.055. R-22 在发达国家已被限量生产, 在美国要求在 2010 年停止在新设备中的使用。当前, R-22 是最常用的制冷剂, 仍然没有清晰的替代物。R-22 的低 ODP 值使得整个制冷工业正呈现出勃勃生机。

4.3.6. 全球变暖潜值(GWP)

GWP 是一种物质产生温室效应的一个指数。GWP 是在 100 年的时间框架内, 制冷剂的温室效应对应于相同效应的二氧化碳的质量。二氧化碳被作为参照气体, 是因为其对全球变暖的影响最大。烃类制冷剂的 GWP 值一般比二氧化碳高, 但排放量小很多。

GWP 讨论

R-134a 是一种 HFC 制冷剂。HFC 族是京都议定书中关于温室气体清单中六类化学制品中的一类。这意味着试图满足京都议定书的国家必须仔细考虑如何使用 HFC 族制冷剂, 但就京都议定书的要求而言, 并没有说要淘汰 HFC 族制冷剂。现在或将来都不能说 HFC 族物质不是一个可行的替代方案。关于制冷剂温室效应的一个更科学的指标是 TEWI。

制冷剂的 GWP 并不排斥其使用, 但在评价时应予以考虑。更重要的指标是 TEWI (总当量变暖影响), 这将在随后讨论。

4.3.7. 材料相容性

制冷剂是否和制冷回路中的其他物质起反应, 在实际应用时是非常重要的。制冷剂将和铜、钢、冷冻油、垫片和电机绝缘层等相接触。所有这些物质都应仔细确认和制冷剂的相容性。外来物质如湿气也应当加以考虑。

CFC 族制冷剂的一个重要好处是稳定和不易起反应。这有利于和其他材料的相容性。不幸的是, CFC 族制冷剂的这种固有的稳定性和很长的大气寿命是导致其被淘汰的一个原因。当使用对环境更友好的制冷剂时, 材料相容性的挑战一般会增加。

材料相容性讨论

在大部分情况下, 当设计一个制冷系统时, 材料的相容性都能够预先确定。但在将老系统置换成新制冷剂时, 改造技师有责任仔细考虑材料的相容性。当将 CFC 制冷剂换成 HCFC-123 和 HFC134a 时, 考虑的重点应是材料相容性, 因为 HCFC-123 与 R-11 制冷机中的绝缘层和垫片一点也不相容。已经找到了许多同时与 R-11 或 R-123 相容的材料, 新 R-11 制冷机中都已经使用了这些新材料, 这避免了将 R-11 换成 R-123 时的大量改造费用。

今天, 几乎还有一半的 CFC 制冷机仍在使用。许多将在其使用寿命结束时替换掉。这些老机器如果考虑改造的话, 应进行全面评价。原用材料和 HCFC-123 不相容的制冷机在改造时会花费巨大的费用。

4.3.7.1. 和电机绕组的相容性

很多压缩机使用的是闭式电机, 与起冷却作用的制冷剂直接接触。制冷剂和绝缘层会互相影响, 制冷剂会从绝缘层中析取聚合物, 或者是绝缘层吸收制冷剂。当聚合物被析出时, 绝缘层会变脆、分层和其他方面退化, 这些变化将导致电机失效。析出的聚合物会沉积在制冷系统的其他地方, 使流动变粘或引起阻塞。

如果制冷剂被绝缘层吸收, 绝缘层的介电强度和物理性状会下降。当绕组变热时, 制冷剂的快速释放会使绝缘层起泡而导致绕组过早失效。

磁性线圈的绝缘层一般是一种热烤珐琅。与和空气接触不一样, 珐琅和制冷剂接触时绝缘性能会下降。所以在充注制冷剂前后测量的绕组绝缘电阻值将会显著不同。

要特别关注基于所选制冷剂认真考虑电机的绝缘。当更换制冷剂时也要特别注意原设计中所用

绝缘材料和新制冷剂的相容性。

4.3.7.2. 和橡胶及塑料的相容性

垫片、O形圈等可能是用橡胶制成。制冷剂、冷冻油或两者的混和物可能会析取橡胶成分而使橡胶的性质发生不利变化。这将导致橡胶的收缩或膨胀变形而使垫片失效。部分氯丁橡胶在 HFC 制冷剂中会收缩，而丁腈橡胶和 R-123 接触时会膨胀。制冷剂对塑料的影响一般随着制冷剂分子中氟原子的减少而减小。

4.3.7.3. 制冷剂和金属的相容性

烃类制冷剂与金属接触时一般非常稳定。在诸如极热的极端条件下，制冷剂和金属会起反应。通过提高温度，ANSI/ASHRAE 标准 97 提供了一种材料相容性加速寿命实验方法。在 Imagination Resources Inc. 公司所进行的实验中，按照标准 97 的程序，R-12、R-500、R-123 及 R-134a 与铜、钢、铝、太阳牌 4GS 油进行了实验，只有 R-123 显示出不相容的迹象。卤代烃制冷剂在含水时会水解形成酸性物质，对金属有腐蚀作用。和油形成的混合物能够溶解铜，然后沉积在温度较高的钢铁部件上，形成一层铜膜，这就是铜镀现象。

4.3.8. 冷冻油

和汽车发动机一样，制冷系统的机械部件必须进行润滑。这些部件包括整个系统中的压缩机和各种阀门（含热力膨胀阀）。好冷冻油的目标是保护运动零件、增加压缩机内部的密封性（与粘度有关）、与制冷剂及系统中其他材料化学相容、在制冷剂中的溶解度低且是安全的。

在干式制冷回路中（即直接膨胀式—参见 16 页 蒸发器温度滑差），冷冻油经常随制冷剂在回路中流动，并沿路对部件进行润滑。在进行管路设计时必须注意确保油能回到压缩机而不会积存在回路的某些地方。

在满液式制冷系统中，油很容易积存在蒸发器中而不能回到压缩机，油的积存也会使蒸发器的换热效率下降。满液式系统中一般有回油系统来将冷冻油从制冷剂中分离出来（如油分离器），并让油回到压缩机。

因为希望冷冻油和制冷剂混溶，两者必须相容。冷冻油包括矿物油、烷基苯油、聚酯油（POE）、聚烯醇油、改性聚烯醇油和乙烯醚油。商用空调中最熟悉的两种油是矿物油和聚酯油（POE）。矿物油是天然的（从原油提炼）。聚酯油（POE）是用酒精合成制得的。

冷冻油讨论

将负压的 R-11 制冷机转换成 R-123 时，原来的 CFC 制冷剂使用的是矿物油。这些油在整个制冷回路中流动，接触到了回路中的几乎所有内部表面。新的 HCFC-123 制冷剂要求使用合成油如 POE。POE 冷冻油与 R-123 是相容的，与矿物油却不相容。转换时的挑战是，在充注新 POE 冷冻油之前怎样才能完全清除掉原先的矿物油？通过采用适当的更换程序，以及利用在 POE 冷冻油中加入添加剂来增强与残留矿物油的相容性的方法，可以克服这个问题。

4.3.8.1. 制冷剂和冷冻油的相容性

制冷剂和冷冻油的相容性对制冷系统的正常运行和寿命都有非常重要的影响。CFC 制冷剂一般用矿物油作为冷冻油。制冷剂中的氯原子提供了良好的抗磨性，因而在矿物油中不要或只需很少的添加剂。矿物油和 POE 油是不相容的。尽管一般条件下不会存在这两种油的混和物，但在系统更换制冷剂时这种情况却可能出现。

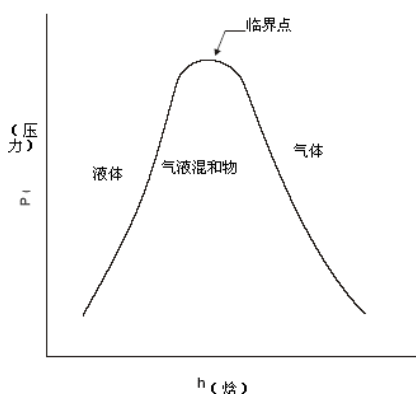
HCFC 制冷剂既可用矿物油也可用合成油。有时加入添加剂来增强冷冻油的性能。HFC 制冷剂大多使用合成冷冻油，如 POE 油。

4.3.8.2. POE 油和水

POE 油的吸湿性比矿物油强得多。湿气在制冷回路中是有害的，因为湿气能与碳一起形成碳酸，可能造成冰堵或铜镀。应特别注意不让 POE 冷冻油暴露在大气中以免吸收湿气。

4.3.9. 临界点

图 6 - 临界点



临界点是压焓图(P-H)上不能区分制冷剂到底是液体还是气体的点。在此点时液体和气体的温度、密度和成分都相同。临界点的性质用临界密度、临界压力、临界比容和临界温度来表征。

当在临界点以上运行时，不可能出现单独的液相，制冷剂在制冷循环中不会冷凝成液体。研究表明当压缩二氧化碳时，排气温度就可能是在临界点以上。

在低于但靠近临界点运行时，会比较难于压缩，导致效率很低，制冷量很小。

临界点讨论

在许多应用中都认为 R-410A 是 R-22 的优先替代工质。但和 R-22 的临界温度 96° C 相比, R-410A 的临界温度只有 70° C。当空冷产品用于高温环境时, 这一点是一个问题。比如在美国东南部, 环境设计条件经常是 40° C 以上, 加上 14° C 的制冷剂传热温差后, R410A 的温度距临界点的温差为 16° C, 非常靠近曲线的圆顶, 只有很小的冷凝余地, 将导致效率的降低。如此, 标准工况下一台 R-410A 的 5 冷吨的冷凝机组, 在上述工况下会衰减成 3.5 冷吨一点也不奇怪。这也说明 R-410A 用于风冷热泵是不合适的。

4.3.10. 温度滑差

温度滑差是随着非共沸制冷剂如 R-407C 和 R-410A 的使用而出现的一个新名词。非共沸制冷剂由几种制冷剂组份混和而成, 其性质不象单组份制冷剂。温度滑差定义为在蒸发器或冷凝器中制冷剂相变开始和结束时的温度差值(单位为 ° C), 此差值中不包含过冷度或过热度。

例如 R-407C 由 R-32 (标准沸点 -52° C)、R-125(标准沸点 -49° C)和 R-134a(标准沸点 -26° C)组成, 当 R-407C 沸腾时(即蒸发过程), R-32 最先沸腾, 剩下液体各组份的比例会发生变化, 使得平均沸点将会不同, 此过程称为分馏。分馏过程中平均沸点的变化值就是温度滑差。

图 7 - R-134a/32 混和物的非共沸特性

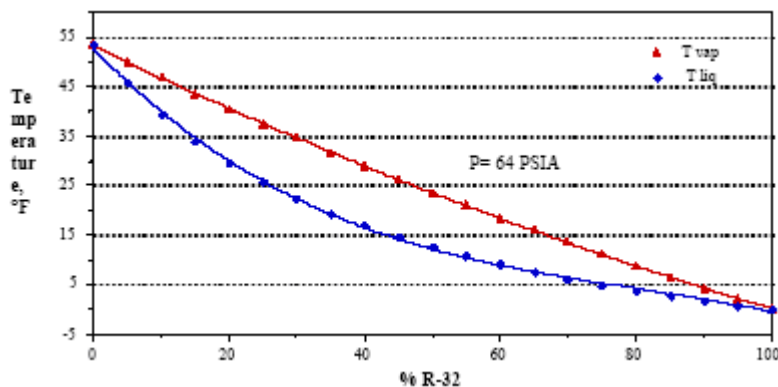
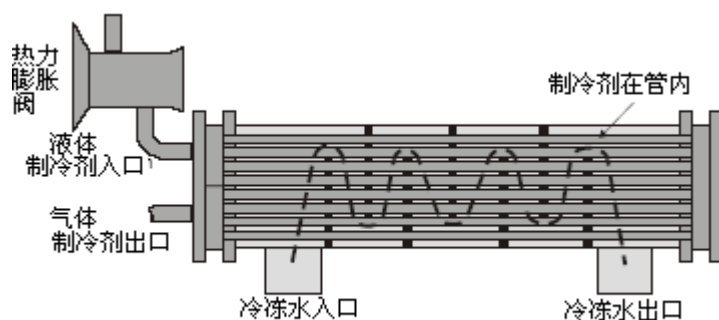


图 7 表示 R-134a/32 混和物在 R-32 的含量从 0 到 100% 变化时的非共沸特性。在图上划一条垂线, 垂线分别与液体线和蒸气线相交所得温度差值就是该浓度时的温度滑差。

4.3.10.1. 蒸发器中的温度滑差

空调中蒸发器由两种主要型式: 干式(也叫直膨式)和满液式。干式蒸发器的制冷剂走管内, 水(制冷机)或空气(直膨盘管)走管外。满液式蒸发器用于制冷机, 水走管内, 制冷剂走壳程。

图 8 - 干式蒸发器



干式蒸发器比满液式蒸发器更适应制冷剂的温度滑差，但作为一个系统其效率比较低。图 8 为干式蒸发器。制冷剂流过热膨胀装置（如热力膨胀阀），雾化成细小的液滴进入蒸发器管内。细小液滴的表面积很大，从管外的冷冻水或空气中吸收热量。有温度滑差的非共沸制冷剂在管内分馏，沸点低的组份先蒸发，接着是其他组份。干式蒸发器所具有大过热度将确保所有制冷剂组份蒸发变成气体，使得制冷剂各组份的比例保持不变。

