

21 世纪制冷空调行业绿色环保制冷剂的趋势与展望

Tendency and Prospects for the Refrigerants of Green Environmental Protection in the Refrigeration and Air-condition Industry in the 21st Century

朱明善

(清华大学热能工程系,教授 北京 100084)

臭氧层的破坏和全球气候变化,是当前全球所面临的主要环境问题。由于制冷、空调、热泵行业广泛采用的 CFC 与 HCFC 类物质对臭氧层有破坏作用以及产生温室效应,使全世界的制冷、空调与热泵行业面临严重的挑战。CFC 与 HCFC 的替代已成为当前国际性的热门话题。

国际制冷学会于 1999.9.19~24 在澳大利亚悉尼召开的“第 20 届国际制冷大会”和联合国环境规划署、美国环保局于 1999.9.25~27 在美国华盛顿召开的“地球技术论坛”,均分别着重讨论了全球性环保问题对制冷空调行业的制冷剂替代物对策等问题。

国际制冷学会从 1908 年创建以来,已连续举行了 19 次国际制冷大会。1999 年举行的第 20 届国际制冷大会,恰逢即将来临的 21 世纪,因此大会的主题确定为“进入第三个千禧年的制冷界”,大会的内容广泛、全面,其中涉及制冷剂替代方面的,有大会报告 2 篇;专题报告 6 篇;举办了 2 次讨论班,分别为“制冷剂热力学物性”和“碳氢化合物安全性”;交流的学术论文有 46 篇,涉及 CFCs 和 HCFCs 的替代(包括替代、改型、汽车空调和混合物)、制冷剂/油(包括热物性、粘度、溶解性)、CO₂ 超临界循环(包括系统、性能、应用和设备)、碳氢化合物(应用、成本、性能)。其中,笔者在会上作了题为“清华三号,一种新的 HCFC-22 替代物”的学术报告,获得分组会议主席和与会代表的好评,认为是“一篇很有意义的论文”。

此次大会还举行了颁奖仪式。获得青年科学工作者奖的有 6 名,他们分别在深冷物理、热物理、深冷技术、系统、低温生物和冷链等领域作出了贡献。其中有 2 位是我国青年学者。一位是李进博士,师从王补宣院士和笔者,1998 年在清华大学获得博士学位,现任长虹集团空调事业部研究所所长,他获得的是卡诺奖,在我国是首次。另一位是浙江大学的邱利民副教授,获得了林德奖。

在美国举行的“地球技术论坛”,前身是“国际保护臭氧层技术会议”,每年一次。从 1998 年以来改用现名,为的是全面探讨全球性环保问题,包括全球气候变化和保护臭氧层等环保问题。这次会的重点,更侧重于全球气候变化。会上有 4 篇大会报告,美国白宫环境顾问委员会执行主任、美国环保局官员和荷兰政府官员分别就“《京都协议》的国际协议”、“气候变化”、“欧共体为适应《京都协议》的对

策”和“《蒙特利尔议定书》与《京都协议》的联系”作了报告。会上有关制冷剂替代物方面的论文有 25 篇,其中涉及创新技术的 3 篇(包括笔者的“一种替代 R502 的新制冷剂——清华四号”论文);涉及 HFC 制冷剂的 6 篇(包括方案、美国家电行业应用研究、汽车空调等);涉及天然工质的 4 篇(包括 NH₃ 的应用、联合国环境规划署的碳氢化合物项目、CO₂ 汽车空调);涉及减少制冷剂排放的 6 篇(包括案例、计算方法、方案、冷水机组制冷剂排放和环境影响,制冷剂排放控制等);涉及未来技术的 6 篇(包括 21 世纪的空调制冷研究、美国供暖制冷空调工程师协会研究项目、汽车空调系统未来技术等)。

一、21 世纪绿色环保制冷剂的趋势

从这两次国际会议和最近的相关论文来看,各国正在大力开发研究 21 世纪的绿色环保制冷剂,以适应环保,特别是保护臭氧层的需要。从目前情况分,替代工质有许多种,大致归纳如图 1 所示。潜在的替代物有合成的和天然的两种。合成的替代物有 HFCs,天然的有 NH₃、CO₂、水、碳氢化合物等。表 1 列出了 21 世纪绿色环保制冷剂的趋势。

