

2024中国制冷展

制冷剂再生技术与碳中和目标实现路径

韩晓红团队

浙江大学制冷与低温研究所

hanxh66@zju.edu.cn

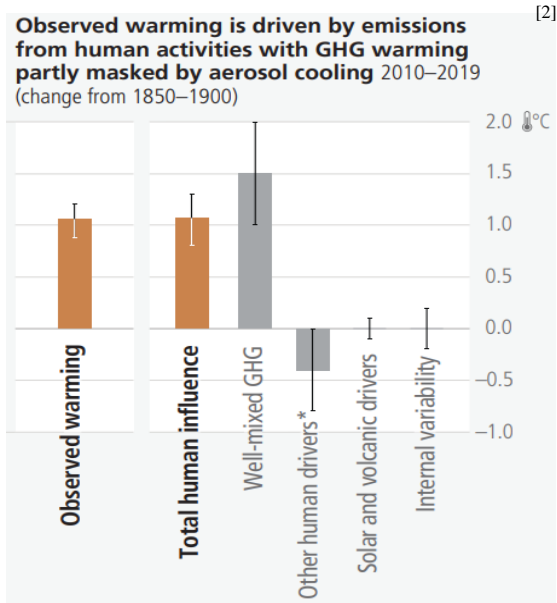
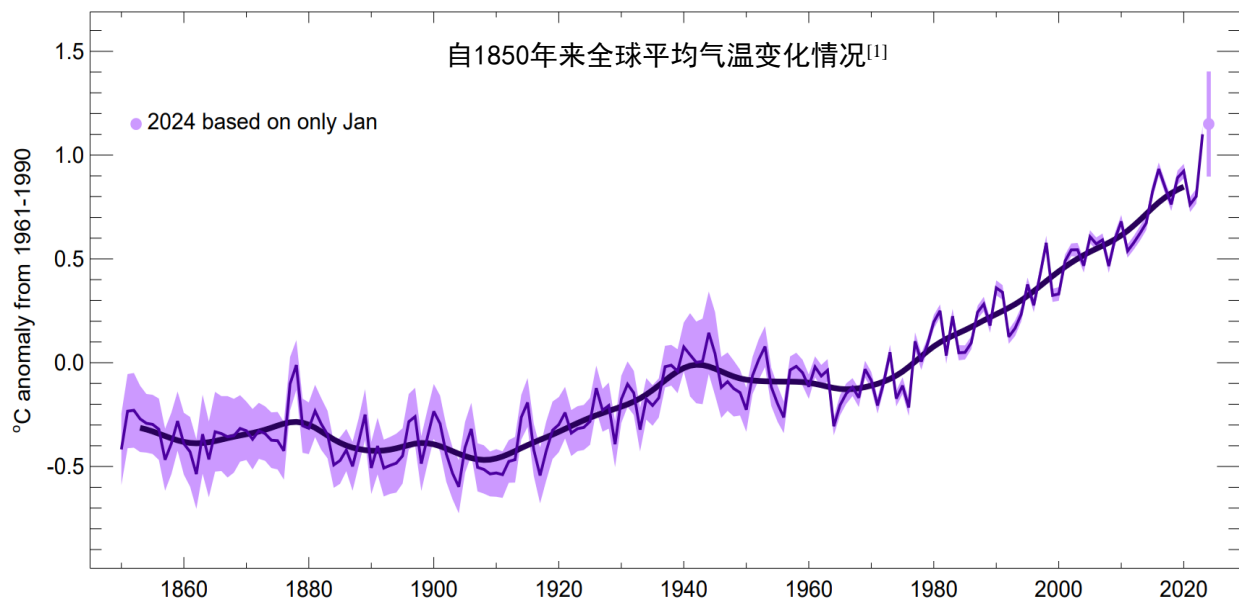


浙江大学
ZHEJIANG UNIVERSITY

目录 CONTENTS

- 01 • 制冷剂排放现状
- 02 • 碳中和目标对制冷剂行业的挑战
- 03 • 制冷剂再生技术的原理
- 04 • 混合制冷剂类型与精馏分离(再生)技术
- 05 • 提出探索制冷剂再生技术促进碳中和目标实现的路径

全球变暖的原因及减少温室气体排放



- 从1970年至今，全球平均温度呈现持续上升的趋势，这对大气、海洋以及生物圈等带来严重的不利影响。
- 造成全球变暖的主要原因是人类活动所导致的温室气体排放，大气中的温室气体浓度持续增加。
- ◆ 为缓解全球气温持续上升的趋势，减少温室气体排放，控制大气中温室气体浓度刻不容缓。

