



ASHRAE 34-2010 标准的 解读与述评

中国建筑科学研究院 汪训昌[☆]

摘要 概述了 ASHRAE 34-2010 出版的时间背景,详细介绍了 12 条修订内容。论述了 2010 版本修订的主要内容与问题,并提出笔者的思考。

关键词 制冷剂 命名 编号方法 安全分组分级 毒性 可燃性 不饱和烯烃 同分异构体

Interpretation and review of ASHRAE 34-2010

By Wang Xunchang[★]

Abstract Summarizes the time background of ASHRAE 34-2010, followed by detailed contents of 12 revise items. Discusses the main revised contents and problems existed, and presents the author's review and reflection.

Keywords refrigerant, designation, numbering, safety group classification, toxicity, flammability, unsaturated olefin, isomer

★ China Academy of Building Research, Beijing, China

①

0 引言

ASHRAE 34 标准的全名为《制冷剂的命名与安全分级》。该标准第一次是以 ASRE(American Society of Refrigerating Engineers)标准名义发表于 1957 年。从 20 世纪 90 年代开始,ASHRAE 对其制订的所有标准不断以补遗的形式加以更新,经过几年积累再进行一次修订,所谓修订就是把前一版本与后续的若干补遗合并在一起,形成标准修订版。21 世纪以来,ASHRAE 34 标准已先后出版过 3 个版本:2001 年版^[1]、2004 年版^[2]、2007 年版^[3]。本文介绍的 2010 年版,就是 2007 年版与后续 3 年累积的 37 项补遗合并在一起的修订版,全名为:ANSI/ASHRAE Standard 34-2010; Designation and safety classification of refrigerants^[4]。

1 背景

众所周知,从 20 世纪 70 年代末开始,制冷剂的筛选、使用、演变、研发都和臭氧层耗损与全球气候变暖密切相关。在 80 与 90 年代,由于人们只强调保护臭氧层,忽视了全球的气候变暖,形成了以 ODP 为零而 GWP 很高的氢氟烃(HFC)替代 ODP 较高的 CFC 与较低的 HCFC 的技术路线,为了加速

淘汰 CFC 与 HCFC,研发与生产出了众多的 GWP 值很高的 HFC 制冷剂及其混合制冷剂。随着全球气候变暖日益加剧,人们开始认识到这种替代技术路线的片面与错误,《蒙特利尔议定书》已经要求发展中国家选用对全球气候影响较小的制冷剂去替代与淘汰氢氯氟烃(HCFC),而发达国家的科学界、工程界和政策制订的决策层也正在酝酿与淘汰 HCFC 几乎同步的淘汰 HFC 的时间表,呼吁逐步削减高 GWP 值的 HFC 的生产与消费。故近 10 年来,国际制冷空调行业与化工行业一方面积极开展了对自然工质与氢烃的应用研究,另一方面又对新型的单一成分与混合制冷剂进行了基础性、创新性的探索与研发,而且这种研究、探索与研发都紧紧抓住了制冷剂的安全标准和不降低制冷剂能效的要求。

幸运的是,这种研究、探索与研发在近 3 年来有了新的突破,获得了初步成果,找到了一些不饱和和烯烃的同分异构体,其大气寿命极短,ODP=0,

①☆ 汪训昌,男,1936 年 3 月生,研究生,研究员
100013 北京北三环东路 30 号
(010) 84274556
E-mail: xunchangwang@263.net.cn
收稿日期:2011-02-21

GWP 值很低,且理论能效和目前的一些主流制冷剂相匹配,难燃低毒。ASHRAE 34 作为一项名为《制冷剂的命名与安全分级》的标准,及时、忠实地去反映与总结这些成果、进步与发展趋势,并为今后进一步发展,从标准化角度对自身作了必要的扩充,暗示了未来的发展方向,为标准的延伸创造了发展空间。这就是 ASHRAE 34-2010 出版的时代背景,也正是我们需要对该标准进行认真阅读、学习、研究、思考的原因。

2 2010 年版的修订概况

2010 年版与 2007 年版相比较,增补内容概括如下。

2.1 在第 3 章的名词术语中增补了 6 条名词术语,即:燃烧速度(burning velocity);可观测到的最低影响水平(LOEL—lowest observed effect level);居留暴露极限(OEL—occupational exposure limit);烯烃(olefin);火焰传播速度(propagation velocity of flame);不饱和的(unsaturated)。其中最重要和核心的名词术语是“不饱和的”“烯烃”,其余 4 个增补名词术语都是因为引入了“不饱和烯烃”后才派生出来的。