图 9 - 满液式蒸发器

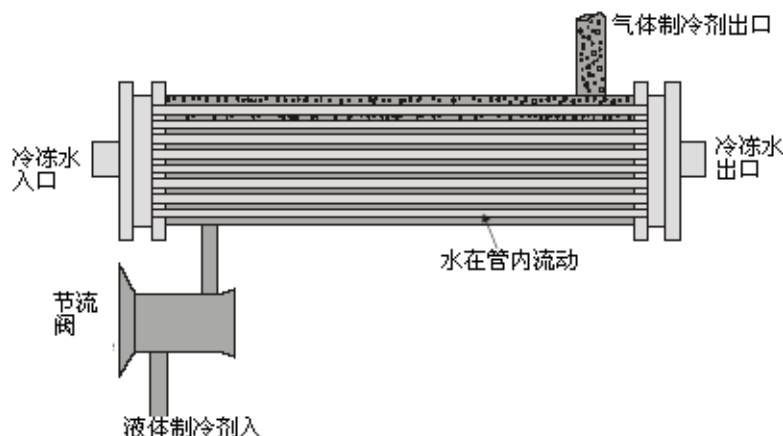


图 9 是满液式蒸发器，所有换热管浸泡壳程的制冷剂液体中。管内冷冻水的热量使制冷剂蒸发，压缩机吸气口抽出壳体上部排出的制冷剂气体。其过程很象火炉上水壶中的水被烧开。

非共沸制冷剂在满液式蒸发器中的问题是：低沸点组份将先蒸发并被压缩机吸走，使得制冷剂各组份的质量比例无法维持。

温度滑差讨论

R-22 有两种最可能的替代物：R-407C 和 R-410A。这两种物质都是非共沸的，R-407C 的温度滑差是 4.4°C ，而 R-410A 的温度滑差只有 0.55°C 。R-407C 的大温度滑差实际上意味着只能用于总体效率较低的干式系统。R-410A 可以用于满液式系统，尽管需要重新设计所有部件包括压缩机 (R-410A 的压力比 R22 高得多)，但对于新系统而言却是较好的选择。

4.3.10.2. 非共沸制冷剂的服务问题

由于非共沸制冷剂的分馏特性，机组发生泄漏时就会有一个问题：到底是哪种组份漏出去了？说各组份按设计质量比例泄漏显然是凭想象。机组发生泄漏时，维修时的一个办法是把制冷剂全部放掉再重新充注已知正确质量比例的新制冷剂，此方法因费用问题并不总是可行。

如果泄漏量小，实验表明直接添加新制冷剂对系统性能影响不大。根据一个实验研究，一个 R-407C 制冷系统泄漏掉其充注量 12.5% 的制冷剂，然后直接添加质量比例正确的新制冷剂，同样的过程重复四次，最后，原始充注量的一半进行了更换。表 2 是测得的制冷剂原始浓度和经反复排放添加后的最终浓度。表 3 是经反复排放添加后的系统性能损失结果。杜邦公司用理论推算也得到

了相似的结果（性能下降 9%）。

表 2 - 不同位置的原始和最终比例

位置	HFC-32/HFC-125/HFC-134a 质量百分比 %	
	原始比例	4 次反复添加后的最终比例
贮液器入口	23.2/25.5/51.3	20.1/22.6/57.3
贮液器出口	22.9/25.3/51.8	20.0/22.6/57.4
蒸发器入口	29.7/30.8/39.5	26.8/28.4/44.8
蒸发器出口	22.1/24.9/53.0	19.9/22.5/57.6
冷凝器入口	25.0/26.6/48.4	21.6/23.6/54.9
冷凝器出口	24.2/26.1/49.7	21.4/23.5/55.0

表 3 - 反复添加后的性能下降值

参数	下降% (用 R-407C 浓度计算)	下降% (用真实浓度计算)
制冷量	2.7	11.0
COP	1.0	3.9
容积制冷量	3.0	8.0

充注非共沸制冷剂应更注意保证加入的是液体，要求使用只让液体加入的特制罐子。罐中剩余的制冷剂不能再用。

4.3.11. 音速

音速对制冷系统设计来说是重要的，因为它决定了制冷剂流动的速度限制。趋近音速会产生激波，可能损坏设备。离心压缩机入口制冷剂气体速度如果接近音速 (Mach=1.0) 是不合理的。温度上升音速增加，而压力升高音速下降。表 1 示出了常用制冷剂的音速。

音速讨论

90 年代中期，CFC 制冷剂被禁用，原来生产 R-12 制冷机的厂家迅速转换成 R-134a。一般感觉，R-134a 是随手拿来做 R-12 或 R500 的替代物的。但是 R-134a 的音速比 R12 高约 8%。为真正优化 R-134a 机器的性能，应修改制冷剂流道，特别是减小叶轮入口尺寸来增强性能。

4.3.12. 物理性质

有几样物理性质指示制冷剂使用潜力。特别是常压沸点和冻结点。常压沸点直接指示制冷剂能被使用的温度水平，冻结点必须低于任何预期的运行温度点。

物理性质讨论

沸点性质可以显示出两种离心机常用制冷剂 R-123 和 R-134a 的差别。R-123 的常压沸点是 27.87° C，为了将其降低到大约 4.4° C 以便制冷剂从液体变成气体(即蒸发过程)，制冷剂必须处于真空状态，此即制冷机处于负压的概念。R-134a 的常压沸点是 -9.4° C，为将沸点升高到 4.4° C，制冷剂必须处于正压，将需要按压力容器规范进行设计。

水(R-718)是显示冻结点重要性的例子。水在吸收式制冷机中被用作制冷剂，其常压冻结点为 0° C。因此不可能将溴化锂吸收式制冷机用作低于 0° C 的盐水制冷机。溴化锂吸收式制冷机不可能用于蓄冰系统！

5. 制冷剂化学性质

5.1. 概述

尽管世界上物质种数几乎无限，但只有不到 10 种适合用作制冷剂。为寻找和托马斯·米奇尼于 1928 发现的氟碳族一样性能优秀的其他化合物作为制冷剂，已经进行了许多努力。但到目前为止，尚无一种可以与其媲美。

以下简要说明今天常用制冷剂的化学性质。以便为讨论开发新制冷剂时所面临的挑战提供基础

知识。

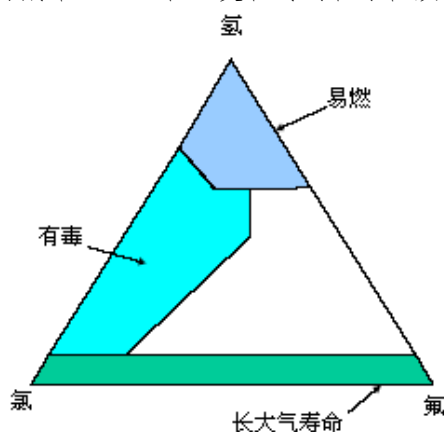
5.2. 无机化合物

水(R-718)、二氧化碳(CO₂)(R-744)和氨(NH₃)(R-717)是几种天然制冷剂的例子。许多天然制冷剂用于早期开发的制冷系统中，今天只有水(吸收式制冷机)和氨两种仍被广泛使用。

5.3. 氟碳族

大部分现代使用的制冷剂(CFC族、HCFC族和HFC族)从氟碳族物质衍生而来。物质中氟、氯和氢元素含量的变化而导致化学性质变化的趋势见图10。

图10 制冷剂中F、Cl和H变化时的化学性质变化的趋势



氯或溴元素增多(向三角形左下角移动)会增加制冷剂的臭氧消耗潜值(ODP)，氯元素增多也会使沸点升高。氟元素增多(向三角形右下角移动)会增加制冷剂的温室效应，温室效应取决于红外线吸收能力(碳氟屏障)和大气寿命，氟元素增多也会导致毒性下降。氢元素增多(向三角形顶角移动)会增加制冷剂的可燃性，也会缩短在大气中的寿命，寿命缩短对减少温室效应有好处。CFC族制冷剂不含氢元素，大气寿命最长但不可燃。烃类物质(丙烷，异丁烷)易燃但大气寿命短。

5.4. 混合物

混合物由两种或多种化合物组成。利用有限的几种制冷剂混合并通过仔细配比，可能得到新的制冷剂。新的制冷剂也需能够使用原有技术(如R-407C)，或通过优化产生新技术(如R-410A用于涡旋压缩机)。

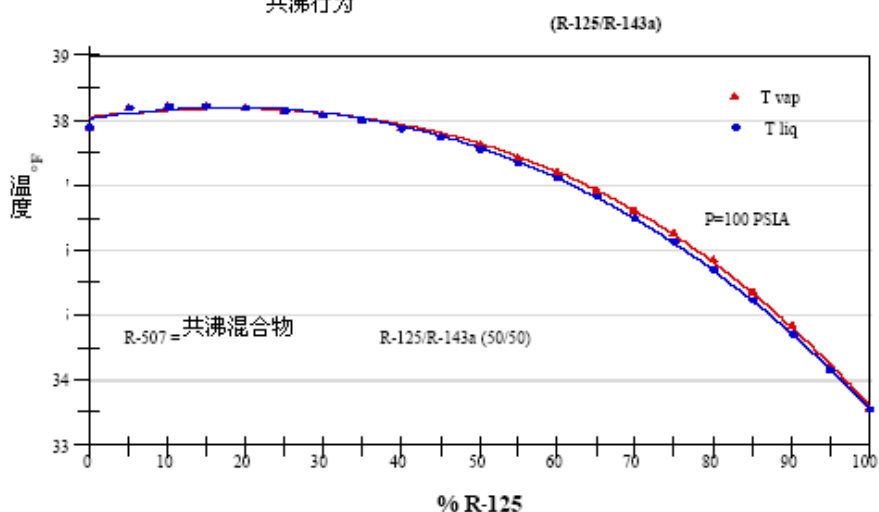
5.5. 共沸制冷剂

共沸制冷剂是由两种或多种制冷剂组成的混合物，在给定压力下有均匀的气相和液相组份。更简单地说，制冷剂混合物在制冷循环过程中就象单组份制冷剂而不会发生分馏。共沸制冷剂无温度滑差。如R-500和R-502，ASHRAE标准34规定共沸制冷剂从500开始编号。

5.6. 非共沸制冷剂

非共沸制冷剂是蒸发时体积组分和饱和温度会发生变化(即温度滑差)的混合物。简而言之，它们将分馏。ASHRAE标准34规定非共沸制冷剂从400开始编号。例如R-407C和R-410A。该两种制冷剂被认为是R-22的优先替代物。关于温度滑差，见第15页。

图 11 -共沸制冷剂
共沸行为



5.7. 烃类物质

烃类物质只含碳和氢。烃类制冷剂例如 R-290 (丙烷)和 R-600a (异丁烷)。术语“烃”常被误指为任何可燃制冷剂。烃类物质用作制冷剂，易燃但性能好。它们能引起心脏反应但作用很快消失，故总体毒性比较低。因为与对流层臭氧产生有关烃类物质也被用作烟雾剂。

5.8. 元素的不同化学性质

下述内容是各种元素对化学性质的影响的总结：

- 碳元素一般增加分子量，升高沸点。
- 氮元素一般容易起反应，这会产生毒性和不稳定问题。
- 氧元素一般减少大气稳定性，这对减少温室效应和臭氧消耗有好处，但会产生毒性、燃烧和分解问题。
- 硫元素一般增加毒性，减低稳定性。
- 氢元素一般缩短大气寿命，对减少温室效应和臭氧消耗有好处，但增加易燃性。
- 氟元素和碳结合会增加温室效应。
- 氯元素会增强和冷冻油的溶解性，但也会增加臭氧消耗和毒性。
- 溴元素会增加臭氧消耗，但降低可燃性。
- 硼代替碳的化合物易于分解且一般有毒。
- 硅代替碳的物质与水发生可逆反应且热力学性能不好。

6. 制冷剂和制冷系统

制冷剂的许多性质都会对其使用性能产生影响。这些性质也会对其用于哪种制冷系统特别是哪种压缩机产生影响。多数商用制冷系统是吸收式或蒸气压缩式。吸收式制冷机用水作为制冷剂，溴化锂作为吸收剂，也可用其他物质如水和氨。以水为制冷剂的制冷机因其冷冻水温度的限制（必须高于 0 ），只能用于商用空调工况。

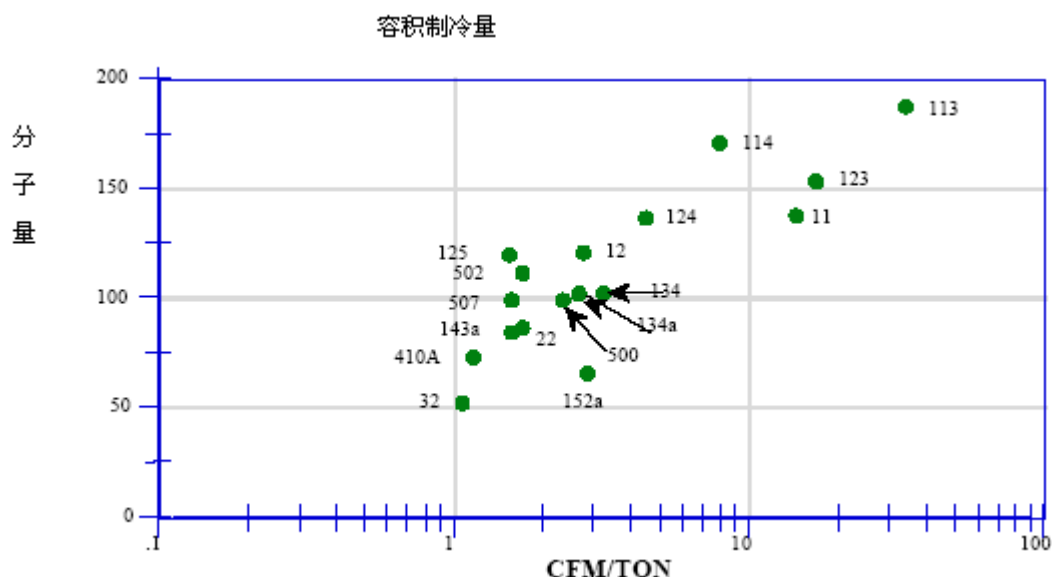
6.1. 压缩机

蒸气压缩制冷系统利用压缩机提升制冷剂焓值（压力和温度）。使用工况决定了要求的提升能

力（常称为压比）（见图 3-换热器性能）。风冷系统要求的压比比水冷系统高，因为风冷系统的冷凝温度更高。供冷温度低的系统也要求比较大的压比。制冷量(单位为冷吨)正比于制冷剂流量(单位为 cfm/ton)。