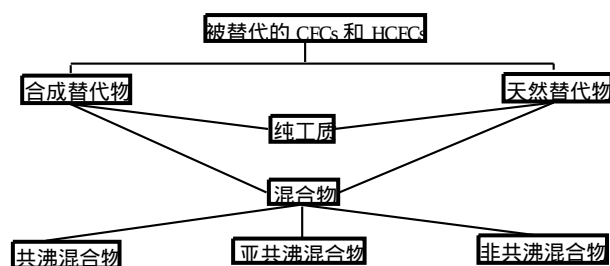


图 1 制冷剂替代物树性示意图

由表 1 可见: CFC-12 的纯合成工质主要为 HFC-134a,现已被认可和接受使用,但在蒸发温度低于 -23℃ 时,由于将产生高的压缩比,冷量受到限制,其使用将受影响,此外,油、制冷空调系统的能效、工作可靠性等还有待进一步解决; CFC-12 的含 HCFCs 混合物,如 R401A 和 THR01(清华一号)等,一般可直接充注,使用和转轨较为方便实用,但从长远观点,它们只是中近期过渡性替代物,2040 年后将被禁用;至于 HCFC-22,尚没有纯的合成工质,

均为 HFCs 混合物,如 R407C、R410A 或 THR03(清华三号)等;R502 的替代物,也均为混合物,有的为 HCFC 混合物,如 R408A 和 THR04(清华四号),有的为 HFC 混合物,如 R404A 和 R507A 等;CFG-11 的替代物,主要为 HCFC-123,也是一种过渡性工质。

表 1 21 世纪绿色环保制冷剂的趋势

制冷用途	原制冷剂	制冷剂替代物
家用和楼宇空调系统	HCFC22	HFC混合制冷剂
大型离心式冷水机组	CFG-11	HCFC-123
	CFG-12, R500	HCF-134a
	HCFC22	HFC混合制冷剂
低温冷冻冷藏机组和冷库	CFG-12	HFC-134a
	R502, HCFC22	HFC或HCFC混合制冷剂, HCFC22
	NH ₃	NH ₃
冰箱冷柜、汽车空调	CFG-12	HFC-134a HCs及其混合物制冷剂 HCFC混合制冷剂

二、关于替代物共同关注的几个问题

目前,在使用、开发替代物时,国际上共同关注的问题主要有以下三方面。

第一,如何正确协调《蒙特利尔议定书》(以下简称《蒙》)与《京都协议》(以下简称《京》)的要求

《蒙》与《京》两个协议是有联系的,均为适应保护环境的需要;但又有不同要求。《蒙》要求限期逐步淘汰 CFCs 和 HCFCs 等物质,是强制性的;而《京》要求控制温室气体的排放,但不温室气体的产生、使用采取强制性手段。

制冷空调行业为了适应淘汰 CFCs 和 HCFCs 类制冷剂,纷纷转轨使用 HFCs 物质。但现在《京》又将 HFCs 物质列入了温室气体清单中,要对它们的排放加以控制。显然,后者的要求,对于制冷空调行业近些年来为采用 HFCs 所作的各种努力,确实产生了一些负面影响,以致造成无所适从的感觉。

为了正确协调《蒙》与《京》的要求,制冷空调行业界认为:应全面正确衡量制冷剂对全球气候变化的影响,除了制冷剂的 GWP 值外,空调制冷系统将会以另一种方式对全球变暖起作用,即由于这些系统均需依靠来自电力或化石燃料的消耗来维持运行,而煤、石油和天然气燃料生产电力时都产生 CO₂,因而也会对全球变暖起作用。

因此,提出了变暖影响总当量 TEWI 的指标,它考虑了这两种主要方式,也就是制冷剂排放的直接效应和能源利用引起的间接效应。直接效应取决于制冷剂的 GWP 值、气体释放量和考虑的时间框架长度,间接效应取决于这种空调制冷系统的效率以及能源来自何处。