2.2 第 4.1 节中,对 2007 年版 4.1.7 节作了增补,如果化合物是烯烃,增加了将最靠近双键的那个末尾碳指定为 1 的编号的规定;把 2007 年版 4.1.10 节中“含溴丙烷系列同分异构体不能用此方法单独指定”的内容写进 2010 年版,作为 4.1.12 节,并增补了 4.1.10 与 4.1.11 两小节。

新增的第 4.1.10 节对丙烯系列同分异构体,规定了在编号后如何用两个附加的英文小写字母进行识别,第一个附加小写字母(x,y,z)表示所置换中间碳位置上的元素(—Cl,—F,—H),第二个附加小写字母(a,b,c,d,e,f)代表在末端亚甲基碳上的置换基团($=CCl_2$, $=CClF$, $=CF_2$, $=CHCl$, $=CHF$, $=CH_2$)。当存在立体同分异构体时,还要在两位小写英文字母后再附加后一位有括号的大写字母(E)或(Z),其中(E)表示异侧的立体同分异构体,(Z)表示同侧的立体同分异构体。

新增的第 4.1.11 节的小标题为:扩充到 4 个碳原子的化合物。实际上这一小节完全是在为未来的不饱和丁烯同分异构体制订命名规则,在当前尚未研发出适合于作为制冷剂的不饱和丁烯类同分异构体的情况下,似乎用处不大。

2.3 由于 2010 年版引入了不饱和烯烃同分异构体,故与 2007 年版相比,2010 年版第 5.2.2 节的组分命名前缀中,增补了有关不饱和卤化烯烃前缀的命名规定的内容。把原来的饱和卤化烃 CFC, HCFC, HFC 中末尾代表“碳”的 C 用 O 来替代,故前缀分别改为 CFO, HCFO, 与 HFO。此类不饱和卤化烯烃是卤化有机化合物的子类,比它们对应的饱和化合物具有明显缩短的大气寿命。

2.4 在第 6 章的安全分组分级中,对于单一成分制冷剂与混合制冷剂的毒性、可燃性分级作了以下两方面修改与补充。

2.4.1 对于毒性分级指标,在毒性划分的指标名称上,2010 年版采用了 PEL(permissible exposure level)指标或推荐的 OEL(occupational exposure limit)指标替代了 2007 年版所用的 TLV-TWA(threshold limit value-time-weighted average)指标。PEL 指标中文译为“允许暴露水平”。它是由美国职业安全与卫生机构所制订的 TWA 浓度,是为每天正常工作 8 h,每周正常工作 40 h,几乎所有工人都能重复地暴露在此环境下而没有不良反应而制订的指标。对于一般还没有制订 PEL 指标的物质,可采用由一些化学生产制造商所发表的居住暴露极限 OEL。TLV-TWA 中文翻译为:“最高允许浓度时间加权平均值”。它是对于每天正常 8 h 工作和每周 40 h 正常工作的时间加权平均浓度,几乎所有的工作人员可以在这种浓度下重复地暴露而不会产生不利的影响。此定义需要得到 ACGIH(美国政府工业卫生学家会议)的同意才能修改,所以在 2010 年版中改为采用 PEL 或 OEL 指标。

2.4.2 对于可燃性分级指标,在可燃性分级上仍旧是原来的 1,2,3 的三个等级,但在 2 级中增加了一个可任选的 2L 级的子级,并增加了燃烧速度的划分指标。在试验环境参数上,把可燃性试验的环境温度从 2007 年版的 100 °C 降为 60 °C。故对 6.1.3 节(可燃性分级)、6.1.3.2 节(2 级可燃性)、6.1.3.5 节(燃烧热)与 6.1.4 节(分组合级矩阵)都作了增补修改。

2.5 在第 7 章的制冷剂浓度极限(RCL)中,首先对单一成分制冷剂的 7.1.1 节中的麻醉或中枢神经系统(CNS)影响和 7.1.2 节的缺氧极限(ODL)作了增补修改。在 7.1.1 节中,除了 2007 年版所规定的老鼠或大白鼠在旋转设备中有 50% 丧失了

正确判断方向能力的 10 min 的 50% 有效浓度 (EC_{50}) 之外, 2010 年版中增补了受测试的老鼠或大白鼠在旋转设备中, 有 80% 观察不到有影响的浓度水平 (NOEL), 并在这二者中取较高浓度的规定。在 7.1.2 节中, 对不同海拔高度段的缺氧极限 (ODL), 2010 年版对 2007 年版作了增补, 规定写得更明确了, 在低于 1 000 m 海拔高度的地方, 其 ODL 的体积分数应该是 0.14; 在海拔高于 1 000 m, 而又低于或等于 1 500 m 的地方, 其 ODL 的体积分数应该是 0.112; 在高于 1 500 m 海拔高度的地方, 其 ODL 体积分数应该是 0.069 1。

