

综述

# 固体吸附式制冷技术的概况及进展

滕毅, 王如竹

(上海交通大学动力与能源工程学院)

**摘要** 吸附式制冷作为能有效利用太阳能和工业废热等低品位能源,而又没有环境破坏性的新型制冷技术越来越多地受到重视.近年来,国内外众多学者从吸附剂-制冷剂工质对的性能、吸附式制冷循环的特性、吸附床的传热传质等诸多方面,在所建立的一些样机上对吸附式制冷系统的性能作了大量的研究工作.但目前对一些新型循环的可实现性和系统性能及其稳定性的提高方面还需要作大量的研究,以促进吸附式制冷技术走向实际应用市场.

**关键词** 吸附式制冷;发展;研究现状.

**中图分类号** TB 6

## Progress on Adsorption Refrigeration Technology

Teng Yi, Wang Ruzhu

School of Power and Energy Engineering, Shanghai Jiaotong University, China

**Abstract** Adsorption refrigeration system is a kind of environmentally friendly refrigeration system, which can be driven directly by low grade energy such as solar energy and industrial waste heat. In recent years, adsorption refrigeration technology has been well studied on many aspects. Some prototype systems were established, analyzed and applied. The corresponding results show that all adsorption refrigeration systems have to be improved to face the requirements of market applications.

**Key words** adsorption refrigeration; development; progress

吸附式制冷采用无氟里昂的制冷剂,是一种具有环境友好性的制冷技术.吸附式制冷系统可以直接由太阳能、工业废热等低品位能源驱动,是节能、开发利用太阳能等新能源的有效工具.该系统具有结构简单、无运动部件、无噪声、抗振性好、使用寿命长等优点,在船舶制冷、汽车空调、宇航制冷中有广泛的应用前景.

### 1 吸附式制冷技术的发展历程

对吸附式制冷的研究是在 Faraday 发现氯化银吸附氨产生的制冷现象以后,报道最早的吸附式系统是在 30 年代.当时这些系统因从效率和功率上无法与蒸汽压缩式制冷系统竞争而未受到足够的重视.70 年代的能源危机为吸附式制冷技术的发展提供了契机,90 年代保护环境的呼声和困扰传统的蒸汽压缩式制冷技术的 CFCs 问题再次为其提供了良好的发展机会.吸附式制冷技术在废热热泵、太阳能冰箱等方面的应用得到了广泛研究<sup>[1,2]</sup>,同时由于无运动部件、无噪声、抗振性好等优点在船舶制冷、汽车空调、宇航低温制冷领域也得到了较多的应用<sup>[3~5]</sup>.1992 年巴黎首届国际固体吸附式制冷大会以后,对吸附式制冷的研究进展较快,形成了一些有代表性的研究团体.典型的如法国的 F. E. Meunier 和 M.

收稿日期: 1997-03-24

滕毅:男,1970年生,博士生.邮编:200030

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Pons等人、意大利的 G. Cacciola等人、英国的 R. E. Critoph等人、美国的 Shelton等人、白俄罗斯的 Leonard L. Vasiliev等人、华南理工大学的谭盈科、南京大学的严爱珍是国内比较早的吸附式制冷研究者(80年代开始)。此外,西安交通大学的韩宝琦、南京航空航天大学的王宝官、北京航空航天大学的袁修干、林贵平以及上海交通大学的王如竹、滕毅等,也对吸附式制冷作了一些研究工作。总的来看,国外研究由于起步早,总体水平较高,而国内研究相对起步较晚,跟国外研究水准相比也还有一定差距。