表 2 给出了不同制冷空调系统的 TEWI 值,这是基于 500 年的时间框架,如果使用较长的时间框架,直接效应就较小。

从表 2 看出,对于整体式空调器、离心式冷水机组、热泵等制冷空调系统,间接效应对 TEWI 的影响要比直接效应大得多。

表 2 主要制冷用途的变暖影响总当量 (TEWI)

制冷用途	变暖影响总当量 (TEWI) (1 000 千克二氧化碳)		HCFC、HFC 替代品 TEWI 的组成	
	CFC 基准	HCFC/ HFC 替代品	直接效应 (%)	间接效应 (%)
零售业制冷	116 000	28 000	37	63
汽车空调	49	7	32	68
2.5 冷吨整体式 空调器	83	93	2	98
冰箱/冰柜	25	20	1	99
2.5 冷吨热泵	368	474	0.5	99.5
300 冷吨离心式 冷水机组	19 000	15 000	0.5	99.5

* 基于 500 年的时间框架;资源来源: Fisher, et. al. . ASHRAE 期刊, 1992 年 4 月

对于空调制冷行业来说,为防止气候变暖所需作出的努力应主要是:(1) 提供高效节能设备,减少 CO₂ 排放量;(2) 尽可能减少制冷设备使用和销毁时制冷剂的排放量或泄漏量,并采取有效的回收再生设备,加强制冷剂的回收利用。这些努力也就意味着考虑保护臭氧层的活动时,要注意到防止气候变暖的措施。在选择制冷剂时,不仅要考虑它们的 ODP 值为零,而且还要求 GWP 值低、热工性能好、具有节能效果和充注量少,要求在 21 世纪内促进并推广使用这类制冷剂并使之相应的空调制冷设备实现商业化。

近来,有的专家认为,虽然离心式冷水机组中的 CFG-11 替代物 HCFC-123 属于 HCFC 类物质,但对其盲目淘汰并不合理。他们认为若用 HFC-134a 替代 HCFC-123, GWP 值将提高 13~19%,而 ODP 仅增加了 0.012%。综合《蒙》与《京》的要求,他们认为在淘汰 HCFCs 物质时,不应“一刀切”,与其淘汰 HCFC-123,不如设法提高此类机组的效率,否则反而会对全球气候变化产生更为不利的影响。由此推知,在 HFCs 物质中, HCF-152 也应是一种很理想的替代物,因为其 GWP 值仅为 140。我国开发采用的 HFC-152a 类混合物也应是较为理想的替代物。

第二,如何正确总结历史经验

在 21 世纪来临之时,国内外制冷空调行业均在探索如何总结历史经验,寻求如何正确、科学地解决制冷剂替代问题,力争少走弯路。

从历史上看,制冷剂的发展经历了三个阶段。

第一阶段,从 1830 年到 1930 年,主要采用 NH₃、HCs、CO₂、空气等作为制冷剂,有的有毒,有的可燃,有的效率很低,这主要是出于安全性的考虑。尽管使用了 100 年之久,但当出现了 CFCs 和 HCFCs 制冷剂后,还是当机立断,实现了重大的第一次转轨。

第二阶段,从 1930 年到 1990 年,主要采用 CFCs 和 HCFCs 制冷剂。使用了 60 年后,发现这些制冷剂破坏臭氧层。出于环保的需要,不得不被迫实现第二次转轨。

第三阶段,从 1990 年至今,进入以 HFCs 制冷剂为主的时期。

目前,国外有些专家担忧,会不会过了若干年后,又发现 HFCs 制冷剂有什么新的问题。特别是由于 HFCs 制冷剂的 GWP 大都在 1 000 以上,担心又

重蹈第二阶段经历了 60 年之后才发现释放了大量破坏臭氧层气体的错误。

这个问题的实质,是对 HFCs 与天然工质(特别是碳氢化合物)这两类制冷剂的认识。

主张采用碳氢化合物做制冷剂的,其主要观点是:(1) HFCs 物质的 GWP 太高,已被列入京都协议温室气体清单;(2) HFCs 物质还可能有什么不可预测的后果;(3) 尽管碳氢化合物可燃,但是随技术发展和安全性度量的改进,已经并进一步减少了不安全伤害,将变得可被公众所接受,并且认为 GWP 的问题关系到全球性环保问题,比只有局域性伤害的可燃性更重要;(4) 目前,欧洲已有约 1 500 万台家用冰箱,仅德国每天生产几千台,在 130 升冰箱中只用 20gR600a,而且其中有 12gR600a 能溶于油中,也就是说泄漏的 R600a 数量很少;(5) 在承认 HFCs 制冷剂在启动淘汰 CFCs 计划中的作用的同时,认为碳氢化合物将是长期方案,尽管开发新的设备需要较长的时间,但仍相信 21 世纪将是天然工质的世纪。