对于 7.2 节的混合制冷剂, 2010 年版基于 2007 年版原文, 增补了以下内容: “在资料性附录 G 中总结归纳了计算一种混合制冷剂的急性中毒暴露极限 (acute-toxicity exposure limit, ATEL) 与 RCL 所采用的计算。这种计算还可以采用计算程序或电子计算表来进行。”

在 7.3 节计算的数据中, 2010 年版只在 2007 年版原文最后增补了一句话: “只要证明这些数据是经过检查的同一资料”。

2.6 在第 9 章的申请说明中增补很少, 只对 9.1.2 节的费用和 9.6.1 节急性中毒作了少量增补, 而新增了 9.7.2 节燃烧速度的资料。

对于 9.1.2 节的费用, 2007 年版只写了“不存在申请费用”一句话。但在 2010 年版本中, 除了仍旧声称“不存在申请费用”问题之外, 增补了申请者要向 ASHRAE SSPC 34 委员会交付寄发申请复印件的费用, 并称更多的信息要申请者直接与 ASHRAE 标准管理者联系沟通。

对于 9.6.1 节的急性中毒, 2010 年版要求申请报告中应该包括的短期中毒数据, 比 2007 年版增加了两项数据: 感觉缺失和中枢神经系统影响; 其他避害能力损伤的影响与永久性伤害。

在 9.7 节可燃性资料中, 对于申报 2L 级的制冷剂与混合制冷剂, 2010 年版中新增了要求申请者提供燃烧速度信息的第 9.7.2 节。要求对所使用试验方法进行完整描述; 要提供对 R32, R152a 及其他燃烧速度在 10 cm/s 上下的 2 级制冷剂的对比测试结果, 以证明其测试方法的准确性; 并要求有在 LFL 浓度至少比标准浓度提高 25% 的化学计量浓度范围内重复试验结果。

2.7 在第 10 章的参考文献中, 2010 年版保留了

2007 年版 14 项文献中的 5 项, 更换、更新与增加的共 10 项。

2.8 对于表 1, 2, 3 的增补。在单一成分制冷剂的数据与安全分级的表 1 中, 制冷剂数量从 2007 年版的 57 种增加到 2010 年版的 58 种, 只增加了不饱和烯烃同分异构体 R1234yf。在混合制冷剂的数据与安全分级的表 2 中, 由 2007 年版的 57 种增加到 2010 年版的 71 种, 其中非共沸混合制冷剂增加了 13 种, 共沸混合制冷剂增加了 1 种。在可燃性分级的表 3 中, 只是把 2007 年版 100 °C 与 60 °C 的两种环境温度条件, 在 2010 年版中统一为 60 °C 的环境温度条件。

2.9 在资料性附录 A——同分异构体命名实例中, 表 A1——乙烷系列同分异构体与表 A2——丙烷系列同分异构体的数量均没有变化, 只是新增了表 A3——丙烯系列同分异构体, 共 7 种。

2.10 在资料性附录 C, D, E 中, 附录 C 的参考书目由 2007 年版的 2 篇增加到 2010 年版中的 4 篇, 其中更新 1 篇、新增 2 篇。

附录 D 的表 D1——单一成分制冷剂的数据由 2007 年版的 54 种增加到 2010 年版中的 56 种, 新增了戊烷 R601 和不饱和烯烃 R1234yf。附录 D 的表 D2——混合制冷剂的数据由 2007 年版的 45 种增加到 2010 年版中的 71 种, 其中新增非共沸混合制冷剂 25 种, 共沸混合制冷剂 1 种。

附录 E 中, 单一成分制冷剂的毒性与可燃性数据由 2007 年版的 32 种增加到 2010 年版中的 34 种, 新增了 R601 与 R1234yf。

2.11 资料性附录 F 是新增加的附录, 给出了计算混合制冷剂 R125/290 燃烧热的计算实例。其中 F1 给出了化学反应 5 个步骤的化学反应计算式; F2 给出了计算该混合制冷剂燃烧热的 2 个步骤与公式。表 F1 给出了 13 种制冷剂生成热焓的实例。

2.12 2010 年版中的资料性附录 G 也是完全新增的附录, 给出了计算混合制冷剂 R410A 的 RCL (制冷剂浓度极限) 与 ATEL (急性中毒暴露极限) 的实例。

3 修订的几个主要内容与问题

3.1 2007—2010 年期间所批准认定的制冷剂数量。对照 2010 年版与 2007 年版中的表 1 与表 D1, 单一成分制冷剂只新增加了戊烷 R601 和不饱

和丙烯 R1234yf。对照表 2 与表 D2,新增加了非共沸混合制冷剂 13 种,共沸混合制冷剂 1 种。现将新增加的这些制冷剂的组分与质量百分比、组分的允许偏差、居留暴露极限(OEL)、安全分组、