正位移压缩机的压比高流量小。其例子包括往复式、涡旋式和螺杆式压缩机。离心式压缩机压比低流量大。

图 12 常用制冷剂的容积制冷量



分子量小的制冷剂一般用于压比高流量小的场合。换句话说，用于正位移压缩机很好。例子包括 R-22、R-410A 和 R-134a。以 R-410A 为例，图 12 显示其分子量小。图 13 显示 R-410A 易于获得高压比的能力。两个图显示出 R-410A 每冷吨制冷量只需要约 1.5 cfm/ton 的流量，非常适合用于正位移压缩机。

分子量大的制冷剂要求大流量，提供的压比较小。示例包括 R-11 和 R-123。图 13 显示这两种制冷剂特别适合于离心压缩机。两种制冷剂的每冷吨流量约为 17 cfm/ton。

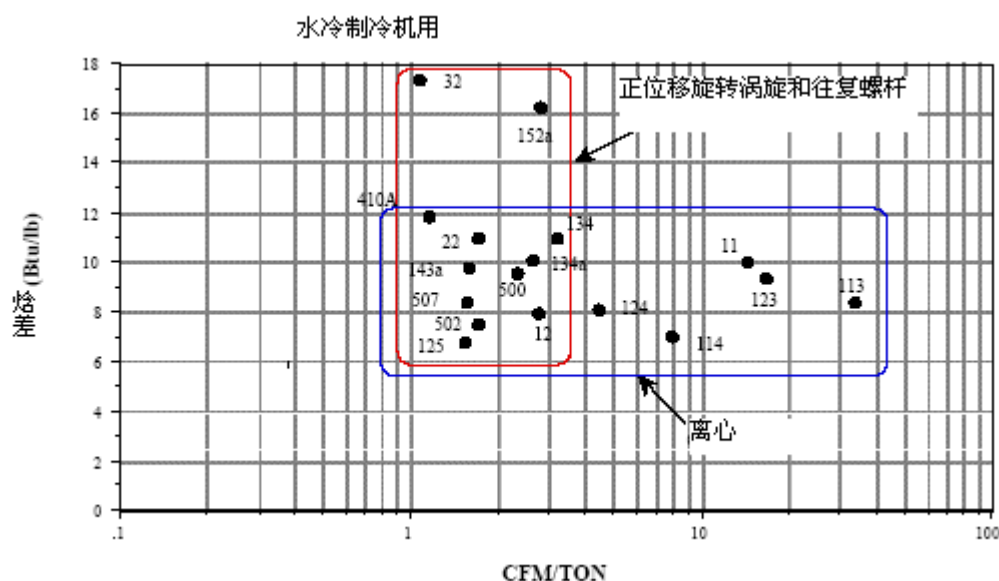
R-134a 常用同时用于正位移压缩机和离心压缩机。尽管它可用于任何种类的正位移压缩机，但还是多用于螺杆压缩机，因为螺杆压缩机的流量稍偏大。R-134a 的每冷吨流量约为 3 cfm/ton。

6.2. 换热器

蒸发器和冷凝器都是换热器。制冷剂进出换热器传递能量的能力将影响系统的总体性能。换热量正比于面积和温差等。如果一种制冷剂的换热性质差，要么必须增加面积(增加许多铜管成本)，要么增大温差。增大温差意味着增大压缩机压比，导致压缩机功耗增加。在商用空调中，制冷机的温差可以小到 0.5 到 1，故即使温差少量增大，性能差别都会很大。

例如，R-123 的导热系数为 0.0476 Btu/h·ft²·°F，而 R-134a 的导热系数是 0.0521 Btu/h·ft²·°F。导热的增强使系统设计师可以在减少换热器铜管成本，或者是降低压缩机压比提高性能之间作出选择。

图 13 - 制冷剂焓差和流量



6.3. 管路和压力损失

所有制冷剂不管是蒸气还是液体状态，流过制冷回路时都会产生压降。压降可能是在部件之间的连接管道或是在一个部件内（如压缩机流道）。当压力变化时，制冷剂的温度也会改变，改变多少依赖于制冷剂本身。温度变化通常对系统性能产生不利影响，考虑到在吸气和排气管路上的压降。要保持蒸发器和冷凝器中的恰当压力，压降（温度变化）将会增加压缩机的压比。而且，对于多数制冷剂来说，吸气管路的压降造成的温度变化比排气管路压降造成的温度变化更加显著。

7. 同温层臭氧消耗

地球被同温层中的臭氧层包裹，保护生命免遭太阳紫外线(UV-B)的辐射。地球表面 UV-B 水平的升高可能导致皮肤癌和其他不利健康的影响。植物、水中其他生命也会受影响。

1970年,克鲁逊曾怀疑从肥料和超音速飞机中排出的氮氧化物可能消耗臭氧层。1974年马里奥·莫里兰和 F. 舍伍德·罗兰确定 CFC 制冷剂是同温层中氯原子的来源，随着用量的增加他们指出了制冷剂存在潜在威胁。官方和私人研究都开始调查这些理论的证据。1985年发表观察结果，观察到南极洲上空的臭氧层在几年来的南半球春天变薄。这就是著名的“臭氧空洞”。从那时起每年都观察到出现臭氧空洞，空洞的尺寸有变化但持续时间不断延长。

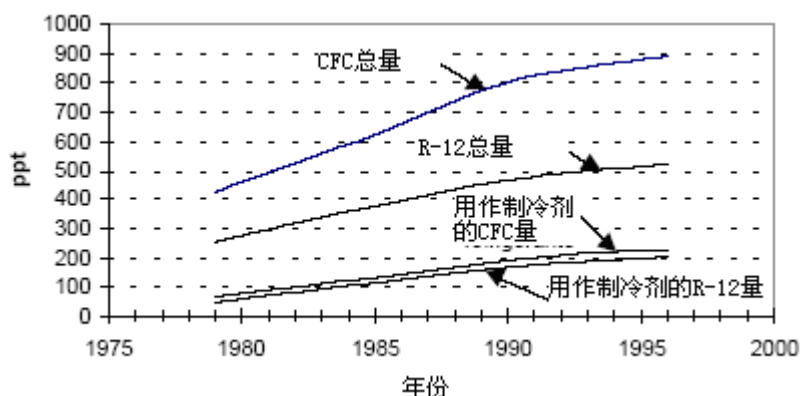
7.1. 臭氧消耗的化学过程

到最后，CFC 族和 HCFC 族物质的一个关键优点-它们的稳定性，却象希腊神话中的“阿克琉斯脚跟”成了致命缺陷。CFC 族和 HCFC 族物质分子稳定，和其他物质不易起反应，因此大气寿命长。长的寿命使得 CFC 族和 HCFC 族物质能够上升到同温层，在同温层被紫外线照射分解，产生游离氯原子。

臭氧却非常活泼，其一旦与游离氯原子接触，就会因游离氯原子的催化作用而分解成氧。臭氧分解后氯原子又会和其他臭氧分子反应。一个氯原子能够破坏几千个臭氧分子。结果是臭氧层变薄。

其它化学制品也会对臭氧消耗作出贡献，这些物质包括：哈龙、四氯化碳、氯仿、氢溴氟碳(HBFCs)和甲基溴。

图 14-大气中 CFC 浓度



大气中的 CFC 族和 HCFC 族物质并不都来源于制冷剂的制造或排放。图 14 示出了大气中的 CFC 族物质和 CFC-12 的总量，以及用作制冷剂的 CFC 和 CFC-12 的总量。现在，大气中 CFC 族物质中大约有 27% 来源于制冷剂排放。剩下的来源于溶剂、发泡剂和气雾剂等的排放。

大气中的 HCFC 族物质约有 83% 源于制冷剂排放。到 1996 年为止，人为臭氧消耗作用中制冷剂占 28% 的责任。在 21 世纪，制冷剂的责任将占到人为臭氧消耗的 24%。制冷剂已是并仍将是臭氧消耗的主要因素。

7.2. 为何是在南极出现空洞？

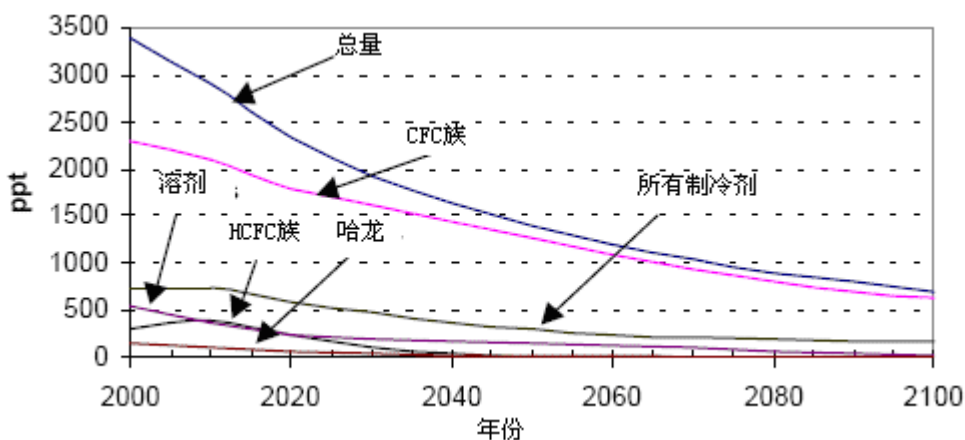
实际上在北极也已经观察到臭氧层变薄。臭氧层事件与南极联系在一起，是因为南极独特气候、化学和物理条件加上氯和溴的存在。南极有很冷的极地同温云层 (PSC)，云层中包含水和硝酸晶体。当太阳在南半球的春天照射极地同温云层时，水和硝酸晶体提供了臭氧分解的场所。

1987 年，关于臭氧层消耗物质的蒙特利尔议定书获得通过 (UNEP 1987)。该协议将在下章详细讨论。协议的成果是 CFC 族、HCFC 族和其他几种臭氧消耗物质被淘汰。

7.3. 臭氧消耗展望

CFC 族、HCFC 族和其他臭氧消耗物质在低层大气中的浓度在 1994 年达到峰值，现在正慢慢下降。新近的证据显示同温层中的浓度可能也已达到最高值。期望在 21 世纪中叶臭氧层恢复到工业化前的水平。

图 15-基于全球遵守蒙特利尔议定书的臭氧消耗物质量 (换算成 CI)



8. 蒙特利尔议定书

8.1. 背景

1980年代中期，有压倒性的证据表明地球上保护生命的臭氧层正在变薄，而且是因为人造化学制品和臭氧起反应的结果。1985年，联合国环境规划署 (UNEP)和世界气象组织 (WMO)联合举行维也纳会议通过了蒙特利尔议定书的框架协议。1987年，关于臭氧层消耗物质的蒙特利尔议定书 (UNEP 1987)获得通过。这是一个里程碑，大多数国家坐到了一起，来识别一个问题并一致同意要找到解决办法。

8.2. 淘汰时限

几年来最初的议定书已经修正过几次，修正包括增加淘汰物质、改变淘汰时限等。并且，议定书的附件 1 (适用于发达国家)和附件 2 (适用于发展中国家)区分了不同的淘汰时限。下面两个段落是关于最初要求和几年来所作更改的一个总结。联合国环境规划署 (UNEP)每年都要开会讨论进一步的更改，未来议定书仍然可能继续更改。

协议附件 1: 发达国家的淘汰时限

时间	详情
1987	蒙特利尔议定书：到 2000 年要求 CFC 减产 50%。其他化合物也要受控。
1990	伦敦修正案：到 2000 年要求 CFC 100%的停产。
1992	哥本哈根修正案：CFC 提前到 1996 年完全停产。设定以 1996 年 HCFC 的消费量作为限量并在随后几年不可逆转地淘汰： <ul style="list-style-type: none"> · 2004 年-限量的 65% · 2010 年-限量的 35% · 2015 年-限量的 10% · 2020 年-限量的 0.5% 按照 HCFC 臭氧消耗潜值 (ODP) 的加权消费量加上以 1989 年为基准的 CFC 加权 ODP 消费量的 3.1% 来设定限量。
1995	HCFC 限量的 CFC 部分由 3.1%减少到 2.8%。
1997	蒙特利尔议定书修正案：HCFC 从 2020 年到 2030 年的消费量只能用于原有设备的维修。
1999	北京修正案：HCFC 的生产限量被用于处理针对发展中国家的贸易问题。