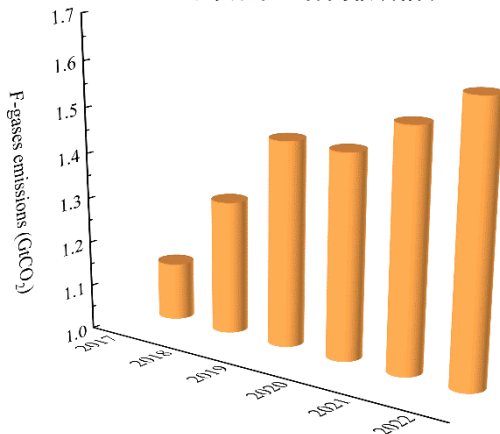
制冷剂排放现状

- ◆ 氟化气体是一种强效的温室气体，它对温室效应的加剧相当于百倍千倍的CO₂。
- ◆ 据联合国环保署(UNEP)统计，2022年全球氟化气体排放量为16.2亿吨二氧化碳当量，与2021年相比增长了5.5%，相较于其他温室气体正在以一个较快的速度在增长^[1]。

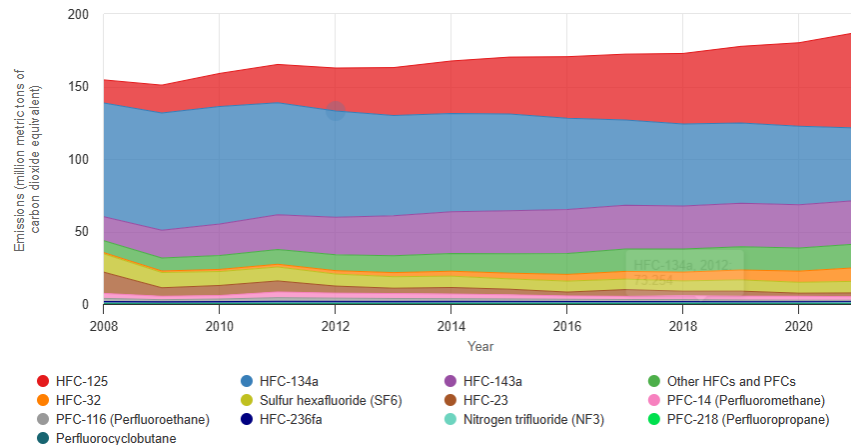
□ R-125、R-134a、R-143a等氢氟烃类制冷剂（Hydrofluorocarbons, HFCs）是主要的氟化气体排放物^[2]，需对它们的使用、生产以及排放进行管控与限制。

Refrigerant	Global Warming Potential, GWP ^[3]
R-125	3500
R-134a	1430
R-143a	4470
R-32	675
R-23	14800

全球氟化气体排放情况^[1]



U.S. Emissions of Fluorinated Gases from Industrial Processes and Product Use, by Gas, 2008–2021 ^[2]

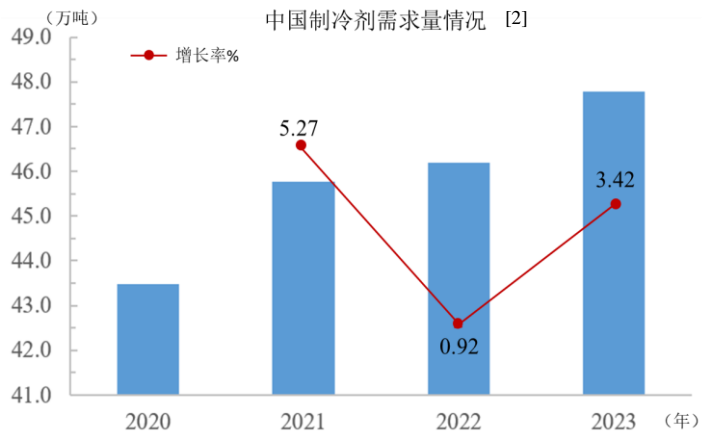
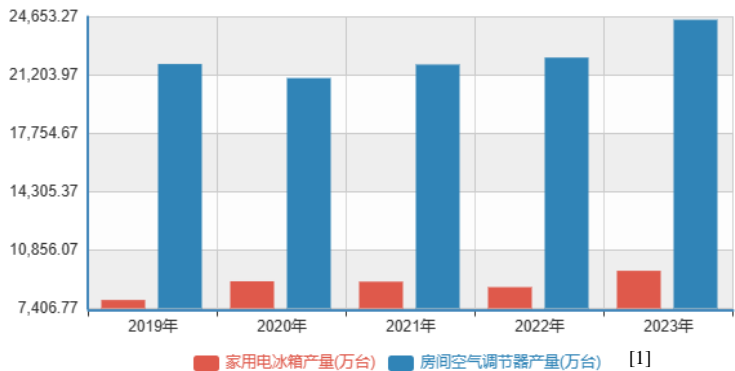


[1] Programme U.N.E. Emissions Gap Report 2023: Broken Record – Temperatures hit new highs, yet world fails to cut emissions (again), 2023.