制冷剂浓度极限(RCL)、平均分子量、泡点、露点等参数汇总在表 1 中,供读者比较参考。特别值得注意的是:表 1 中没有包括从 2004 年版到 2007 年版所新增制冷剂的数量。

表 1 ASHRAE 34 标准 2010 年版相对于 2007 年版所新增的混合制冷剂与单一成分制冷剂的安全分组、RCL、平均分子量、泡点和露点数据

制冷剂编号	组分(质量分数/%)	允许偏差	OEL ¹⁾ 体积分 数/10 ⁻⁶	安全 分组	RCL ²⁾			按法规分级的高 毒性或毒性 ³⁾	平均分子 量	泡点/ ℃	露点/ ℃
					体积分 数/10 ⁻⁶	质量浓度					
						g/m ³	lb/cf ³				
非共沸混合制冷剂											
429A	RE170/152a/600a (60.0/10.0/30.0)	(±1.0/±1.0/±1.0)	1 000	A3	6 300	13	0.81		50.8	-26.0	-25.6
430A	R152a/600a (76.0/24.0)	(±1.0/±1.0)	1 000	A3	8 000	21	1.3		64.0	-27.6	-27.4
431A	R290/152a (71.0/29.0)	(±1.0/±1.0)	1 000	A3	5 500	11	0.69		48.8	-43.1	-43.1
432A	R1270/E170 (80.0/20.0)	(±1.0/±1.0)	710	A3	1 200	2.1	0.13		42.8	-46.6	-45.6
433A	R1270/290 (30.0/70.0)	(±1.0/±1.0)	880	A3	3 100	5.5	0.34		43.5	-44.6	-44.2
433B	R1270/290 (5.0/95.0)	(±1.0/±1.0)	950	A3	4 500	8.1	0.51	都没有规定	44.0	-42.7	-42.5
433C	R1270/290 (25.0/75.0)	(±1.0/±1.0)	790	A3	3 600	6.6	0.41	都没有规定	43.6	-44.3	-43.9
434A ⁴⁾	R125/143a/134a/600a (63.2/18.0/16.0/2.8)	(±1.0/±1.0/±1.0/ +0.1, -0.2)	1 000	A1	37 000	320	20	都没有规定	105.7	-45.0	-42.3
435A	RE170/152a (80.0/20.0)	(±1.0/±1.0)	1 000	A3	8 500	17	1.1	都没有规定	49.04	-26.1	-25.9
436A	R290/600a (56.0/44.0)	(±1.0/±1.0)	1 000	A3	4 000	8.1	0.5	都没有规定	49.33	-34.3	-26.2
436B	R290/600a (52.0/48.0)	(±1.0/±1.0)	1 000	A3	4 000	8.1	0.5	都没有规定	49.87	-33.4	-25.0
437A	R125/134a/600/601 (19.5/78.5/1.4/0.6)	(+0.5, -1.8/+1.5, -0.7/ +0.1, -0.2/+0.1, -0.2)	990	A1	19 000	81	5.0	都没有规定	103.7	-32.9	-29.2
438A	R32/125/134a/600/601a (8.5/45.0/44.2/1.7/0.6)	(+0.5, -1.5/±1.5/±1.5/ +0.1, -0.2/+0.1, -0.2)	990	A1	19 000	79	4.9	都没有规定	99.1	-43.0	-36.4
共沸混合 制冷剂 ⁵⁾											
共沸混合 制冷剂 ⁵⁾	组分(质量分数)/%	允许偏差	OEL ¹⁾ 体积分 数/10 ⁻⁶	安全 分组	RCL ²⁾			按法规分级的高 毒性或毒性 ³⁾	共沸混合 物分子量	共沸温度/ ℃	标准泡点/ ℃
					体积分 数/10 ⁻⁶	g/m ³	lb/cf ³				
510A	RE170/600a (88.0/12.0)	(±0.5/±0.5)	1 000	A3	7 300	14	0.87	都没有规定	47.24	-25.2	-25.2
不饱和烯烃											
不饱和烯烃	化学名称	分子式	OEL ¹⁾ 体积分 数/10 ⁻⁶	安全 分组	RCL ²⁾			按法规分级的高 毒性或毒性 ³⁾	共沸混合 物分子量	共沸温度/ ℃	标准泡点/ ℃
					体积分 数/10 ⁻⁶	g/m ³	lb/cf ³				
R1234yf	2,3,3,3-tetrafluoro-1-propene	CF ₃ CF=CH ₂	400	A2L	16 000	75	4.7	都没有规定			