协议附件 2: 发展中国家的淘汰时限

时间	详情
1999 年 6 月	CFC 的消费量限制在 1995 年到 1997 年三年的平均水平，到 2010 年停止消费。
2016 年	在 2015 年冻结 HCFC 的消费量，到 2040 年停止消费。

8.3. 美国对 CFC 族的淘汰方案

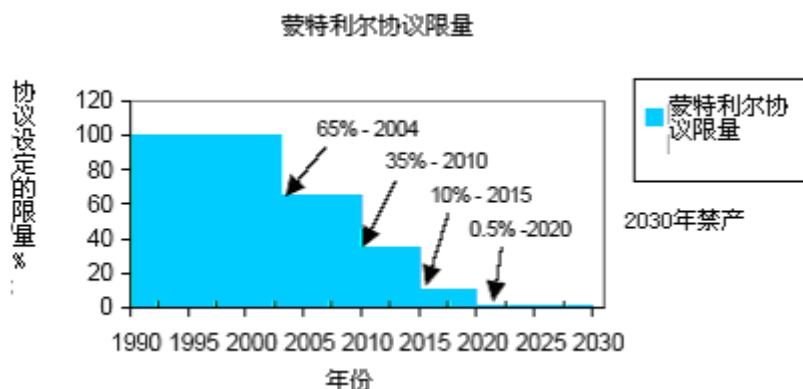
根据蒙特利尔议定书的要求美国作为发达国家已于 1995 年 12 月 31 日停止了 CFC 族制冷剂的生产。CFC 族制冷剂 (特别是 R-11 和 R-12) 的唯一来源是从原有设备再生。

8.4. 蒙特利尔议定书对 HCFC 族的淘汰要求

蒙特利尔议定书没有对 HCFC 族中不同制冷剂进行区别对待，尽管协议确实是按不同制冷剂的

ODP 加权平均值来确定限量的。蒙特利尔议定书要求的 HCFC 族的淘汰时间表表示于图 16。

图 16 - 蒙特利尔议定书的 HCFC 淘汰计划



许多国家，包括美国在内，都已经修正了蒙特利尔议定书规定的淘汰时间表，他们或者是选择加速高 ODP 值物质的淘汰进程，或者是超越议定书的最低要求。

这种多次改变淘汰时间表的做法已经造成了很多混淆，人们搞不清哪个时间是正确的。对于一个国家而言要符合蒙特利尔议定书，他们必须满足图 16 中所示的最低要求。如果一个国家选择超越议定书最低要求的方案，只要这个方案被政府机关批准，就成为该国的最低要求。

8.5. 美国的 HCFC 族淘汰方案

美国环境保护局 (EPA) 是批准蒙特利尔议定书的政府机关。1992 年 7 月，EPA 开始执行空气清洁法令第 604 部分，以响应蒙特利尔议定书。1996 年 CFC 停产。美国的 HCFC 族限量是 15240 ODP 加权公吨。非常重要的一点是，要了解 EPA 淘汰时间表和蒙特利尔议定书时间表的不同。这一点在市场上已经引起很大的混淆，比如个别物质（如 R-22）在不同文件中的淘汰时间不同。

EPA 规定 ODP 值高的 HCFC 族物质的淘汰日期要比 ODP 值低的 HCFC 族物质快。EPA 打算通过这种方式来满足蒙特利尔议定书规定的 HCFC 族 ODP 加权淘汰方案。所以，尽管 EPA 方案不同于蒙特利尔议定书方案，但目标是相同的。

EPA 已经加速淘汰 R-141b、R-142b 和 R-22。图 17 显示了 R-141b 的淘汰计划，R-141b 主要用作发泡剂，2003 年以后禁止生产和进口。淘汰 R-141b 将满足蒙特利尔议定书关于美国到 2004 年 HCFC 减少 35% 的要求。

图 17 - EPA 的 R-141b 淘汰计划

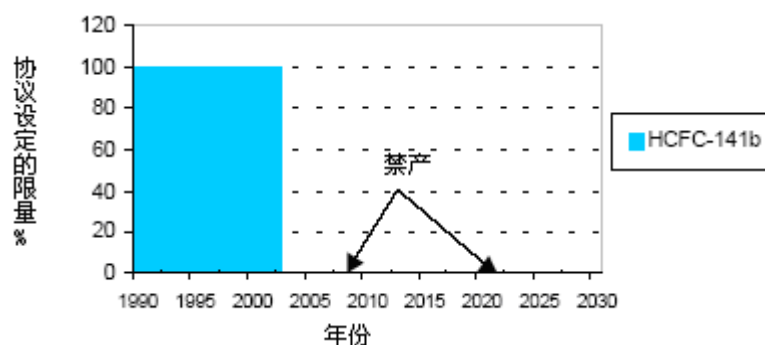


图 18 显示 R-22 和 R-142b 的淘汰计划。这又比蒙特利尔议定书的要求快，将使美国满足到 2010 年关于 HCFC 第二阶段减量的要求。

在 2010 年淘汰 R-22 将对 HVAC 市场产生重大影响。此后十年时间内只允许 0.5% 的维修消费量。R-22 是世界上使用最广的制冷剂。淘汰它会影响到几乎每种制冷系统，包括家用空调机组、屋顶机组、工业制冷机组。关于 R-22 的可能替代物，请参见《制冷剂展望》一章。

图 18 EPA 的 R-142b 和 R-22 淘汰计划

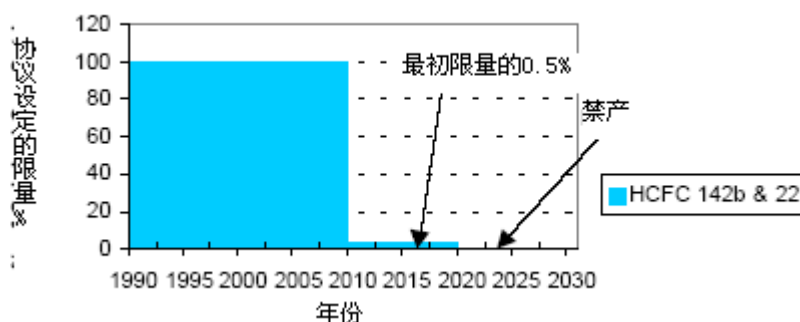
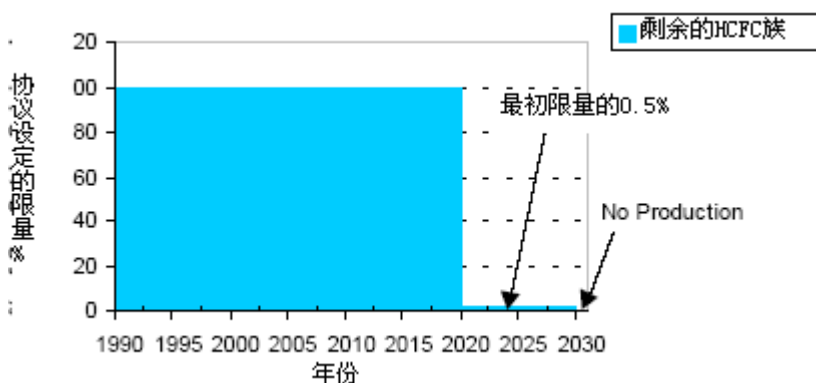


图 19 显示美国所用的其他 HCFC 制冷剂的淘汰计划。其他 HCFC 族物质作为非制冷剂用，美国的淘汰时间是 2015 年。作为负压离心机的过渡解决方案，HVAC 工业对 R-123 非常感兴趣。

EPA 规定在 2020 年 1 月 1 日前，除非将任何 HCFC 族物质作为制冷剂用于新生产设备，禁止生产和进口。在 2020 年到 2030 之间，只允许少量(0.5%)用于维修。

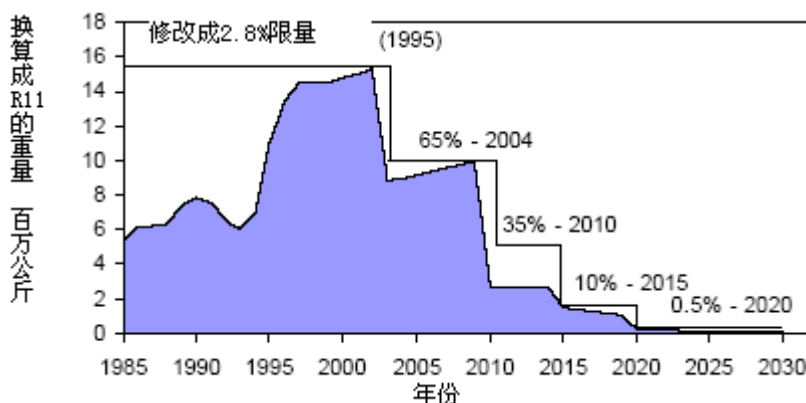
图 19 EPA 对其他 HCFC 制冷剂含 R-123 的淘汰计划



8.5.1. 如果达到限量美国要作什么？

EPA 的总体目标是要淘汰如上所详述的特定 HCFC 族物质以使美国符合蒙特利尔议定书的要求。图 20 显示加权的美国 HCFC 预期用量以及美国怎样才能满足蒙特利尔议定书的限量要求。在 1999 年，美国达到了限量的 95.5%，并在随后几年内在这个水平上徘徊。1996 年曾预测 HCFC 的消费量将在 21 世纪之初达到但不会超过限量然后下降。另一个临界点将在 2015 年到来，蒙特利尔议定书要求在这一年 HCFC 的消费量减少到只有 10%。要是消费量实际达到了限量，较高的消费水平会促使 EPA 发布配给制冷剂的计划。预测是：消费量会达到限量，配额将要实施。

图 20 - 美国 HCFC 用量和蒙特利尔议定书限量



8.5.2. 美国规定的 HCFC 族配给体制

2001 年 7 月，EPA 发表了 40 CER 文件的第 82 部分《保护同温层臭氧 HCFC 生产、进口和出

口控制配给体制规则》。

配给规则对制造商、进口商和出口商起作用。从事这些业务的有关方面都将他们的活动向 EPA 报告，从而调节消费量。市面上实际上对这个程序很熟悉，因为对 I 类(CFC 族)物质就是这样做的。以下是配给规则的要点：

- 正如 I 类(CFC 族)物质规则，II 类(HCFC 族)物质分别规定消费（生产+进口-出口）和生产的配给量。
- 按具体的物质进行配给。即，一个公司将按 R-22 和 R-141b 等以公斤为单位配给具体的生产量和消费量。表 4 按公司列出了某种物质的生产配给量。
- EPA 将给表列的每个公司分配生产和消费配额。EPA 给所有公司的配额总和比蒙特利尔议定书给美国的限量小，保留了一些余量以便给那些配额比较低的后进入者一些调整余地。
- 根据每个公司 1989、1994、1995、1996 或 1997 年任何一年中的最高 ODP 加权生产量和消费水平，且这些公司加在一起的实际总量小于美国的总限量，来确定配额。
- 按照 ODP 权重，可以将配额从一种化学制品转换为另一种。例如，10,000 kg 的 R-142b 配额可以转换成 5,909 kg 的 R-141b。配额的永久转换也是可以的。
- 每年确定一次配额。每年的配额可以结转。但在 2010 年要重新评估配额，看是否满足蒙特利尔议定书到 2010 年减量 65% 的要求。
- 允许永久折抵配额。即，一个制造商可将 R-123 配额转换成 R-22。
- 如果一个公司决定不生产一种物质，尽管它有配额，EPA 不要求该公司放弃其配额而重新分配给另外的公司。例如，如果一个公司有 R-123 配额但决定不生产，EPA 不会要求该公司放弃配额而让其他公司生产。
- 当某种物质的淘汰日期到达时（如 2003 年 R-141b 淘汰），该种物质的所有配额终止。
- 到 2004 年，EPA 将给配额持有者 100% 的配额分配。
- 到 2003 年，EPA 将终止所有配额持有者的 R-141b 配额。
- 到 2004 年，如果生产和消费水平超过蒙特利尔议定书的 35% 的减量要求，EPA 将按比例调低每种物质的配额。
- 到 2010 年，EPA 将重新评估配额使用水平，以满足蒙特利尔议定书减量 65% 的要求。
- 到 2015 年，EPA 将重新评估配额使用水平，以满足蒙特利尔议定书减量 90% 的要求。

表 4 - EPA 规定生产配给量

公司	受控物质	配给量 (kg)
联合 Allied (Honeywell)	HCFC-22	36,094,556
	HCFC-124	3,227,086
	HCFC-141b	27,719,366
	HCFC-142b	2,334,508
奥西门 Ausimont	HCFC-142b	4,418,767
杜邦 Dupont	HCFC-22	52,072,484
	HCFC-123	10,410
	HCFC-124	6,390
	HCFC-141b	10,464
	HCFC-142b	53,978
阿尔夫·阿托 Elf Atochem (ATOFINA Chemicals)	HCFC-22	22,230,306
	HCFC-141b	23,801,431
	HCFC-142b	15,577,099
MDA	HCFC-22	2,301,966

每年，EPA 将调整生产配额以便美国满足蒙特利尔议定书的要求。每种制冷剂的生产和消费量都要进行调整。例如，限量减少 10% 将使 HCFC 制冷剂配额减少 10%。表 4 列出了 HCFC 族规定生产配给量。表 5 列出了 HCFC 族规定消费配给量。