[2] United States Environmental Protection Agency. Greenhouse Gas Inventory Data Explorer (2023-8-18)

[3] GBT 9237-2017 制冷系统及热泵安全与环境要求

制冷剂供需关系



中国的电冰箱、空调等制冷设备年产量在逐年增加，对制冷剂产生的需求量也在增大。据统计，2023年中国对制冷剂的需求量为47.8万吨。^[2]

需求与供应不匹配 × **制冷剂价格上升**

2024年1月29日，中国生态环境部公布的2024年消耗臭氧层物质和氢氟碳化物生产与使用配额显示：HFCs的内用生产配额为34.2万吨，HCFCs的使用配额为2.6万吨^[3]。



回收得到的制冷剂不受配额限制，可用于相关设备的维修与运转，缓解制冷剂配额限制带来的供应压力。

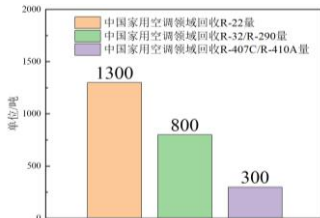
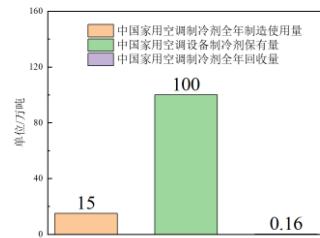
[1] <https://data.stats.gov.cn/easyquery.htm?cn=C01> (国家统计局) [2] <https://www.huaon.com/channel/trend/965059.html>

[3] https://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk05/202402/r20240201_1065470.html

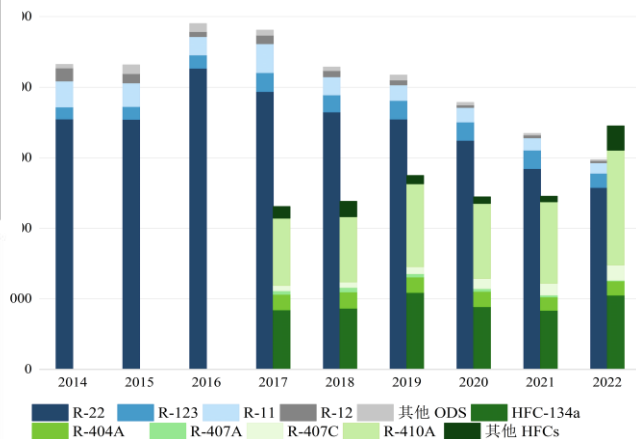
碳中和目标对制冷剂行业的挑战之一：制冷剂回收再生

氟化气体法规Directive (EU) 2019/1937 (2023年3月通过)^[1]：进一步减少氟化气体的排放以实现到2030年温室气体的排放与1990年相比至少减少55%，将原本企业可免费申请的氟化气体配额改为每吨CO₂当量氟化气体配额为3欧元，且要求申请配额的企业在申请前需连续三年具有化学品贸易活动经验。

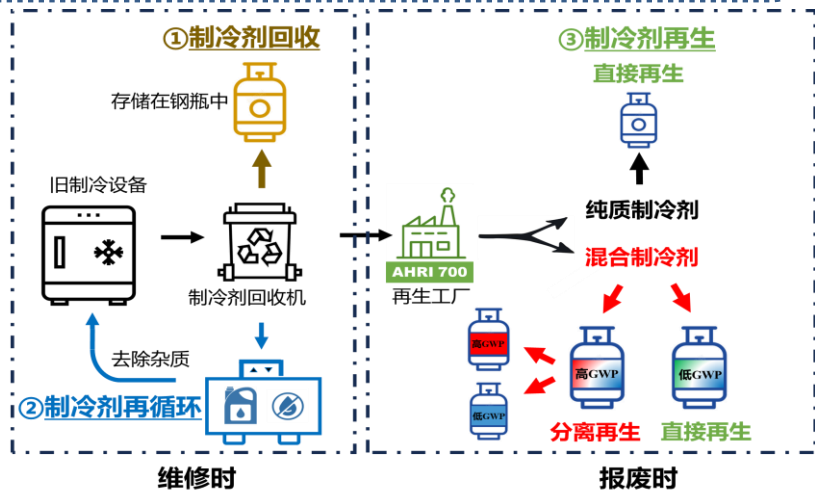
❑ 《消耗臭氧层物质管理条例》、氟化气体法规、《清洁空气法》第608条等均鼓励人们对处置空调或制冷设备时所产生的制冷剂进行回收、再生利用，对于对环境造成不利影响的制冷剂，需进行无害化处理，禁止直接排放到大气中^[2-4]。