主张 HFCs 制冷剂的,其主要观点是:(1) 根据计算和预测,HFCs 排放占整个温室气体排放的比例也很小,1997 年约为 1%,2030 年预计也仅为 2.4%;(2) 即便有高 GWP 气体,也只有当制冷剂排放时,才构成影响,因此只要采取措施,就能减少它们的泄漏排放;(3) 不应把 GWP 作为衡量影响全球气候变化的唯一指标,应以变暖影响总当量 TEWI 为标,全面综合考虑;(4) 对于制冷空调,寿命一般均为 15~20 年,若考虑到整个寿命期的能量消耗引起的间接效应,对温室效应的影响将更为可观,为此,美国最近提出了寿命期气候性能(Life Cycle Climate Performance, LCCP)为指标,全面考虑了寿命期内从产品温室气体直接排放引起的影响和产品耗能伴随而产生的间接效应,包括制冷剂和制冷空调设备生产过程的能耗;(5) 认为不能由于为了解决全球环境问题而无视对现场和当地环境的危害;(6) 为了解决天然工质的可燃性和毒性等问题,势必提高成本和费用,据测算,典型的美国中央空调机组(~10kW 冷量,充注量为 3kg)改用 HC 时达到安全标准,成本将提高 30%左右;(7) 使用 HC,同样存在着不可预测后果的可能性,例如 HC 的光雾反应 VOC 值比 HFC 大几百倍,可能会引发新的环境问题。总之,认为 HFC 制冷剂是一种很好的替代物,若拒绝使用,工业界将面临重大压力,预计近 20 年内将因没有合适的制冷剂而面临严重威胁。

目前,国际制冷空调行业总的倾向是,在小型的家用冰箱类,可使用 HC;而对大、中型制冷空调设备,若没有证据表明其安全性能可靠,则拒绝使用 HC 作制冷剂。

第三,如何正确对待替代物的多样性

从近十年替代物的发展看,无论从理论上或从实践上,很难找到一种完全理想的替代物(ODP=0,低 GWP 值,数值在 100 以下,高效,安全,与价格不贵的高润滑性的油互溶等)。为了替代一种原先使用的 CFC 或 HCFC 制冷剂(无论 CFC-12、11, R502 或 HCFC-22),客观上往往存在多种解。在许多替代物中,只有“更好”,很难说“最好”。究竟如何选择替代物,必须“因地制宜”。例如 HCFC-22 的主要替代物,就有 HFC-134a, R407c, R410A, R290 等等。就以

R407c 和 R410A 两种替代物来看,也很难绝对地说哪一种最好,因为它们均各有优缺点。

目前,国际上不同国家和地区,以及不同类型的设备,往往采用不同的替代物,例如日本,包括美国,对于家用空调器,倾向于 R410A,而大中型制冷空调倾向于 R407c;欧共体则均倾向于 R407c。国外这种态势,势必会对我国制冷空调行业产生影响,特别是我国空调行业大都是 90 年代刚引进的技术和生产线,情况与国外大不相同。而且实际上国外对这两种替代物,都认为还不够理想。我国倘若盲目跟进,势必造成不良后果。

三、21 世纪绿色环保制冷剂的展望

1. HFC 类制冷剂的实用化

目前, HFC 类制冷剂还有许多问题尚待进一步解决,如所有问题已解决的话,也就不会在发达国家中出现 CFC-12 和 R502 的黑市了。

适用于 HFC 制冷剂的脂类油(POE),价格昂贵,润滑性较差,特别是吸水性和水解性强,凡 POE 油含水量大于 500~1 000ppm 的,多半要失败。由于 POE 油是一种比制冷剂更好的溶剂,因此必须小心选择所使用的材料、加工过程用的切屑油和清洗液等流体,否则由于与制冷剂/油的化学反应,会形成腊状物质,造成膨胀装置的堵塞。今后的展望是进一步开发高稳定性的 POE 油;PVE 油由于有优良的润滑性和弱的水解性,也有待开发。