表 5 - EPA 规定消费配给量

公司	受控物质	配给量 (kg)
ABCO	HCFC-22	253,032
AGA	HCFC-225ca	109,653
Air systems	HCFC-225cb	134,024
Allied (Honeywell)	HCFC-22	32,056,219
	HCFC-124	2,958,382
	HCFC-141b	18,793,538
	HCFC-142b	1,191,783
Altair	HCFC-22	241,367
Ausimont	HCFC-142b	4,418,767
Automatic Equipment	HCFC-22	48,989
Condor	HCFC-22	603,374
Continental	HCFC-141b	18,400
Dupont	HCFC-22	46,599,488
	HCFC-123	71,063
	HCFC-124	6,302
	HCFC-141b	8,196
	HCFC-142b	47,820
Elf Atochem (ATOFINA Chemicals)	HCFC-22	26,741,356
	HCFC-141b	23,010,714
	HCFC-142b	15,101,025
HG Refrigeration	HCFC-22	36,291
ICC	HCFC-141b	73,568
ICI	HCFC-22	2,306,278
Kivlan	HCFC-22	1,837,718
Klomar	HCFC-22	7,776
MDA	HCFC-22	2,301,966
Mondy-Global	HCFC-22	255,258
National Refrigerants	HCFC-22	4,963,713
	HCFC-123	76,520
	HCFC-124	204,980
Refricenter	HCFC-22	345,350
Refricentro	HCFC-22	41,645
Rhone-Poulenc	HCFC-22	47,180
R-Lines	HCFC-22	57,217
Saez	HCFC-22	34,360
Solvay	HCFC-22	284,370
	HCFC-124	274,990
	HCFC-141b	3,568,700
Tesco	HCFC-22	43,520
Tulstar	HCFC-141b	78,720

8.6. 加拿大的 CFC 淘汰方案

和美国一样，加拿大在 1995 年年底停止了 CFC 族物质在新设备中的生产和使用。目前 CFC 制冷剂只来源于再生。但是，加拿大正在采用一个加速淘汰 CFC 设备的方案，或者将其转换为可接受的制冷剂。其目标是从 CFC 族逐步转换为更为环境接受的方案。表 6 提供了 CFC 设备如何淘汰的计划。

表 6-加拿大原有 CFC 设备的淘汰计划

部门	步骤
汽车空调	尽快禁止重注 CFC 族制冷剂
汽车冷藏	2003 年开始禁止重注 CFC 族制冷剂
家用电器	强化执行原有回收程序；如必要，禁止在转换设备中用 CFC。
商用制冷和空调	按年分阶段禁止重注 CFC：设备 < 5 HP：2004；设备 < 30 HP：2005 年；设备 > 30 HP：2006 年
制冷机	2003 年开始限制小于 0.1 kg 空气/kg 的低压抽气装置的排放；2005 年开始在下次大修时要求转换和替换 CFC 制冷机。
哈龙	2003 年开始便携设备禁止重注；对固定设备，在 2005 年到 2010 年之间允许重注一次，在这段重注时间内允许对替换设备重注一次。使用严格的场合除外。从 2010 年开始，禁止重注。

8.7. 加拿大的 HCFC 族淘汰方案

加拿大在处理 HCFC 族物质淘汰问题上采用了和美国稍微不同的计划。方案是在其他可用技术的领域淘汰 HCFC（欧洲方案），加上 ODP 值高的 HCFC 族物质先淘汰的方案（EPA 方案）。此处是加拿大方案的一些要点。

时间	详情
2002 年	HCFC 族在以前从未用过场合不能使用。换言之，开发的新设备中禁用 HCFC。
1999 年 7 月	不能进口和制造盛装 HCFC 小于等于 2 公斤的容器。不能进口和制造（保温材料除外）用 HCFC 作为发泡剂的泡沫塑料。不能进口和制造使用 HCFC-141b 的清洁剂。
2000 年 1 月	不能出售（有几个例外）盛装 HCFC 小于等于 2 公斤的容器。不能进口和制造（保温材料除外）用 HCFC 作为发泡剂的聚亚安酯板。不能使用和出售使用 HCFC-141b 的清洁剂。
2010 年 1 月	不能制造、出售或进口 HCFC-141b、HCFC-142b 和 HCFC-22。包含这些物质的设备也不准（用于制冷的例外）。
2015 年 1 月	除 HCFC-123 外，禁止制造、出售或进口其他 HCFC。
2020 年 1 月	HCFC-123 仅用于维修。
2030 年 1 月	所有 HCFC 族淘汰

用作制冷剂的 HCFC 族物质的淘汰时间表各不相同。图 21 显示了 R-22、R-141b 和 R-142b 的淘汰计划。从 HVAC 的应用来看，R-22 的淘汰计划和美国相同。

图 21 -加拿大的 R-22、141b 和 142b 淘汰计划

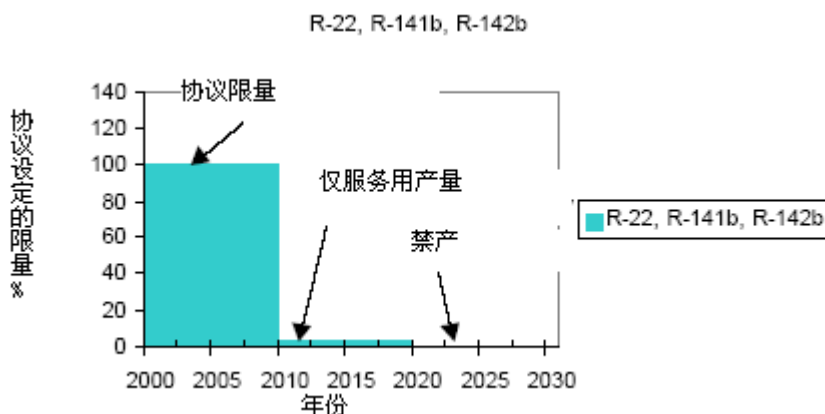


图 22 显示了 R-123 用作制冷剂的淘汰计划。它也和美国相同。

图 22 - 加拿大的 R-123 淘汰计划

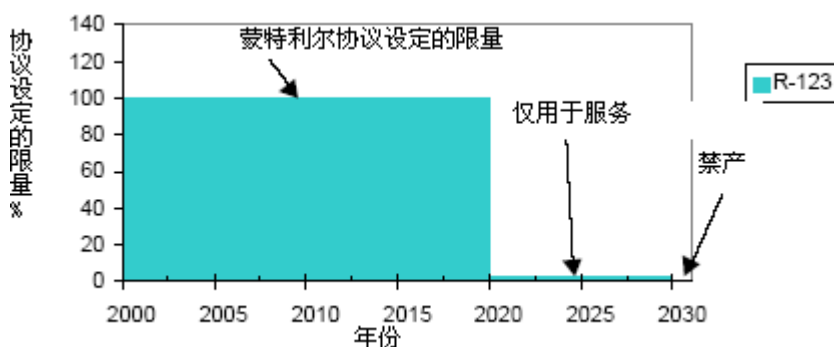
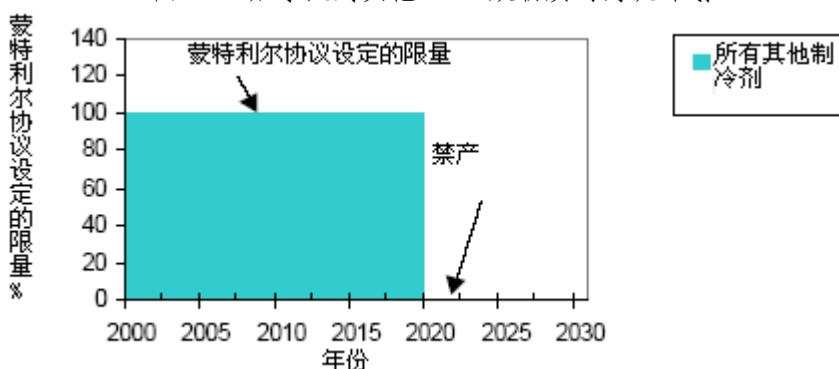


图 23 显示了其他用作制冷剂的 HCFC 族物质的淘汰计划。这和美国略微不同，但上文列出的大部分 HVAC 产品一致。

图 23 - 加拿大对其他 HCFC 族物质的淘汰计划

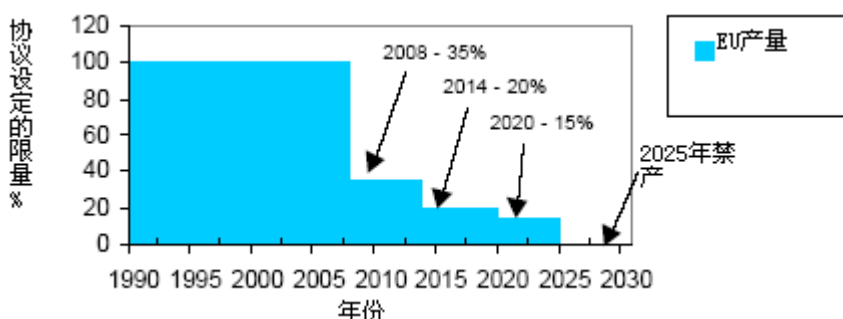


8.8. 欧洲的淘汰方案

欧洲也在 1995 年年底停止了 CFC 族物质的使用。与北美不一样，欧洲不用 HCFC，所以其淘汰 HCFC 采取了更为积极的姿态。欧盟 (EC) 采用了一个超出蒙特利尔议定书的 HCFC 族物质淘汰计划。许多欧洲国家根据应用场合和物质种类制定了淘汰政策。例如 HCFC 用作制冷剂使用一种淘汰计划，而 HCFC 用作发泡剂的是另一种淘汰计划。

图 24 示出了欧盟指令 300R2037 的淘汰计划。无论 2008 年、2014 年和 2020 年的水平是否下降，欧盟已经将 2008 年的 HCFC 产量提前进行了削减。

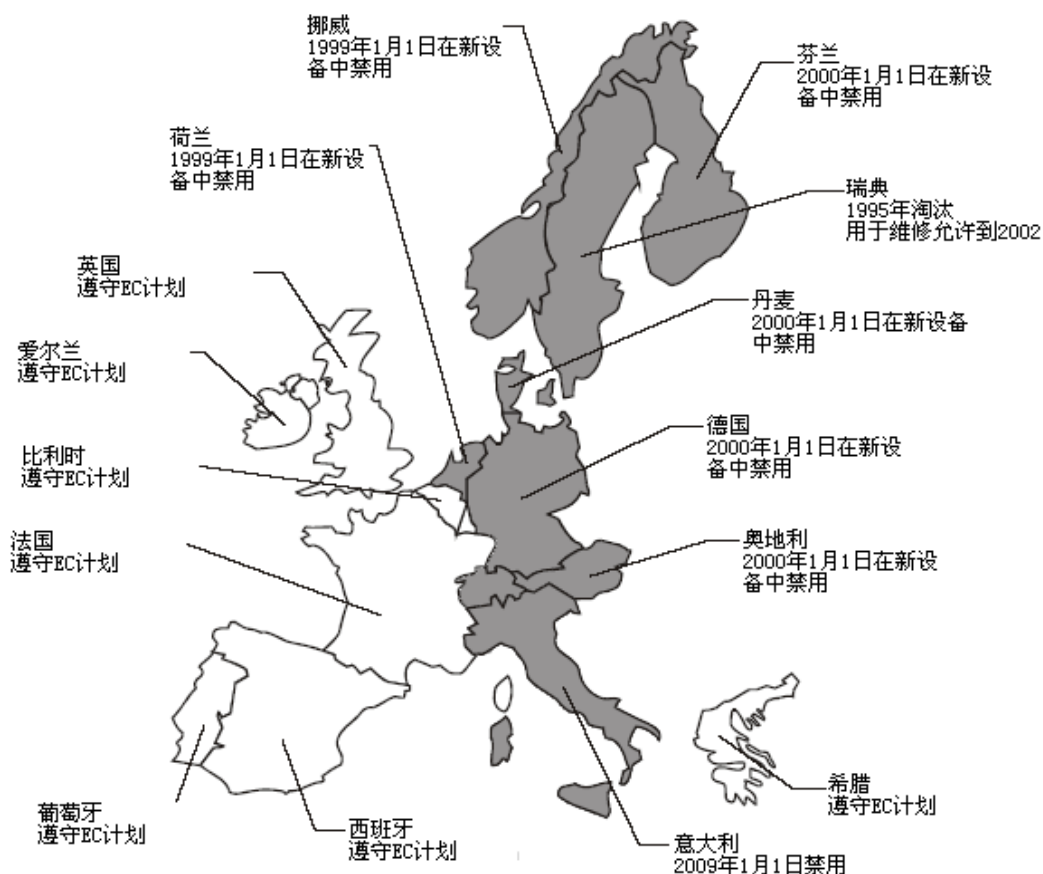
图 24 - EC 的 HCFC 淘汰计划



许多欧洲国家已经进行了超出欧盟要求的淘汰立法。图 25 示出了部分欧洲国家的加速淘汰方案（超出 EC 300R2037 指令要求）。

部分欧洲国家接受使用烃类物质和其他易燃制冷剂的方案，特别是如家用冰箱。北欧国家有减少使用 HCFC 而更多使用易燃制冷剂的趋势。一些国家如丹麦甚至已经立法准备将 HFC 族物质也淘汰。

图 25 - 部分欧洲国家的 HCFC 制冷剂加速淘汰方案



8.9. 中国的淘汰方案

中国于 1991 年 6 月成为蒙特利尔议定书的参加国。1993 年，国务院批准了《中国逐步淘汰臭氧层物质的国家方案》，1998 年对国家方案进行了修订。国家方案规定，到 2002 年完全淘汰 CFC-11 在工商制冷设备中的使用。CFC-12 的淘汰时间为 2006 年，从 2003 年起停止生产 CFC-11 和 CFC-12，在新离心机中的充注、维修用可延长到 2010 年。关于 HCFC，中国将执行蒙特利尔议定书附件 2 的淘汰时间表。