中国家用空调领域回收制冷剂种类及数量^[5]



近十年美国回收制冷剂种类及数量^[6]



制冷剂回收及再生

- 保护大气环境，减少温室气体排放、碳排放。
- 提高混合制冷剂使用的经济效益，实现循环经济。

制冷剂回收及再生技术实现碳中和发挥着重要作用。

[1] <https://www.ashrae.org/technical-resources/standards-and-guidelines/ashrae-refrigerant-designations>

[2] European Commission, Proposal for a REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on fluorinated greenhouse gases, amending Directive (EU) 2019/1937 and repealing Regulation (EU) No 517/2014.

[3] 中华人民共和国生态环境部, 关于宣传贯彻新修订的《消耗臭氧层物质管理条例》的通知 [9] United States Environmental Protection Agency, Section 608 of the Clean Air Act.

[4] Sánchez D, Cabello R, Llopis R, et al. Energy performance evaluation of R-1234yf, R-1234ze (E), R-600a, R-290 and R-152a as low-GWP R-134a alternatives[J]. International Journal of Refrigeration, 2017, 74: 269-282.

[5] 制冷剂回收利用现状及潜力分析——来自天津澳宏王海涛报告

[6] <https://www.epa.gov/section608/summary-refrigerant-reclamation-trends>

碳中和目标对制冷剂行业的挑战之一：制冷剂回收及再生面临的最大挑战

□ 技术挑战

- 制冷剂种类繁多，不同的制冷剂具有不同的物理化学性质
 - 不同的制冷剂需要不同的回收技术和设备。
 - 混合制冷剂的回收更加复杂，需要专门的技术和设备。
 - 新型制冷剂的回收技术尚不成熟，需要进一步研发。
 - 某些制冷剂具有毒性、可燃性或爆炸性，回收过程中存在安全风险。
 - 混合制冷剂的回收风险更高，需要更加严格的安全措施。
- 系统复杂性带来的挑战
 - 大型制冷系统，如中央空调系统，结构复杂，管路较长，制冷剂充注量大，回收难度高。
 - 小型制冷系统，如家用冰箱、空调，结构相对简单，但制冷剂种类繁多，回收需要针对不同制冷剂采取不同的技术和方法。
 - 大型制冷系统中往往含有大量制冷剂，泄漏会造成严重的环境污染和安全事故。

□ 经济挑战

- 制冷剂回收和再生成本较高，缺乏经济效益。
- 制冷剂回收和再生市场规模较小，缺乏政策支持和市场机制。

□ 政策法规

- 制冷剂回收和再生技术顶层设计、政策体系不完善。
- 经济激励措施够完善及配套机制不健全。
- 制冷剂回收再生监管体系不完善，执法力度小。
- 公众对制冷剂回收再生重要性的认识不充分。

制冷剂种类与再生技术的选取

回收的制冷剂分类:

单组分制冷剂



蒸馏再生处理, 除去制冷剂中的油分、酸分、水分、不凝汽等杂质^[1]