注:1) 此 OEL,除非有其他说明,就是第 2 章中所定义的 8 h 的 TWA;指定为 C 表示了最高极限。

- 2) 数据来源:① J. M. Calm. ARTI Refrigerant Database, Air-Conditioning and Refrigeration Technology Institute (ARTI), Arlington, VA, July 2001. ② J. M. Calm. Toxicity Data to Determine Refrigerant Concentration Limits. Report DE/CE 23810-110, Air-Conditioning and Refrigeration Technology Institute (ARTI), Arlington, VA, September 2000. ③ J. M. Calm. The Toxicity of Refrigerants. Proceedings of the 1996 International Refrigeration Conference, Purdue University, West Lafayette, IN; 157-162, 1996. ④ D. P. Wilson, R. G. Richard. Determination of Refrigerant Lower Flammability Limits (LFLs) in Compliance with Proposed Addendum p to ANSI/ASHRAE Standard 34-1992 (1073-RP). ASHRAE Transactions 2002, 108(2). ⑤ D. W. Coombs. HFC-32 Assessment of Anesthetic Potency in Mice by Inhalation. Huntingdon Life Sciences Ltd., Huntingdon, Cambridgeshire, England, February 2004 and amendment February 2006. ⑥ D. W. Coombs. HFC-22 An Inhalation Study to Investigate the Cardiac Sensitization Potential in the Beagle Dog. Huntingdon Life Sciences Ltd., Huntingdon, Cambridgeshire, England, August 2005.
- 3) 其中高毒性与毒性是按国际消防法规、统一消防法规和 OSHA 管制条例来定义的,“都没有规定”是把这些制冷剂的毒性看作比这些分组中任何一种都低。
- 4) 在海拔高度高于 1 500 m 的位置,此制冷剂的 ODL 与 RCL 应该是 0.069 1。
- 5) 共沸混合制冷剂在生成时彼此温度与压力不同条件下组分间出现了某种分离。其分离的程度取决于特定的共沸混合制冷剂与硬件系统的配置。

3.2 2010 年版批准认定制冷剂的特征与应用前景。单一组分制冷剂的表 1 和表 D1 中唯一新增了 R1234yf 制冷剂,反映了国际制冷界在筛选与搜

索新型制冷剂方面有了新的突破,找到了一种不饱和和四氟丙烯同分异构体,即 R1234yf,作为未来汽车空调制冷剂 R134a 的替代制冷剂。一些权威测

试已证明:该种制冷剂的大气寿命(τ)=11 d, $ODP=0,GWP_{100yr}=4$,并已通过一系列急性毒性试验和慢性中毒试验^[5],故在 2010 年版表 1 中给出其 OEL 体积分数为 4×10^{-4} ,RCL 体积分数为 0.016,质量浓度为 75 g/m³。其 LFL(lower flammability limit)值为体积分数 0.062;在(5 000±350) mJ 时点不着火,在(10 000±350) mJ 时才能点着火,远高于 R32 与氨;燃烧速度为 1.5 cm/s(R32 为 6.7 cm/s,R717 为 7.2 cm/s)。因此,其安全分组被列为 A2L。而一些在汽车空调替代 R134a 的应用试验已证明具有和 R134a 相接近的性能与能效,近一两年,某些公司已经先后公布了有关 R1234yf 的热物性实验测试数据和实测的状态方程参数^[6-7],故被认为是一种具有良好替代前景与潜力的制冷剂。

从表 1 中不难看出,新增的 13 种非共沸混合制冷剂和 1 种共沸混合制冷剂的组分,基本上采用了以下思路来配制二元、三元混合制冷剂,即:以 $ODP=0,GWP$ 值较低或为零,热力学性能良好的 R32,R152a,R125,R170,R290,和不饱和丙烯 1270 为骨干制冷剂,以 R600a,R600,R601,R601a 作辅助制冷剂来降低 GWP 、改善热力学性能。因为 ASHRAE 34 标准定名为《制冷剂的命名与安全分级》,不提供有关热力学性能数据,故难于预测其应用前景,但根据以往经验,如果这些新增混合制冷剂的申请单位或个人不能进一步、及时提供相应的完整热力学性能、动力学性能数据、和某些应用中的能效资料,恐怕也难于被制冷空调设备厂商所采纳与应用,恐难于成为像 R407C,410A 与 404A 那样在某个时期、某个应用领域中的主流替代混合制冷剂。

3.3 未来新型制冷剂的研发方向 R1234yf 的研发成功给人们提供了一种新思路,启示了人们设法从不饱和氟化烯烃的同分异构体中搜索与筛选合适的替代制冷剂。这种思路是基于两个基本原理:1)从分子结构看,因为所有不饱和烯烃都具有不稳定的双键碳,这类化合物大气寿命必然极短,故其 GWP 值一定很小;2)从组分看,只要不含氯与碘,仅仅是一种氟化合物,就不会耗损臭氧层, $ODP=0$,有可能具有不错的热物性。