8.10. 蒙特利尔议定书和美国对 HFC 族的态度

HFC 族物质不影响臭氧层，其 ODP=0。蒙特利尔议定书和 EPA 不限制 HFC 族物质的使用也无任何淘汰要求。这是最近几年 HFC 族物质如 R-134a 大量用作制冷剂的一个主要原因。

9. 制冷剂对气候改变的影响

气候改变，有时也称为全球变暖，是 HVAC 工业面临的第二个主要环境挑战。地球被来自太阳的辐射加热。地面和大气中的空气吸收约 2/3 的太阳辐射。剩余的 1/3 太阳辐射被云层、空气尘埃和地表面大部分以红外辐射的形式反射回去。大气层中的某些气体能够捕捉能量并阻止其逃脱，这使得地球的名义温度升高。此过程常称为温室效应，能捕捉能量的气体被称为温室气体 (GHG)。

虽然希望捕捉一些热量，但捕捉得太多就会使地球变得太热。从而使极地冰盖融化引起洪水泛滥。气候改变是慢慢发生的，很难察觉。几千年来气候一直在自然地改变（从冰龄可以看出）。现代科学收集到的时间段数据很难确定气候变化的趋势。

虽然温室效应过程有可接受的科学模型，但很多理论都不能清楚解释温室效应的过程，且争论激烈。例如，地球名义温度的升高应该使更多的海水蒸发，从而产生更多的云量。云层会减少太阳射线的进入从而抵消温室效应。ASHRAE 关于气候改变的建议书提出，到 2100 年地球表面的平均温度将升高 1 到 3.5 ，相应地，到下个世纪末海平面会升高 150~940mm,这引起了足够的关注。有些专家也警告，尽管中国是一个发展中国家，但也应积极开展二氧化碳的减排，按照目前的二氧化碳排放增长速度，中国的平均气温到 21 世纪末将升高 3~4 。

人们已经理解，全球变暖是一个严重问题，温室气体在此过程中扮演了一个关键角色。关注温室气体的另一个方面是，似乎不存在可以驱散全球变暖温室气体的模型。正在争论的是气候改变的严重性。联合国气候改变框架协定(UNFCCC)下的气候改变政府间协商小组 (IPCC) 在 1995 年的报告《相当证据表明人类对全球气候有可辨影响》中提出了许多数据，这导致了京都议定书的产生。

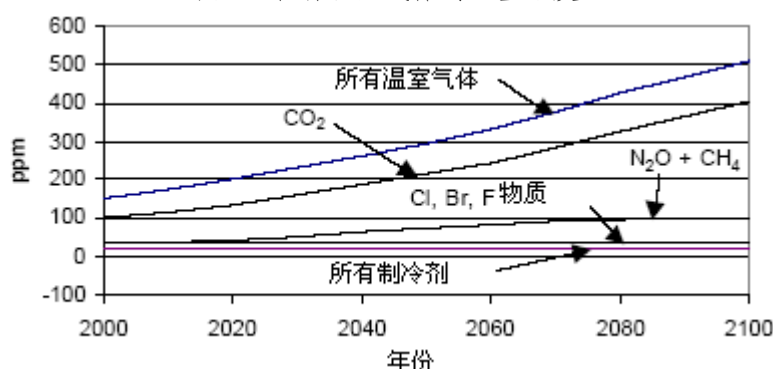
9.1. 二氧化碳等温室气体

许多气体都是温室气体，包括甲烷、一氧化二氮、氯氟碳族(CFC)、氢氯氟碳族 (HCFC)、氢氟碳族(HFC)、全氟碳族(PFC)、六氟化硫(SF6)和二氧化碳(CO₂)。CFC族、HCFC族和HFC族今天大部分用作制冷剂。驱动制冷系统的电能大部分来自化石燃料的燃烧，燃烧会排放CO₂，CO₂也是一种温室气体。

图 26 显示对气候改变有贡献的物质的当量二氧化碳浓度。用于测量温室气体的常用尺度是将温室气体等同于二氧化碳或折算成 PPM 二氧化碳当量浓度，或者用全球变暖潜值 (GWP) 衡量。

GWP 是折算成相当质量二氧化碳在 100 年时间内的相对变暖效应。表 1 列出了许多常用制冷剂的 GWP。二氧化碳被用作参照物，是因为它与任何一种温室气体相比，都具有最大的温室效应。

图 26-各种温室气体的当量浓度



9.1.1. 二氧化碳水平的变化

二氧化碳水平的变化自工业革命开始就有记录并让人担忧。根据冰芯取样，150 年前的二氧化碳含量为 270 ppm。今天，浓度水平已爬升到 370 ppm。即使京都议定书采信了能源效率正在稳定提高，人们预测到 2050 年CO₂的水平还是将加倍，到 2100 年会增至 3 倍，2150 年达 4 倍。估计在北美，1/3 的能量被建筑物消耗。建筑物的能耗水平对CO₂的排放有直接和主要的影响。

CO₂的主要来源是化石燃料的燃烧，而制冷剂对气候改变的直接影响才 3%到 4%。显然，电力的生产在对的CO₂排放的贡献方面起着最大的作用，因此，采用减少CO₂排放的发电方式越来越受到人们的重视。利用核能发电是减少CO₂排放的一种重要发电方式，尽管人们对其安全性仍有疑虑。各国政府也越来越重视利用可再生能源如风能、潮汐能、光能和地热能来发电。风能利用技术现在已经成熟，但风能发电初投资较高，为此各国政府纷纷制定了对风力发电投资的补贴政策。2002 年底，世界总计风电装机容量为 3200 万千瓦，预计 2003~2008 年间，风电装机年增长 25%，预计到 2020 年，风电装机将达到 12.31 亿千瓦，年发电量相当于届时电力需求的 12%，可累计减少二氧化碳排放量达 109 亿吨。美国斯坦福大学的科学家雅各布森 (Mark Jacobson) 说：如果加上燃煤对健康和环境产生的间接影响，火电的成本早已超过风电，预计风电将最终会满足 20%的电力需求，达到

相当于水电的水平。将于 06 年 1 月 1 日正式实施的《中国可再生能源法》，在目前电力危机的情况下，中国风能等可再生能源的利用将迎来发展机遇。

9.2. 制冷剂的直接与非直接影响

制冷剂以两种方式影响气候变化。第一种方式是直接向大气排放，今天使用的大部分制冷剂都有一些GWP效应，有些还很高。好的消息是制冷剂向大气的实际排放量很小（特别是与CO₂排放相比），所以总的直接影响有限。在 2000-2100 期间，CFC、HCFC和HFC 制冷剂的制造和排放的总体气候改变影响只占长期人为温室气体的 3%。

制冷剂对气候改变的第二个影响是间接的，与系统效率有关。用于运行制冷系统的能量来源于化石燃料的燃烧。燃烧过程排放的二氧化碳影响气候变化。制冷系统效率越高，二氧化碳排放越少。

9.3. TEWI

TEWI 的意思是总体当量变暖影响。它由制冷设备中制冷剂排放的直接影响加上设备寿命周期内耗能间接导致二氧化碳排放的影响构成。TEWI 按照二氧化碳的 GWP =1.0 进行计算。制冷剂排放的直接影响转换成具有当量影响的二氧化碳，再加上发电厂二氧化碳的排放。影响会超过设备寿命时间，故应选择一个变暖影响的时间长度。常用 100 年作为综合时间长度 (ITH)。

TEWI 的计算方法如下：

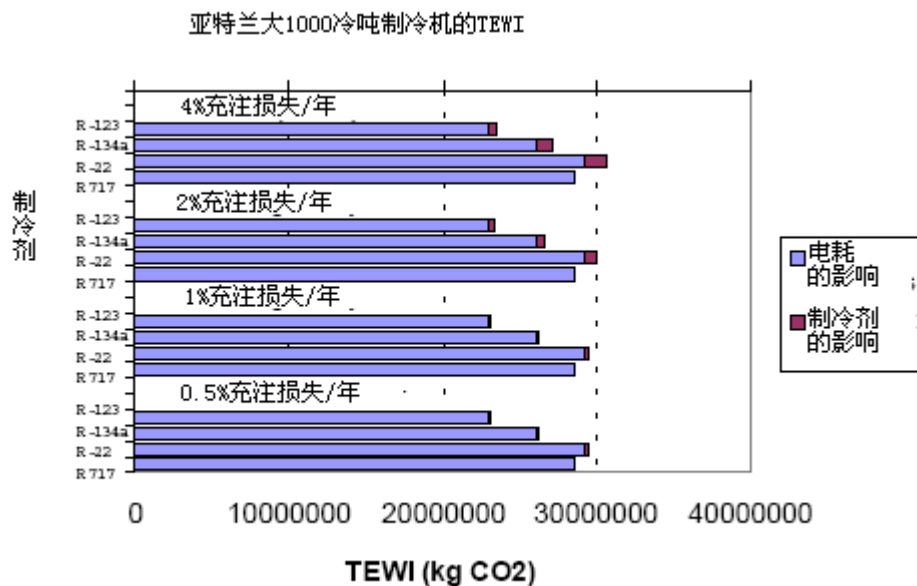
$$TEWI = m * I * GWP * n + E * n * B \quad \text{式中}$$

GWP是转换为CO₂基准的 100 年全球变暖潜值；m是系统中制冷剂总质量 (kg)；I是制冷剂的年泄漏率 (%)；n是设备的运行年限 (年)；E是系统每年的能耗 (KW.H)；B是每 1 KW.H电的CO₂排放量 (kg/ KW.H.)

组成 TEWI 的两部分都与系统有关，所以不可能单独对某种制冷剂确定 TEWI，因为泄漏率和制冷系统效率并不是制冷剂本身的性质。所以 TEWI 是反映一台机器对全球变暖影响的综合指标值。

图 27 示出了亚特兰大一台 1000 冷吨制冷机的 TEWI，从图中可以看出，制冷剂的直接排放效应占总 TEWI 的比例小于 5%。

图 27- 制冷机的 TEWI



9.3.1. 制冷剂排放

为了控制制冷剂的气候变化的直接影响，应严格控制制冷剂向大气的排放。这超出了对泄漏的

控制，还包括维修和设备寿命结束时的回收。

9.3.2. 能量消耗

从图 27 可以看出，能量效率对于制冷剂和气候改变而言是最关键的问题。在设备寿命内，不只是满负荷性能，而且必须包括部分负荷性能对能量消耗的影响。最近，有一场更加整体考虑能量消耗和环境影响的运动。术语是“寿命周期变暖影响 (LCWI)”，包括用于系统制造的能量消耗，已经用于讨论从摇篮到坟墓的整个寿命周期的变暖影响过程。

10. 京都议定书

10.1. 背景

1990 年，联合国成立了一个委员会构建气候改变协调框架。1992 年 5 月，在里约热内卢全球政府首脑会议上表决通过了协议。随后，超过 176 个国家（包括美国）批准了协议。协议建立了一个国家间如何开会（大家知道的成员间会议 (COP)）及讨论形成协议或议定书的程序。首次 COP 会议在柏林举行。1997 年，第三次 COP 会议在日本京都举行，通过了京都议定书。

京都议定书的附件 1 中以 1990 年的二氧化碳当量排放量为基准，当批准京都议定书国家的二氧化碳当量排放量总计达到 55%基准排放量时，议定书生效。到目前为止已有 13 个国家批准了议定书，美国还没有。

10.2. 京都议定书要求

京都议定书打算从 2008 年到 2012 年，以 1990 年为基准，附件 1 所列发达国家的二氧化碳排放量减少 5.2%。每个附件 1 国家都有其自己的减排目标，如表 7 所示。

表 7-按国家列出的二氧化碳减排量

国家	减排百分量	国家	减排百分量
澳大利亚	+8	列支敦士登	8
奥地利	8	立陶宛	8
比利时	8	卢森堡公国	8
保加利亚	8	摩纳哥	8
加拿大	6	荷兰	8
克罗地亚	5	新西兰	0
捷克共和国	8	挪威	+1
丹麦	8	波兰	6
爱沙尼亚	8	葡萄牙	8
欧盟	8	罗马尼亚	8
芬兰	8	俄罗斯联邦	0
法国	8	斯洛伐克	8
希腊	8	斯洛文尼亚	8
匈牙利	6	西班牙	8
冰岛	+10	瑞典	8
爱尔兰	8	瑞士	8
意大利	8	乌克兰	0
日本	6	英国	8
拉脱维亚	8	美国	7

表 7 中要求的减排量对多数国家来说的确是一个挑战，因为这些国家的排放量自 1990 年来一直在增长。美国就是一个例子，在这期间排放量增长了 34%，而要求总体减排 41%。德国和英国准

备满足减排目标。

京都议定书没有规定一个国家应该在什么样的排放水平。这由每个国家自主决定。欧洲国家的态度更积极。如英国政府在 2003 年发布的白皮书中承诺，到 2050 年，英国的二氧化碳减排量要达到 60%，这个目标要比京都议定书的要求要高出许多；到 2020 年可再生能源在英国的电力供应中要占到 20%