改进设备设计,提高能效是必然趋势。通过能效的提高,可减轻或抵消由于 HFC 排放引起的温室效应。例如冰箱,美国从 1972 年到 1993 年,能耗已降低了 60%,如 2001 年达到美国政府制定的能耗标准,则将进一步降低 30%。按照这个标准,570 升冰箱的能耗,相当于 60W 灯泡的耗电。单元式空调,从 1975 年到 1995 年,季节能效比 SEER 已由 7.0 提高到 10.8,即节能 35%,期望 2006 年,能耗还将进一步下降 20%。离心式冷水机组,从 1978 年到 1998 年,能耗由 0.8kW/ton 降到 0.6(平均数),好的设备由 0.7 降到 0.48。通过采用多级和直接驱动等措施和优化设计,期望 2005 年可以从 0.48 进一步降到 0.45kW/ton。

2. 天然制冷剂的推广与实用化

NH₃ 是一种传统工质,其优点是 ODP=0、GWP=0、价格廉、能效高、传热性能好、易检漏、含水量余地大、管径小,但其毒性需认真对待,而 100 多年使用的历史表明,NH₃ 的安全性记录是好的,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。然而,其油溶性、与某些材料不容性、高的排气温度等问题也需合理解决。看来,NH₃ 会有更大的空调市场份额。

另一种传统天然工质是 CO₂,现已引起注意,其优点也是 ODP=0、GWP 值为 1。主要问题是其临界温度低(31℃),因此能效低,而且它是一种高压制冷剂,系统的压力较现有的制冷剂高很多。CO₂ 制冷剂可能应用的领域有以下三个方面。第一是 CO₂ 超临界循环的汽车空调。目前德国已有商用的 CO₂ 空调系统的公共汽车投入公交运输,空调器尺寸与

HFC-134a 相当。第二是 CO₂ 热泵热水加热器。1998 年和 1999 年报道的试验结果,比采用电能或天然气燃烧加热,可节能 75%,水温可从 8℃ 升高 60℃。第三是在复叠式制冷系统中,CO₂ 用作低压级制冷剂,高压级用 NH₃ 或 HFC-134a 作制冷剂。目前欧洲已有 20 台安装于超市中,运行情况表明技术上是可行的。这种系统还适用于低温冷冻干燥。CO₂ 的再次引入,在现代化技术条件下,似乎被认为是制冷空调行业发展中许多有意义的领域之一。

3. 新一代替代工质的开发与实用化

从热力学角度说,新的高效、绿色环保制冷剂,必须具有高的临界温度和低的液相摩尔热容,例如为了替代 HCFC-22,新的替代物的临界温度必须高于 100℃。目前已经有人关注 R161 和 R1311,它们的临界温度分别为 102.2℃ 和 120℃。它们均溶于矿物油,ODP 为零,GWP 值很低。但它们均有一定的急性毒性,R161 还有一定的可燃性,R1311 的稳定性也不够理想。对于这两种化合物,还需要进行长期的理化试验和研究开发工作。

HFC-245ca 被认为是替代 CFC-11 和 HCFC-123 的一种具有前景的替代物,它具有与 CFC-11 相近的饱和压力,呈现出好的稳定性及低的毒性,并且对漆包线的侵蚀比 HCFC-123 有所减轻,但有一定的可燃性。目前还尚需进行深入研究,以确认机组效率和着火的风险性。HFC-245ca/R133mccp 混合物也正在研究中。

HFC-236fa 目前正被考虑用作高温热泵中 HCFC-124 的替代物,其运行压力比 HCFC-124 更接近于 CFC-114,美国海军正考虑用于军用冷水机组中作为一种很有潜力的长期替代物。近年来正在对其效率、设备改造要求、稳定性、材料相容性及毒性等问题进行研究。混合物 HFC-236fa/R134a/R600a 也正研究中。日本提出了用 HFE-245 作为 HCFC-124 的替代,已进行了 8 年研究,尚在进一步研究。