以制冷空调行业为例来说,为了保护臭氧层淘汰 R12,R11 和 R22,采用了以 R134a 替代 R12,用

R123 替代 R11,和先用 R407C、后又改用 R410A 替代 R22。那时候筛选替代制冷剂有三条基本原则:1)替代制冷剂的 ODP 应为零或接近于零;2)替代制冷剂的安全分组应属 A1 组或 B1 组;3)两者热物性与能效相近。当时根本不考虑全球气候变暖问题。但是进入 21 世纪后,随着全球气候变暖日益加剧,人们对于臭氧层耗损与气候变化的相互作用关系的认识日趋清楚,欧洲对汽车空调所用制冷剂的 GWP 数值规定了明确限值。目前,《蒙特利尔议定书》已经明确要求,发展中国家采用对气候影响较小的制冷剂替代 HCFC-22;发达国家也正在酝酿逐步削减 HFC 的生产量与消费量。因此,实际上,高 GWP 值的单一成分制冷剂和混合制冷剂已经成为人们心目中将要逐步淘汰的制冷剂,只不过目前在国际上尚未制订统一的淘汰时间表。

2010 年版正式发表时,ASHRAE SSPC 34 只批准认定了 R1234yf,所以在 2010 年版中只好在资料性附录 A——同分异构体的命名实例中,在原来的乙烷系列同分异构体的表 A1 和丙烷系列同分异构体的表 A2 基础上新增了表 A3,列举了不含氯与溴的不饱和丙烯的 7 种同分异构体(含立体同分异构体)的命名,如表 2 所示。

表 2 不饱和氟化丙烯系列中的 7 种同分异构体			
同分异构体编号	化学分子式	立体同分异构体	
		纯化学与应用化学国际联盟(IUPAC)命名	美国化学学会(ACS)命名
R1234yc	$CH_2F-CH=CF_2$		
R1234zc	$CHF_2-CH=CF_2$		
R1234ye(E)	$CHF_2-CF=CHF$	Entgegen	Trans
R1234ye(Z)	$CHF_2-CF=CHF$	Zusammen	Cis
R1234ze(E)	$CF_3-CH=CHF$	Entgegen	Trans
R1234ze(Z)	$CF_3-CH=CHF$	Zusammen	Cis
R1234yf	$CF_3-CF=CH_2$		

对于不饱和氟化丙烯系列同分异构体来说,除了表 2 所列 7 种之外,还有好几种,如果再扩充到具有 4 个碳原子的不饱和氟化丁烯系列同分异构体,其数量将更多,此类物质将是一个家族。它们的特征是不含氯、具有双键碳的同分异构体,故其普遍特性将是大气寿命极短、 $ODP=0,GWP$ 极小,故这类物质乃是今后寻找与筛选对全球环境友善制冷剂的目标候选物,ASHRAE 34-2010 标准目前的这种表达方式实际上就是暗示了未来新型制冷剂的研发方向。

3.4 在安全性上作了哪些更明确、更严格的修改?在毒性级别划分上,过去版本中一直沿用基于用来

计算最高允许浓度时间加权平均值($TLV-TWA$)的数据作为分级指标,在 2010 年版中修改为采用允许暴露水平(PEL)或居留暴露水平(OEL)作为分级指标,但仍旧以体积分数 4×10^{-4} 为分级分界线。这是因为 $TLV-TWA$ 定义数据的任何修改都需要获得 ACGIH 同意,很不方便。

由于全球气候变暖的加剧,近年来特别强调了选用低 GWP 值制冷剂的重要性,迫使人们去思考与重新评价一些 GWP 值较低的 HFC 制冷剂(如: $R152a$, $R32$, 及 $R290$ 与 $R1234yf$)的轻微可燃性对工程应用可能带来的风险性,故对于原被划为 2 级可燃性的制冷剂,又提出了一个燃烧速度的新指标。以便在这 2 级可燃性制冷剂中,当燃烧速度低于或等于 10 cm/s 的制冷剂划为 2L 级,所以在安全分组上,2010 年版新增加了 2 级的子组: $A2L$ 与 $B2L$ 组,总的安全分组由原来的 6 组变成了 8 组。这一修改旨在使那些热力学性能优良、 GWP 值较低、只是稍带有轻微可燃性的制冷剂增加被应用的可能性与范围,不至于因笼统划为可燃性 2 级而过度限制其使用。

正由于在 2 级可燃性划分中引入了燃烧速度的新指标,为了统一对可燃下限浓度、燃烧热、燃烧速度三项测试的环境温度条件,在 2010 年版中,又把 2007 年版中的 100°C 与 60°C 两种测试环境温度统一为 60°C 环境温度。