- 重新充注到原始设备中进行再利用, 或用于维修原本的制冷系统;
- 用作化工领域中其他化学产品合成的原料。

混合制冷剂



润滑油分离、除水、除不凝性气体等提纯处理后

- 直接用于满足原始设备的维修、运行等需求;
- 需将其分离为原组成成分后才能进行再利用。

非共沸制冷剂

泡露点相差较大, 存在明显的温度滑移, 可通过分馏精制实现制冷剂的分离。

近共沸制冷剂

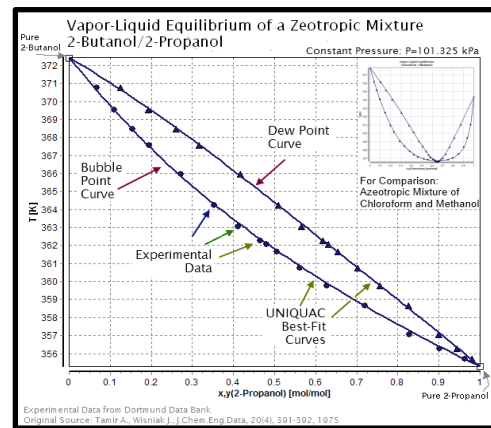
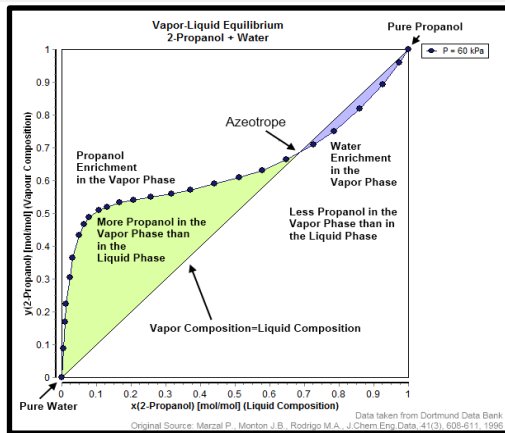
温度滑移小于3K