总之,为了适应环保的要求,21 世纪制冷空调行业的发展方向是:绿色环保,高效节能,减少排放,加强回收,注重培训,研究开发。

四、对我国的启示及应采取的对策

1. CFC 与 HCFC 替代工作,是大势所趋,时间紧

(上接第 9 页)

度,快速的工业化和城市化的过程是无法避免的,但其中也面临着道路选择的问题。从发达国家的经验看来,人们对自身生活环境的关注会随着生活水平的提高而提高。因此,按照我国的发展目标,在 21 世纪环境问题将更加受到社会的普遍重视。生态工业所倡导的一体化的思想和自力更生的发展方向对我们这个世界第一的人口大国如何规划未来是有重大借鉴意义的。

参考文献

- [1] 苏伦·埃尔克曼. 工业生态学. 1999,经济日报出版社
- [2] Tim Lang and Colin Hines: The New Protectionism, Earthscan, Publications Ltd., London, 1994, p. 3, p. 126

迫。从我国情况看,当前应首先抓好 CFC-12、CFC-11、R502 等含 CFC 物质的转轨工作;而 HCFC 类物质替代物是近来发达国家的研究开发重点,发展迅速,我们应积极跟踪,及时掌握动向,进行必要的研究工作,以期开发出适合我国国情的替代物。

2. 替代物发展呈现“百花齐放”格局。一方面是由于一些大公司激烈的市场竞争,另一方面也反映了替代物自身各自存在优缺点的状况,而且看来在相当长一段时间内仍将呈现共存局面。因此,国内在实现转轨过程中,出现几种方案也在所难免,不宜匆忙采取硬性的“统一”政策。

3. 正确认识混合制冷剂的作用,给予其足够的重视和“地位”。事实上,不但 HCFC-22 和 R502 的替代物主要都是混合物,即使 CFC-12 的替代物中,混合物也占了相当份额。究其原因,混合物可以充分发挥“优势互补,取长补短”的作用,例如在发挥环保性能、热工性能和使用性能好的易燃工质(包括碳氢化合物,HFC-32 和 HFC-152a)优势的同时,采用可抑制其易燃性的其他工质构成混合物,从整体上更易较好地满足和折衷诸多方面的要求,特别是有些混合物,可以更好地具有低 GWP、高效、安全、直接充灌、降低转轨成本等优点。

4. 一个企业以至整个行业在实现替代物的转轨工作中,必须面临一种选择。应该根据自身特点、条件以及实际需要,全面权衡安全、环境、能效、投入等诸多方面,从技术与经济上作出折衷考虑,以达优化平衡,走有利于发展我国民族工业的路子。具体地说,在能采用过渡方案时,宜尽量采用,而不必盲目追求“一步到位”。这样一方面可以在尽量少投入的条件下,达到保护环境的需要,另一方面还可以争取主动,避免盲目跟踪,以留有足够的时间和余地,静观国际上替代物的发展趋向,作出合适的决策。

5. 从空调制冷行业来看,国际上已要求在 2040 年前实现 HCFC-22 的替代,注意开发 HFC 制冷剂的利用技术,同时考虑保护臭氧层和气候变暖的问题。我国应该加强低 GWP 值、高效节能的新制冷剂的跟踪、开发和利用,包括 HCFC-123 制冷剂替代物的评价和探索,以及提高能效和减少泄漏技术的开发和研究。

6. 积极跟踪,注意天然工质的研究开发。

(责任编辑 王宏章)

- [3] E. V. Weizsacher, A. B. Lovins, L. H. Lovins (1997), Factor Four, London: Earthscan, P34-35
- [4] Kym Anderson (1996), 'Environmental Standards and International Trade', Annual World Bank Conference on Development Economics 1996, Washington: World Bank, P317-318
- [5] 世贸体制受到自身成就的威胁. 参考消息, 1999-12-5, 第 4 版
- [6] 南北分歧, 西雅图会议气氛紧张. 参考消息, 1999-12-4, 第 4 版
- [7] Porter M. E., C. van der Linde (1996), 'Towards a New Conception of the Environment-Competitiveness Relationship' Journal of Economics Perspectives 9(4): P97-118

(责任编辑 王宏章)