10.3. 目标气体

京都议定书中包括了 6 种温室气体，这些气体是二氧化碳、甲烷 (CH₄)、一氧化二氮 (N₂O)、HFC 族、全氟碳 (PFC) 和六氟化硫 (SF₆) (GWP 为 23,900)。尽管 CFC 族和 HCFC 族是温室气体，但没有包含进去，因为它们已被蒙特利尔议定书禁用。每个国家对于二氧化碳、甲烷 (CH₄)、一氧化二氮 (N₂O) 的排放基准年是 1990 年。对 HFC 族、PFCs 和 SF₆，可以选择 1990 年或 1995 年作为基准年。

每个国家的所有这些气体的排放量可作为一个整体进行合计，京都议定书没有要求停止使用这些物质，唯一要求是将它们的综合排放量减少到目标国家的排放目标。在规定物质的生产和使用淘汰方面，这是京都议定书和蒙特利尔议定书的重要区别。

10.4. 二氧化碳接收器

京都议定书允许将森林、土壤和陆地考虑为二氧化碳接收器，因为这些物质能吸收二氧化碳，而能降低某个国家的排放量。计算吸收器的吸收量是困难的，但这确实是议定书得以通过的基础。

10.5. 二氧化碳排放贸易

议定书允许在附件 I 成员之间开展二氧化碳排放贸易。目前还没有达成一致的贸易机制，但已经明确一个国家必须在其国内有减排计划，在确实达不到减排要求时才使用排放贸易。

10.6. 清洁发展机制

清洁发展机制 (CDM-条款 12) 允许附件 I 国家为发展中国家建立减排项目基金，以便发展中国家在进行减排时得到贷款。目前还没有详细的运行机制。

10.7. 发展中国家

发展中国家或者称为附件 II 国家目前没有包括在京都议定书中。这里面有一些原因。美国至今没有批准议定书，因为它要求对发展中国家也要规定减排目标。美国正在经受来自欧洲国家的压力，英国首相布莱尔的首席科学顾问金大卫 (David King) 甚至认为气候变化问题比比恐怖主义的威胁更加严重。美国是最大的二氧化碳排放国，由于没有美国的批准，致使京都议定书迟迟无法生效。

对发展中国家而言，被一些发达国家诟病的问题是二氧化碳排放的巨大增长。如美国就认为，美国目前的二氧化碳当量排放量为 4,881,000 公吨。但中国作为一个附件 II 国家，排放量为 2,667,000 公吨，预计再有 15 年将超过美国而成为世界上最大的二氧化碳排放国。

幸运的是，2004 年 11 月 18 日，俄罗斯终于向联合国秘书长安南正式递交了批准书，满足了议定书中特别规定的必须有占 1990 年发达国家二氧化碳全体排放量 55% 以上的发达国家批准的要求，《京都议定书》已于 2005 年 2 月 16 日生效。

10.8. 蒙特利尔议定书和京都议定书的关系

蒙特利尔议定书和京都议定书在许多方面有联系。很多情况下两者似乎互相矛盾。但数据和科学理论表明两者在臭氧消耗和全球变暖方面有本质上的联系。

蒙特利尔议定书调整的是臭氧层消耗物质诸如 CFC 族和 HCFC 族的淘汰。京都议定书控制清单中所列气体的减排 (包括 HFC 族)。

臭氧消耗和气候改变也是互相关联的。全球变暖趋势使对流层升高, 同温层 (高层大气) 也相应升高而变冷, 更冷的同温层将增大极地同温云层 (PSC), 导致更多的臭氧消耗。

11. 制冷剂展望

90 年代中期, 空调和制冷工业因蒙特利尔议定书要求淘汰 CFC 族物质而发生了巨大改变。许多那时未听说过的制冷剂 (R-134a 和 R-123) 进入了老制冷剂如 R-12 和 R-11 的替代前沿。即将发生的另一个改变是 HCFC 族将被禁用 (R-22 到 2010 年将在美国被禁用)。人们也开始感觉到京都议定书生效后给 HVAC 行业带来的新的挑战。

尽管可获得许多种制冷剂, 但只有几种被认真考虑。本章将看一看这些可能的选择。

11.1. 水 (R-718)

水用作吸收式制冷机中的制冷剂。它无毒、来源丰富、不可燃且 ODP 和 GWP 为 0。主要的缺点是吸收式制冷机的效率。现今的商用双效直燃 (天然气) 吸收式制冷机的 COP 只有比 1 多一些。而离心机的 COP 为 6.4 以上。对于吸收机和电动离心机, 考虑到气候改变的影响最好是比较 TEWI 值。两者的 TEWI 值将取决于发电效率。也有一种观点, 也许吸收机的一次能源效率比较好, 但如果电价低而油气价高时, 客户的运行费用在用吸收机时却并不能节省, 因此客户无法从一次能源效率获得好处。

在日本市场, 吸收式制冷机是主流而离心机很少。但在北美, 吸收式制冷机的运行费用是电驱动离心机的约 2 倍, 使得吸收式制冷机很难销售。

预测: 吸收式制冷机将继续在北美的一些特殊场合应用 (如混合机房)。如果能源费率变化很大, 吸收式制冷机就可能扮演一个更重要的角色。吸收式制冷机将越来越多地使用在余热利用场合, 并在电热冷联供中占有一席之地。

11.2. 氨 (R-717)

氨的性能优良, ODP 值为零且 GWP 值很小。但因为着氨的健康和易燃问题, 限制了其在工业上的应用, 有一些在商业上使用。

预测: 氨将继续在工业和商业中有一些应用。

11.3. 二氧化碳 (R-744)

二氧化碳无毒、不可燃, 且 ODP 等于零, GWP 较低。但是其低临界点特性, 使得它在典型的商用工况下的性能也很差。而且, 工作压力也相当高 (6MPa)。目前正在进行超临界工况使用的研究。另外, 二氧化碳被成功地应用于复叠式制冷系统中。

预测: 将来可能应用于汽车空调和复叠式制冷系统中。

11.4.丙烷 (R-290) 和异丁烷 (R-600a)

丙烷和异丁烷毒性低、性能好、无 ODP 值且 GWP 值低。但它们易燃。北欧已经将它们用于冰箱中。可口可乐公司宣布将放弃 HFC 而考虑使用可燃制冷剂。但在美国，更加关注可燃性引起的安全问题。

有一些研究评价了可燃制冷剂冷却盐水再将盐水泵送到用冷点（类似于干式冷却）的效率。研究报告显示丙烷和异丁烷比传统的 R22 干式系统效率要低些，但应想到这是在冷却盐水。目前在世界上只有不到十处安装了大型可燃制冷剂制冷设备。

预测：可燃制冷剂最有可能继续用于家用和小型系统上。

11.5.R-134a

R-134a 是 A1 类（低毒性不可燃）制冷剂，ODP 值为零但 GWP 为 1300。它的换热性能很好，是螺杆和离心压缩机的一种好的备选制冷剂。它在汽车空调上已被广泛接受。

R-134a 在蒙特利尔议定书和京都议定书中都提及了。蒙特利尔议定书正在全面地排除 ODP 值大于 0 的常用制冷剂，议定书正在将 ODP=0 如 R-134a 制冷剂推向市场。但京都议定书却将 HFC 族物质列入了限排目标气体清单。

R-134a 是一种最好的解决方案。它的 ODP 值为 0，因此在蒙特利尔议定书中没有规定其要淘汰。尽管 HFC 族是京都议定书的目标气体，但只有排放控制而没有淘汰日期。虽然 CFC 族和 HCFC 族物质是臭氧消耗的主要贡献者（占人为臭氧消耗的 28%），HFC 族、CFC 族和 HCFC 族对气候改变的影响非常小（占人为全球变暖的 4%）。

所有新一代离心和螺杆制冷机都已经围绕 R-134a 展开设计。

预测：在可预见的未来，R-134a 将继续是大型空调工业的主要制冷剂。

11.6.R-22 的替代

R-22 是 A1 类（低毒性不可燃）制冷剂。它是世界上最受欢迎的制冷剂。R-22 也是一种 HCFC 物质而将被淘汰。在美国，R-22 已被限产并将在 2010 年完全淘汰，除了少量用于维修。R-22 非常通用，它被用于超市冷冻、溜冰场、各种形式的压缩制冷机、单元屋顶机组和大部分家用空调中。

R-22 没有直接的替代物。不同制冷剂将替代 R-22 的不同应用需要。表 8 列出了 R-22 的几种替代物及它们的相对性能。图 28 显示了替代制冷剂在 54℃ 冷凝温度下的 COP 值。

图 28-R-22 替代物的 COP

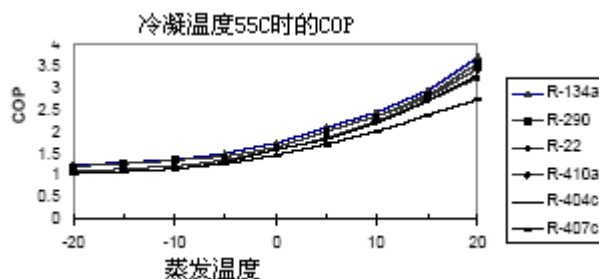


表 8-R-22 替代物的相对性能

	R-290	R-134a	R-404A	R-407C	R-410A	R507
制冷量	85%	67%	106%	95%	141%	109%
效率	99%	100%	93%	98%	100%	94%
吸气压力 (绝压)	94%	59%	121%	91%	159%	125%
冷凝压力 (绝压)	90%	68%	120%	115%	157%	122%

温度滑差	0	0	0.5	4.4	0.5	0
------	---	---	-----	-----	-----	---

离心机中使用的 R-22 已经大部分转移成 R-134a。现在螺杆机也正向 R-134a 转移，所有新一代螺杆压缩机都将用 R-134a 为工质。R404A 和 R-507 正用于替代冷冻装置中的 R-22。

剩下的所有小型压缩机包括单元屋顶机组、小型风冷和水冷制冷机 (小于 200 冷吨) 和整个家用空调 (数十亿美元产值) 怎么办呢? 两种主要候选制冷剂是 R407C 和 R-410A。丙烷 (R-290) 能被用于家用市场, 但北美地区对可燃性问题的关注将使其受到限制。

11.7.R-407C

R-407C 是一种由 HFC-32、HFC-125 和 HFC-134a 组成的非共沸混合物。其性质已被调配到很接近 R-22 但有 4.4 的温度滑差。R-407C 能方便地置换原有制冷系统的 R22, 虽然性能有些损失。很多时候只要将制冷系统的部件作一些细微的改变 (如将冷凝器面积加大些), 就可增强性能。

较大的温度滑差将 R-407C 限制在只能用于干式系统如屋顶机组和温度滑差不成问题的场合。R-407C 常被看作是, 将原有系统升级为 HFC 系统的一种顺便拿来的替代物。有限的几种新产品是基于 R-407C 开发的。

预测: R-407C 将是原有 R-22 系统的一种随便替代物, 是新产品开发出来之前原有产品升级的一种过渡方案。

11.8.R-410A

R-410A 是一种由 HFC-32 和 HFC-125 组成的非共沸混合物, 温度滑差小 (小于 0.5), 且容积制冷量大 (1.5 cfm/ton), 工作压力比 R-22 高 (为 3MPa)。它不能随便置换原有 R-22 系统而必须进行全新设计。

在小系统中替代 R-22 而设计新产品时 R-410A 引起了人们的广泛兴趣。压缩机供应商已开始提供 R410A 的小压缩机(0.5~ 5 冷吨), 这种压缩机已开始用于家用市场 (开利推出了称为 Pureon 的 R410A 家用系统)。如果开发出大压缩机的话, R-410A 将扩展到商用产品。因为 R-410A 的工作压力高, 所有二级部件 (阀、视镜、过滤干燥器等) 都需要重新设计, 这将减缓 R-410A 进入商用市场的步伐。

R-410A 的一个问题是临界点低。如风冷设备用于高温环境时, 性能将下降很多。R-410A 用于水冷机组一般不会受影响, 因为其冷凝温度低。

预测: 由于更多的二级部件可以买到, 新得家用和小型商用产品将使用 R-410A。关于低临界点问题也将获得技术突破。

11.9.R-123 的替代

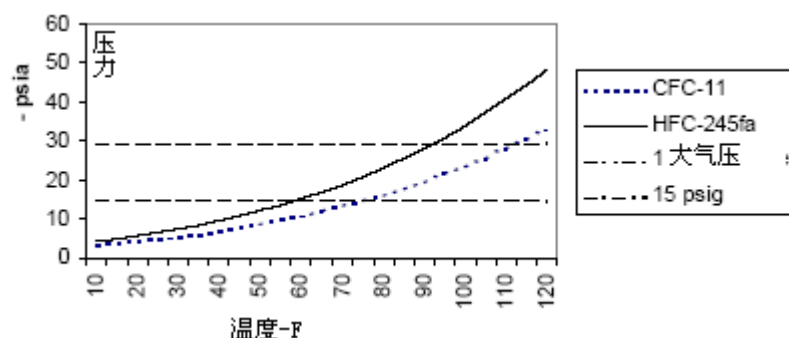
ASHRAE 标准 34 将 R-123 归入 B1 类制冷剂 (毒性较高不可燃)。它是 CFC-11 的 HCFC 替代物, 即将被淘汰。在美国, R-123 已经被限产, 并将在 2020 年产量减少到 0.5%, 在 2020 年到 2030 年之间只准用于维修。R-123 特别适合于负压离心式制冷机。

R-123 没有清楚的替代物。本来 R-601 (N-戊烷) 或 R-601a (异戊烷) 可能用于代替, 但这两种物质非常易燃, 在离心机中的充注量很大而极可能发生爆炸, 而且, 运行时的负压将漏入空气, 极易在机组中聚集爆炸混和物, 要替代 R-123 似乎不可能。