共沸制冷剂

不存在温度滑移, 液相与气相组成相同

分离难度大

研究共沸/近共沸制冷剂的分离对完善混合制冷剂的回收与再利用过程具有重要意义。

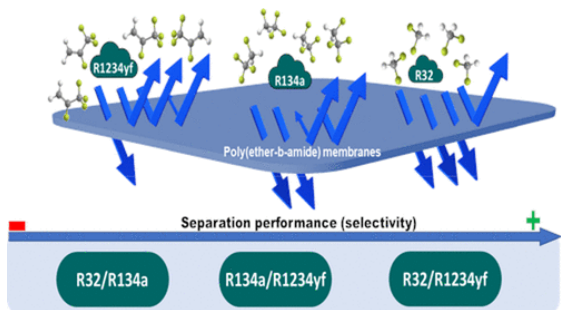


共沸制冷剂与近共沸制冷剂温度-浓度图

[1]高欢, 顾昕, 丁国良. 制冷剂回收与再生现状分析[J]. 制冷学报, 2021, 42(5): 17-26

常见混合制冷剂再生技术及其原理

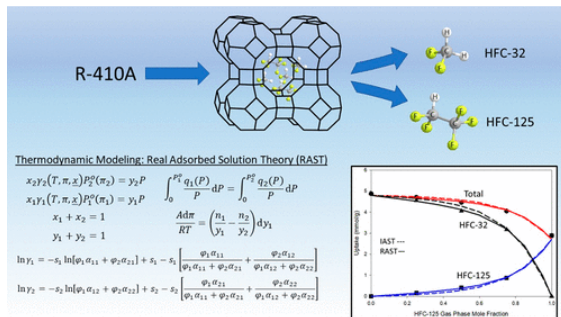
膜分离再生技术



优势：分离能耗低，无相变化，体积小，可拆分

不足：膜制作工艺复杂，容易破损

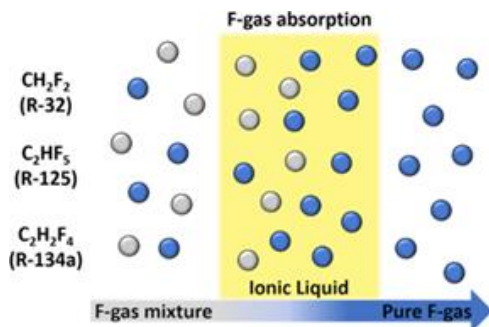
吸附分离再生技术



优势：流程简单，可设计性强，选择性高

不足：吸附量小，吸附剂容易失活

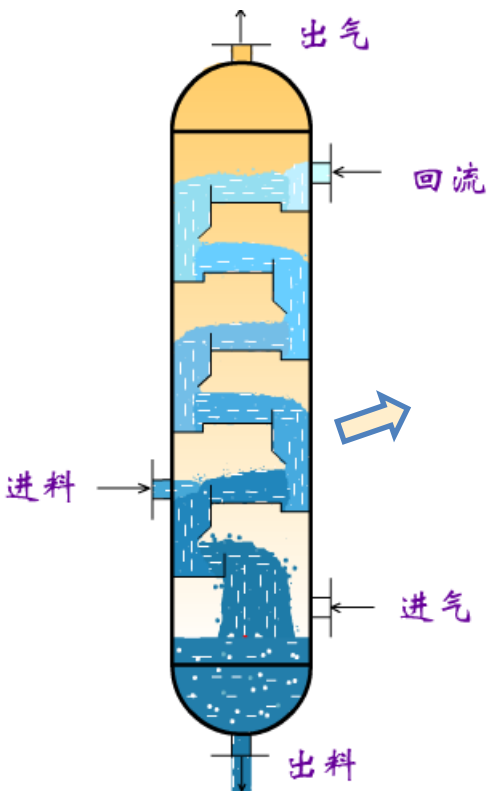
精馏分离再生技术



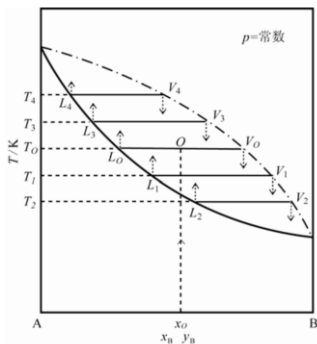
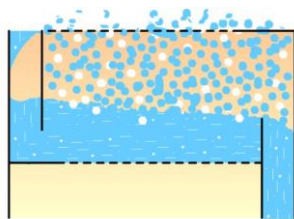
优势：技术成熟，处理量大，可设计性强