3.5 新增资料性附录 F 与 G 的意义何在? 在 2010 年版最后的 8 项附录中,其中资料性附录 F 与资料性附录 G 是两个新增加的附录。资料性附录 F 给出了计算 $R125/290$ 混合制冷剂燃性热的计算实例;资料性附录 G 给出了计算 $R410A$ 混合制冷剂的 RCL (制冷剂浓度极限)与 $ATEL$ 的实例。这两个资料性附录对于新型混合制冷剂的研发者和向 ASHRAE 标准 SSPC 34 申请新型混合制冷剂编号批准的申请者极有参考价值,以便提供准确的和可以被公认的有关可燃性与毒性的数据。

4 述评与思考

4.1 2010 年版的时代特征。2007—2010 年期间,全球气候变暖加剧,《蒙特利尔议定书》通过了加速淘汰 HCFC 的调整案^[8],首次明确在淘汰 HCFC 过程中应采用对气候影响小的制冷剂替代 HCFC。欧洲议会通过了在 2011 年在新型汽车空调中禁止使用 GWP 值高于 150 的制冷剂^[9]。发达国家及一些

岛国正在酝酿修正《蒙特利尔议定书》,由单纯的保护臭氧层修改为保护臭氧层与气候系统的双重宗旨,并制订出逐步削减 HFC 生产与消费的时间表^[10-11]。在此时代背景下,ASHRAE 34-2010 标准中首次颁布了第一种大气寿命极短、 $ODP=0$ 、 GWP 值极低、性能上可替代 $R134a$ 的不饱和氟化丙烯同分异构体制冷剂,即 $R1234yf$ 。在制冷剂发展史上具有里程碑意义。

4.2 全新的研发思路。一些公司宣布 $R1234yf$ 的研发成功,并获得国际社会的公认,标志着开辟了一条既能保护臭氧层,又能保护气候系统的研发新思路。人们已从现有的单纯的天然工质、碳氢化合物、卤化烷烃、不饱和烯烃中筛选与组合制冷剂,进入到不饱和烯烃的同分异构领域,运用分子热力学方法去寻找、筛选与组合对环境全面友善的、高能效又安全的制冷剂。

4.3 开辟了新的发展道路。新增的名词术语的定义、新增的章节、新增的附录既总结、概括了研发新型制冷剂的成果与认识,又为未来新型制冷剂的发展作好了标准化命名与安全分组分级上的必要铺垫与准备,开辟了新的发展道路,在某种程度上也暗示了新型单一成分制冷剂与混合制冷剂的未来发展方向。

4.4 需要用科学的思维方法学习新标准。如果单纯从文字与章节数量的增补来看,2010 年版与 2007 年版相比较的确变化并不大,甚至从表面形式的总页数来看似乎减少了,从 2007 年版的 53 页削减为 2010 年版的 44 页。但是从增补内容看,增加了许多崭新内涵,而所新增补的名词术语定义、命名方法、安全分组分级体系及附录,如果和这几年的科学发展、国际政策变化、技术进步联系起来看,就会感到具有划时代意义。因此,我们提倡从制冷剂的发展历史,从人们对于保护臭氧层与气候变化科学认识的演变历史角度去学习理解此新版本。

4.5 结合国情,洋为中用,修订我国相应的国家标准。我国是发展中大国,虽然近 20~30 年来发展与进步很快,但应该承认,我国在基础领域的研究一直很薄弱。ASHRAE 34 标准属一项基础性应用标准。国内制冷空调行业的学术界与产业界对此项基础性标准一直较为重视,并将其引用或不同程度上翻译或转化为国家标准^[12-13],但基本上处于照搬、照抄的阶段与水平。由于国内在制冷剂的毒性与可燃性方面没有开展什么研究,所以基本上

没有什么话语权。但是,中国现在已是一个全球众目所视、要加速淘汰 HCFC 的大国,用什么工质来替代 R22,如何对未来一些替代制冷剂进行安全分组分级,均是不可避免的现实问题。在可燃性的分级上,GB/T 7778—2008^[13],像 ASHRAE 34 标准的 2004 年版和 2007 年版那样,都划分为 1,2,3 的三级,而 ASHRAE 34-2010 和 ISO 817 标准,都在原来二级中增设了 2L 级。在毒性的分级上,GB/T 7778—2008 国标分为 A, B, C 的三级,而 ASHRAE 34-2010 和 ISO 5149 标准,仍都是只划分为 A, B 的两级,是否需要和国际标准统一,这也是需要我们思考的问题。