两种最接近的 HFC 物质是 R245ca 和 R-245fa (两者互为同分异构体-原子种数一样但排列不同)。起先人们集中于 R-245ca 的研究, 但后来发现它易燃。而 R-245fa 是一种 B1 类制冷剂 (毒性较高不可燃), 其工作压力比 R-123 要高些。R-123 不需作为压力容器设计 (常压容器), 但 R-245fa 的冷凝器将是压力容器 (见图 29)。R-245fa 不能置换原有 R-123 制冷机, 除非原制冷机符合压力

容器规范。

图 29 低压制冷剂的蒸发压力



对制冷剂制造商而言，用于负压离心机的 R-123 是一个小市场。幸运的是，R-123 可从制造其他更常用制冷剂的副产品中得到。而 R-245fa 是一种更加昂贵的制冷剂，从现实的角度讲，R-245fa 需要扩展其应用范围（如发泡），来提高产量降低成本。

预测： R-123 将用于副压离心制冷机，直到被蒙特利尔议定书淘汰。由于 R-123 的效率高，ODP 和 GWP 值很低，大气存活时间短，一些人们如特灵公司正在积极争取将 R-123 从淘汰清单中拿掉。但由于可以有替代技术，又需要大部分蒙特利尔议定书成员投票同意，看起来比较困难。

12. 结论

制冷剂涉及到许多主要环境问题，因而使用何种制冷剂将是制造和采购空调和冷冻设备时决策的重大影响因素。至少，在比较系统和权衡其他技术问题，或多或少会涉及到制冷剂选择问题。在很多应用中，制冷剂将对决策产生更大的影响。

尽管制冷剂对气候改变的直接影响才 3%到 4%，但制冷系统的能耗问题将使人们更加追求高效制冷系统的设计。制冷剂满足其他所有标准但如果性能很差将对环境没有改善助益。

R-22 的淘汰日期正在不断逼近，迫使人们又将目光投向制冷剂，空调从业人员应为决策者提供决策建议。同样，R-123 的开始淘汰也将再次引起争论的热潮。本材料及本材料随后列出的一些网站，相信将对您有所帮助。

网站

<http://www.ARI.org>-美国空调制冷学会

www.ASHRAE.org-美国采暖空调制冷工程师学会

www.ashraejournal.org-ASHRAE月刊

www.doe.gov-美国能源部

www.dupont.com-杜邦公司，制冷剂制造商

www.ec.gc.ca-加拿大环保署

www.epa.gov-美国环保局（EPA）

www.ARTI-21cr.org-ARTI是ARI的研究机构

www.atofinaChemicals.com-阿托公司，制冷剂制造商

www.i iar.org-国际氨制冷学会

www.un.org-联合国

www.ipcc.ch-气候变化政府间小组，由联合国和世界气象组织发起的联合工作组

www.europa.eu.int-欧洲制冷剂政策

www.mcquay.com-麦克维尔国际

www.TRANE.com-特灵公司
www.carrier.com-约克国际
www.carrier.com-开利公司
www.iifir.org-国际制冷学会
www.NIST.gov-美国标准技术协会

13. 专题文章

中国迎候 “后京都时代”

源自《南方周末》2004.12.2第8版

张新军(清华大学法学院)

由于俄罗斯的批准,《京都议定书》将在2005年2月16日生效。随着“后京都时代”的临近,中国将再一次不可避免地参与到这场事关中国发展的全球利益博弈之中。

《京都议定书》,全称《〈联合国气候变化框架公约〉京都议定书》。《联合国气候变化框架公约》意在国际社会能通过全面控制二氧化碳等温室气体排放,阻止全球变暖给人类经济和社会带来的不利影响,《京都议定书》则是其具体化。

《京都议定书》的内容是实现公约的第一阶段安排,所以只涉及工业发达国家。为了确保减排目标实现,议定书特别规定,必须有占1990年发达国家二氧化碳全体排放量55%以上的发达国家的批准,议定书才能生效。由于1990年美俄两国排放量即占53.5%(美36.1%,俄17.4%),而美国又坚决抵制,于是俄罗斯的批准就成为达到55%这个“门槛”的惟一可能。

2004年11月18日,俄罗斯终于向联合国秘书长安南正式递交了批准书。不过,俄罗斯此前的摇摆已经让议定书的生效大大迟于1997年京都会议时预想的2000年。

然而,《京都议定书》生效也无法回避一个老问题:在承担减排义务的主要发达国家至今对《京都议定书》三心二意的情况下,“京都模式”是否能成为一个有效的制度?由于《气候框架公约》缔约国将于2005年就2013年以后的“第二减排承诺期”开始谈判,“京都模式”能否继续适用也将成为一个疑问。

1997年,中国经过艰苦谈判,顶住了发达国家针对中国的“自愿承诺”减排的条款,为中国经济发展赢得了“宝贵的不受外来干扰的十多年时间”。那么,十多年以后呢?据气候变化专门委员会计算,发达国家二氧化碳排放量到2010年将降到32%,2020年进一步降到29%;相反,目前不承担减排义务的发展中国家到2020年二氧化碳排放量却将达到全球排放总量一半以上。可以预料,在2005年的谈判中,发达国家将会对发展中国家提出相应的义务要求,而中国也必然成为其关照的重点。

美国眼中的“不平等条约”

发达国家显然应对全球变暖承担更多的历史责任。即便今天,占世界人口22%的发达国家仍消耗着世界上70%以上的能源,排放着50%以上的温室气体。基于此,“京都模式”确立了“共同但有区别责任”原则,达成了对发展中国家有利的“不平等条约”。具体体现为:议定书规定了发达国家在“2008年~2012年第一减排承诺期”内的减排目标,欧盟8%,美国7%,日本6%.....发展中国家不承担减排义务。

“不平等”是就单方面承担条约义务的发达国家而言的。事实上,承担最大义务的美国政府至今对议定书耿耿于怀,这就使能否落实《京都议定书》的义务成为一个疑问。

在战后国际秩序中,对缔约国规定不同权利义务的条约并非第一例。如《核不扩散条约》、《全面禁止核试验条约》也是这样的条约,它们区分了“核国家”与“非核国家”,前者在允许一些国家拥有和制造核武器同时又为其他国家规定了不获取、不制造核装置的义务。

此类条约虽然具有“公益性”，但具体落实则必须化解单方面受约束国家的不满。如果条约主导国是“大国”，那么它可以利用其影响力，或者以提供援助，甚至制裁的方式，要求所有国家遵守。如同美国在朝鲜、伊朗、伊拉克核问题上所做的那样。但《京都议定书》单方面获益的发展中国家却不具有这样的影响力和实力。对于美国的顽固抵制，别说发展中国家，即使是积极推动《京都议定书》的欧洲也无能为力。

二氧化碳中的“铜臭”

美国坚持反对《京都议定书》单方面赋予其义务的立场或可理解，那么其他发达国家为何对《京都议定书》如此支持呢？除了重视环保、国内环保势力雄厚因素之外，现有减排义务的履行方式能够使议定书对其经济的影响减至最低，也是原因之一。

与传统条约义务的表现方式不同，《京都议定书》对发达国家减排义务的规定了精确的数字标准。不过，议定书也规定了非常灵活的履行义务方式，如“联合履行”、“清洁发展机制”和“排放贸易”等，从而为发达国家也提供了回旋余地。

“联合履行”允许承担减排义务的国家在成本较低的另一承担减排义务的国家投资旨在减少二氧化碳排放的项目，并将因此减下来的减排额返还投资国，冲抵减排义务。不过，无论如何，联合履行也是履行，而且只能在承担减排义务的发达国家之间实施。

但是，这样的限制显然不能让美国满意。在美国的坚持下，《京都议定书》还写入了“清洁发展机制”，从而允许发达国家在此名义下与发展中国家“联合履行”。也就是说，把“联合履行”所限制的向发达国家的投资，扩展到发展中国家（很明显在发展中国家的投资成本低，效益高），以换取减排额度来冲抵本国应负的减排义务。显然，因为发展中国家在《京都议定书》中根本不承担减排义务，“清洁发展机制”其实是对《京都议定书》加诸发达国家义务的一种规避。

至于排放贸易，意思是如果一国的排放量低于条约规定的标准，则其剩余的额度可以直接出售给完不成规定义务的国家，以冲抵后者的减排义务。国际排放贸易与联合履行机制相似，只是前者省略了繁琐的投资审查程序，表现为赤裸裸的金钱交易。

俄罗斯犹豫多年终于决定加入《京都议定书》也与此有关。首先，《京都议定书》下给俄罗斯的减排义务为 0，即俄罗斯只需维持其在 1990 年的排放量即可。由于自 1990 年以来俄罗斯经济的停滞，目前俄的实际排放量大大低于 1990 年，也就是说俄罗斯还会有剩余的减排额度。而且，在 2003 年 9 月的《气候变化公约》莫斯科大会上，俄罗斯将其广袤森林的二氧化碳吸收量主张为一般估算数值的两倍，即 3300 万碳素吨的要求得到了满足。这使得俄罗斯获得了更大的剩余减排额度，可以在加入《京都议定书》之后通过排放贸易大赚外汇。实际上，日本等一些发达国家也早就将其减排义务同俄罗斯的减排贸易挂上了钩。

防止全球变暖的真实的谎言

这个皆大欢喜的安排让议定书的生效颇具讽刺意义：仅是俄罗斯的减排剩余就可以抵消发达国家所承担的很大一部分减排义务。因此，环保人士不乏嘲弄地指出，这是给《京都议定书》防止全球变暖的努力吹进了一股“热气”。

根据经济合作发展组织和国际能源机构的测定，2000 年源于能源消耗的二氧化碳排放，美国以 24% 居第 1，中国位居第 2(13%)，俄罗斯第 3(6%)、日本第 4(5%)，印度第 5(4%)。在这前五名中，由于美国不参加以及俄罗斯减排目标为零，只有日本承担实质减排义务。如果再考虑到日本、欧盟、加拿大等国家可以通过联合履行、清洁发展机制和排放贸易来对其削减义务进行金钱交易，即使《京都议定书》生效了，在多大程度上能起“防止全球变暖”的作用，不得不被画上一个大问号。

由此看来，《京都议定书》在对付全球气候变暖问题主颇有点画饼充饥的味道。《京都议定书》的现状，使得它即使生效对防止全球气候变暖的作用也极为有限。就是在这种情况下，“后京都时代”随着议定书的生效不可避免地迫近了。发展中国家，特别是中国，由于其温室气体排放量随着经济的加速发展而急剧升高，很快会成为全球气候变暖地众矢之的。可以预料，在第二个减排承诺期的谈

判中，焦点将是对履约三机制的检讨和如何使发展中国家承担义务。

中国在“后京都时代”的课题

《京都议定书》的减排履行方式必然会成为“后京都时代”谈判重点。“花钱换减排”的“京都模式”，让《京都议定书》更像一个贸易条约，而非环境条约。在后续谈判中，如果“花钱换减排”仍被允许，发展中国家将有充分的理由怀疑日美等发达国家的真实动机：即通过设定难以达到的减排目标并允许金钱购买的履行方式，增加特定发展中国家的发展成本。

国际社会如今在全球环境利益和个别国家发展利益关系上分成三个利益集团，它们在环境与发展问题上存在不同利益诉求。一类是发达国家，他们在发展上享有既得利益；第二类是“发展缓慢的”发展中国家，它们在发展利益上暂无利益；第三类是“快速发展的”发展中国家，他们面临的发展与环保负担最重。

今天，相当多国际环境义务不再是只针对具体国家，而是涉及国际社会全体。防止全球变暖就关系到国际社会的整体利益。由于未来十来年内发展中国家的温室气体排放将超过发达国家，发展中国家想再根据“历史责任”继续获得完全免除显然不现实。而且发展中国家在是否应该承担条约义务问题上并非铁板一块。实际上，在京都会议时一些发展中国家(如阿根廷)就站在发达国家一边，呼应要求发展中国家“自愿承诺”的要求。如何避免孤立，是在下一轮谈判中中国和印度这样“快速发展”的发展中国家面临的首要问题。

是否承诺减排义务不仅涉及如何避免外交困境，还取决于国内如何看待发展。中国需要的发展当然是可持续的、兼顾人类全体利益的发展，而非满足一部分人私利的、以摧毁环境为代价的、自杀式的发展。众所周知，中国是一个能源贫乏的国家，能源结构不尽合理，能源技术和设备落后，能源利用效率不高。从长远来看，这些不仅是我国能源安全的隐患，同时也制约了我国在国际市场上的竞争力。在这一点上，同样是能源贫乏国家的日本的态度值得我们借鉴。日本人在环保问题上的高调，与其说是为了在防止全球变暖问题上作出“国际贡献”，不如说是从自己的能源安全出发，通过积极提高自己的能源利用技术水平，为在石油供应日益紧张条件下的新一轮国际产业竞争做好准备。因此，即使没有减排义务的要求，调整能源结构，提高能源效率，制止能源浪费，发展节能技术等有助于温室气体减排的措施也是经济发展中的重要命题。从这个意义上，我们也应乐于见到承担一定的合理的减排义务的安排。这不仅会减轻我国在环境外交上的压力，而且可以化压力为动力，保证我国的可持续发展。

在承担义务的前提下，谈判会围绕“共同但有区分责任”的原则来确定发展中国家承担多大的义务。因此，在进行“后京都时代”的下一轮谈判之前，我国面临的迫切任务是科学全面地评估我国的温室气体排放状况和能源利用效率，为在新一轮谈判中争取一个不损害我国发展利益的公平的减排义务目标提供决策依据。