不足：能耗较大，设备初投资高。

例：精馏分离原理



每层塔板均处于汽液相平衡状态



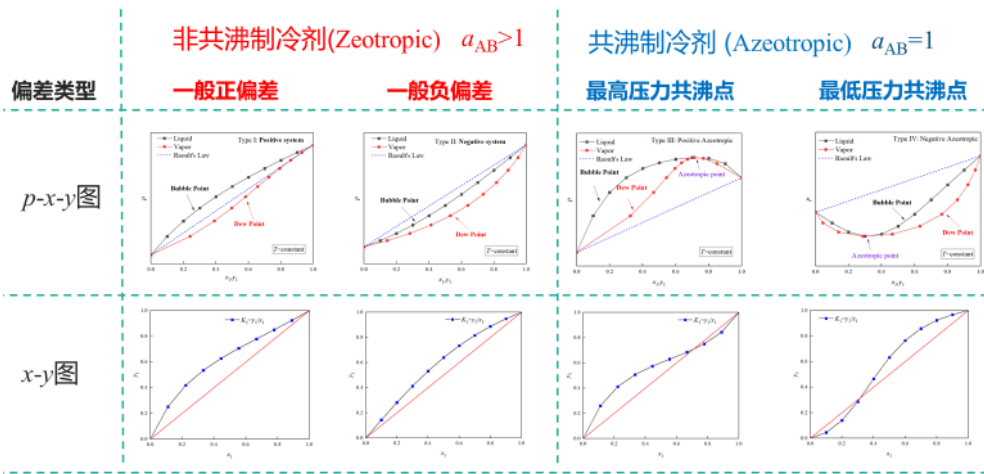
精馏塔内部流动示意图

精馏原理：

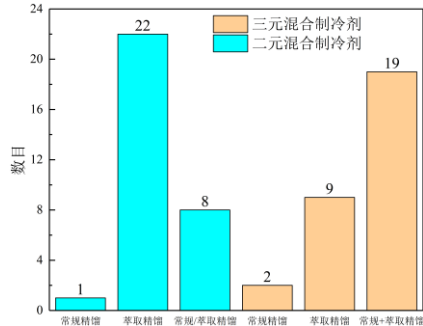
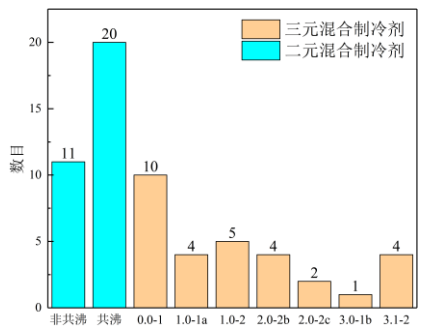
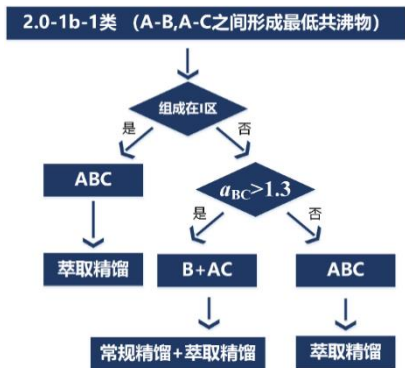
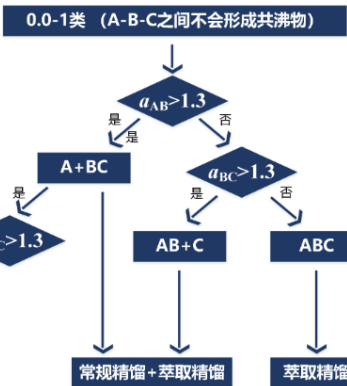
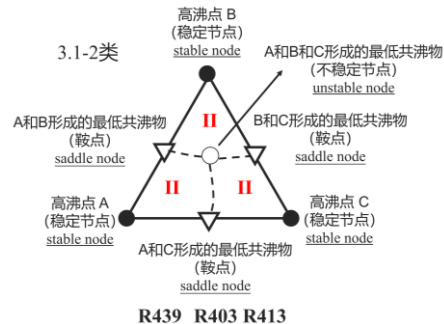
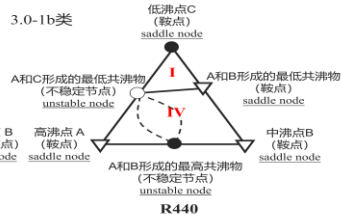
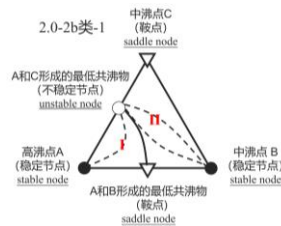
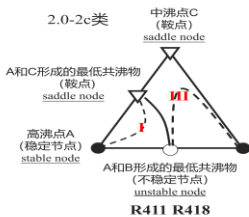
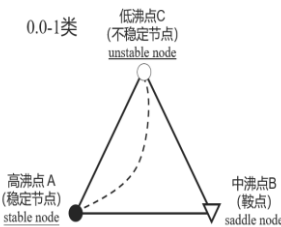
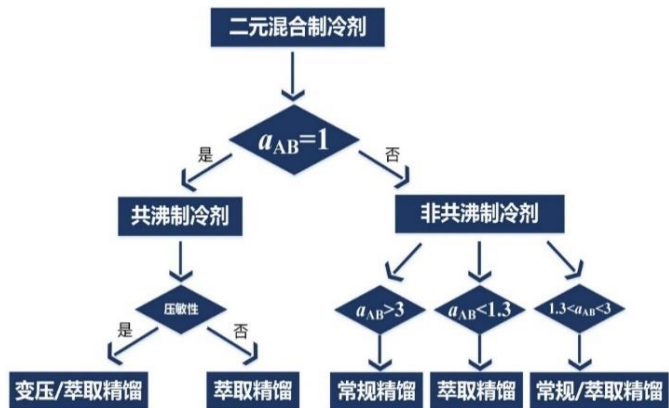
利用混合物中各组分**相对挥发度**不同而将各组分加以分离。

$$\text{相对挥发度 (relative volatility)} \quad \alpha_{AB} = \frac{\frac{P_{yA}}{x_A}}{\frac{P_{yB}}{x_B}} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A}$$

相对挥发度 α_{AB} 是衡量A和B的可分离性的指标。
 $\alpha_{AB} = 1$ ，代表混合物不能被常规的精馏手段进行分离。
 α_{AB} 越大，分离过程中所需要的能耗越低，分离就越容易。