4.6 要提防和揭露某些国内外商人利用 ASHRAE 的命名编号欺骗国内消费者。在过去 20 年的 CFC 制冷剂的淘汰替代过程中,国内的一些研究单位、大专学校与企业做了许多研发工作,提出了许多有价值的混合制冷剂的配制方案,并获得了 ASHRAE 标准 SSPC 34 的批准认定。从 ASHRAE 34 标准(不管是老版本,还是新版本)第 9 章的申请说明中可获知,申请 ASHRAE 的制冷剂编号是一个公开、公正、科学、严格的审查与批准过程,申请单位与个人必须向 ASHRAE 标准 SSPC 34 提交完整、可靠的制冷剂化学名称、分子式、混合制冷剂的组分与质量配比、允许偏差、标准沸点、泡点、露点、各种毒性测试与可燃性测试的数据资料。待 ASHRAE SSPC 34 审查批准后,ASHRAE 34 标准的单一制冷剂的表 1 和混合制冷剂的表 2 就会列出该种制冷剂的编号,单一制冷剂的化学分子式,混合制冷剂的组分(质量配比)、组分允许偏差、居留暴露极限、安全分组级别、制冷剂浓度极限等数据,以便设备制造商与用户正确选用。这些数据资料在国际上完全是公开透明的,没有任何保密的必要。但是,到中国却变了样。一些单位与个人申请获得了 ASHRAE 标准的制冷剂编号后,只愿意大张旗鼓宣传其混合制冷剂获得了什么编号,对保护臭氧层有什么功效,能替代什么 CFC 与 HCFC 制冷剂,却避而不谈和不愿公布其混合制冷剂的组分、质量配比、安全分组级别、居留暴露极限、制冷剂浓度极限等数据,完全剥夺了用户与消费者的知情权。更有甚者,有的商人竟把使用了含有 98%R12 组分所配制的混合制冷剂宣传为替代 R12 的环保制冷剂,而售价却提高了 5 倍

至 10 倍。希望在今后淘汰与替代 R22 的过程中能杜绝这类骗局再次发生。

参考文献:

- [1] ANSI/ASHRAE. ANSI/ASHRAE Standard 34-2001 Designation and safety classification of refrigerants[S]. Atlanta: ASHRAE, 2001
- [2] ANSI/ASHRAE. ANSI/ASHRAE Standard 34-2004 Designation and safety classification of refrigerants[S]. Atlanta: ASHRAE, 2004
- [3] ANSI/ASHRAE. ANSI/ASHRAE Standard 34-2007 Designation and safety classification of refrigerants[S]. Atlanta: ASHRAE, 2007
- [4] ANSI/ASHRAE. ANSI/ASHRAE Standard 34-2010 Designation and safety classification of refrigerants[S]. Atlanta: ASHRAE, 2010
- [5] Spatz M, Minor B. HFO-1234yf low GWP refrigerant update [C/OL] // Proceedings of the International Refrigeration and Air Conditioning Conference, 2008. <http://tinyurl.com/ktsda6>
- [6] Hulse R, Singh R, Pham H. Physical properties of HFO-1234yf [C] // Proceedings of the 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transport of Refrigerants. Boulder, CO, USA, 2009
- [7] Leck T J. Evaluation of HFO-1234yf as a potential replacement of R-134a in refrigeration applications [C] // Proceedings of the 3rd IIR Conference on Thermophysical Properties and Transport of Refrigerants. Boulder, CO, USA, 2009
- [8] 联合国环境规划署. 关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书缔约方第十九次会议报告——第 XIX/6 号决定: 对《蒙特利尔议定书》附件 C 第一类物质(氢氟氯烃)的调整[R/OL]. http://www.ozone.unep.org/Meeting_Documents/mop/19mop/Mop-19-7c.pdf
- [9] 联合国环境规划署. 关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书缔约方第二十一次会议报告——六、全球升温潜能值较高的臭氧消耗物质替代品(第 XX/8 号决定) [R/OL]. http://www.ozone.unep.org/Meeting_Documents/mop/21mop/Mop-21-8c.pdf
- [10] 联合国环境规划署. 关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书缔约方第二十二次会议, 对《蒙特利尔议定书》的拟议修正——北美三国提案[R/OL]. http://www.ozone.unep.org/Meeting_Documents/mop/22mop/MOP-22-5C.pdf
- [11] 联合国环境规划署. 关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书缔约方第二十二次会议, 对《蒙特利尔议定书》的拟议修正——密克罗尼西亚联邦提案[R/OL]. http://www.ozone.unep.org/Meeting_Documents/mop/22mop/MOP-22-6C.pdf
- [12] 合肥通用机械研究所. GB/T 7778—2001 制冷剂编号方法与安全分类[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001
- [13] 合肥通用机械研究所. GB/T 7778—2008 制冷剂编号方法与安全分类[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008