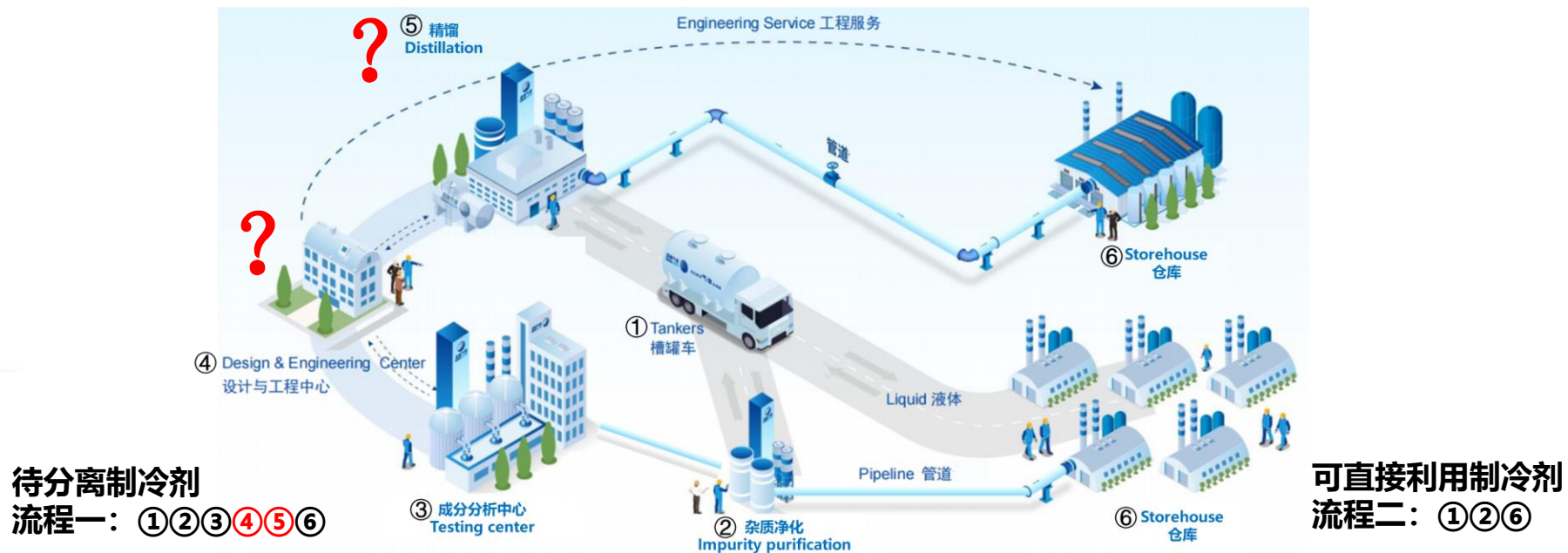


混合制冷剂类型与精馏分离技术



超过80%的混合制冷剂不能直接通过常规精馏分离

混合制冷剂再生存在的关键科学与技术问题



混合制冷剂实际再生流程示意图

关键问题一：混合制冷剂再生产物判断及对应再生手段设计

关键问题二：高效筛选与设计萃取剂用于离子液体萃取精馏再生分离混合制冷剂

基于精馏的混合制冷剂再生技术案例

对分离流程的研究进展：基于精馏的混合制冷剂再生流程建立与优化

工业界目前使用**加压精馏**的方式来实现分离部分混合制冷剂如R-400的分离

A-Gas 为 Bowling Green 工厂添加了市场领先的制冷剂分离塔

进一步扩大支持回收的能力，这是制冷剂生命周期管理的关键部分



Reclamation

High purity separation and purification plant design /production for Cross-contaminated refrigerant

OUNR2TECH has the first technology, plant design, and recovery equipment in South Korea of high-purity differential distillation for cross-contaminated refrigerant.

We have a Continuous Process type (8 tons/day) plant, which is based on Mass balance and Heat balance from Batch type plants (2sets)



探索制冷剂回收再生技术促进碳中和目标实现的路径

针对不同的制冷系统，可以采取有效措施应对回收挑战:

大型制冷系统

- 采用先进的回收技术，提高回收效率和安全性。
- 加强安全管理，降低安全风险。
- 建立完善的回收体系，降低回收成本。

小型制冷系统

- 研发低成本的回收设备和技术。
- 开发小型化、移动式再生设备，减少制冷剂的运输和排放。

针对种类繁多的制冷剂回收再生技术挑战，可以采取以下措施:

- 加强对制冷剂回收再生技术的基础研究和应用研究，开发高效、安全、经济的回收再生技术。
- 研究开发适合于不同类型混合制冷剂再生技术，提高回收率和再生率。
- 研究开发制冷剂回收再生过程中的安全控制技术，降低安全风险。
- 制定制冷剂回收再生技术标准和规范，统一技术要求，提高回收再生质量。
- 建立制冷剂回收再生设备和材料的标准体系，规范产品生产和使用。
- 智能化再生系统：可自动识别制冷剂种类和污染程度，选择优先再生方案。

加强示范推广

- 建立制冷剂回收再生示范工程，推广先进的回收再生技术和经验。
- 对制冷剂回收再生企业进行技术改造，提升回收再生能力。

加强国际合作

- 加强与国际组织和发达国家在制冷剂回收再生技术方面的交流与合作，共享技术资源和经验。
- 参与国际制冷剂回收再生技术标准的制定，提升我国在国际制冷剂回收再生领域的标准话语权。



非常感谢!!!

Thanks

联系方式: hanxh66@zju.edu.cn