吸附式制冷研究的发展可以从研究内容、研究目标和研究手段等方面的变化来概括。早期对吸附式制冷技术的研究主要是从吸附剂、制冷剂的性能着手的,研究的目的在于吸附式制冷应用的可实现性,大多以基本循环吸附式制冷系统为对象,主要采用实验研究的方法。这些研究工作使吸附式制冷的基本理论得到初步完善和发展,筛选出一些性能较好的吸附剂、制冷剂工质对[吸附剂如活性炭、沸石分子筛、硅胶和氯化钙、氢化物,制冷剂主要以甲醇(乙醇)、氨、水、氢(对应氢化物)为代表]。太阳能吸附式冰箱和太阳能吸附式制冰机的开发和应用肯定了这些研究的成功。同时,开发和应用过程中发现,基于基本循环的吸附式制冷系统存在着制冷过程不连续、效率低、功率小、周期长等一些问题,需要从工质对性能、系统内部,尤其是吸附床的传热传质特性等方面进行改进。因此,其后的研究工作主要围绕这些问题的解决而展开。进而一些先进的可连续制冷的循环(如连续回热型循环、热波循环、对流热波循环和复叠式循环)被提出和分析,一些吸附式制冷性能更好的吸附剂、制冷剂工质对也被挖掘出来。对吸附剂、制冷剂工作对的吸附式制冷性能的评价已与吸附式制冷循环分析结合起来。1992年前后的大多数文献从理论上对各种循环进行了分析和模拟,着重研究了各种循环参数对循环特性的影响关系。在为数不多的系统中,一些先进循环得以实现,其优越性和可行性得到证实<sup>[6]</sup>。虽然某些循环(如热波循环和对流热波循环)的可实现性尚待进一步的研究,但这些研究工作取得的进展使吸附式制冷基本摆脱了间歇式基本循环的束缚,为吸附式制冷系统性能的提高展示了广阔的前景。在系统设计中,传热传质的改善一直受到很大的重视,有一些文献从理论上对此问题作了分析<sup>[7,8]</sup>,但多数研究者侧重于实际应用,因此对各种有利于提高传热传质性能和更好实现连续循环的吸附床的设计也是一重要内容<sup>[9]</sup>。理论分析与实验研究相结合是这一研究阶段的特点。1992年在法国巴黎召开的首届国际固体吸附式制冷大会是对吸附式制冷研究的一次重大总结,在很大程度上加快了吸附式制冷技术的发展。从1992年至今的众多文献来看,在吸附式制冷技术方面的许多结论已成共识,对吸附式制冷关键技术的认识已非常明确<sup>[10]</sup>,许多新的思想融入了研究工作中,从新的、更全面的角度研究和评价吸附式制冷系统的性能已经开始,基本目标是使吸附式制冷系统直接面向应用市场。

## 2 吸附式制冷技术的研究现状及发展趋势

吸附式制冷技术研究的基本内容可分为吸附剂、制冷剂工作对的性能、各种循环的热力性能以及系统内的传热传质问题三个方面<sup>[11]</sup>。但对这三个方面的研究已有机地结合在对系统的研究之中。对吸附剂、制冷剂工作对的性能进行评价时必须考虑其对热力循环性能的影响,分析循环的热力学性能必须结合特定工作对的吸附制冷性能。在系统设计中,不仅要考虑部件的传热传质性能的改善,还要使设计的系统有利于循环的实现并使之充分地接近理想循环。

目前对吸附剂、制冷剂工作对性能的研究基本上都是穿插在循环研究和系统研究之中。在描述吸附剂的吸附性能时,大多数运用 Dubinin 的微孔填充理论和吸附势理论<sup>[12,13]</sup>,但是由于所采用的吸附剂的类型和品种千差万别,而且绝大多数文献均采用实验测试与理论参数拟合的方法,最后用以描述吸附剂吸附性能的方程也各种各样,但缺乏通用性较强的方程;同时理论分析中的一些物理概念也比较模糊。除沸石分子筛-水、活性炭-甲醇及活性炭(氯化钙)-氨、金属氢化物-氢(低温制冷领域)等主要工质对以外,还有硅胶-水、活性炭-乙醇或丙酮、除活性炭以外,活性炭纤维及一些复合吸附剂也被用在吸附式制冷系统中<sup>[14]</sup>。

对循环的分析基本上采用热力学分析的方法,现今研究吸附式循环的特点是将热力学分析和传热传质分析结合起来,尤其对热波循环和对流热波循环的研究更是如此。现今的文献主要从热力学第一定律进行,对吸附热的计算方法显得比较混乱<sup>[15,16]</sup>,对循环参数的优化和循环的实现条件缺乏研究。F. Meunier等人采用热力学第二定律的分析方法分析了吸附式循环<sup>[17]</sup>。本文作者在对循环进行热力学分析

时,考虑了吸附床金属热容的影响以及工质性能随温度的变化<sup>[18]</sup>,与实际系统热力过程更加接近.除了连续回热型循环以外,热波循环和对流热波循环等目前尚处在理论模拟阶段,而且理论模拟结果表明这些循环的实现需要克服许多现实问题,尤其是传热传质问题的限制.

在循环的实现及系统的设计方面,研究的重点在于吸附剂-制冷剂工作对的选择和吸附床的结构设计上<sup>[9]</sup>.吸附床用得较多的是翅片管式<sup>[19]</sup>,此外有板式<sup>[20]</sup>、板翅式<sup>[21]</sup>、螺旋板式<sup>[22]</sup>、热管式<sup>[23]</sup>.对系统的研究主要是结合循环的实现而进行.除了测试所建立的装置的一些性能并指出其改进措施及改进后的预见性性能指标以外,建立的比较完善的基于先进循环的系统并不多,且多以连续回热型循环为基础.

G. Cacciola F. Meunier及王如竹等所建系统相对比较完善.在所建系统中,以沸石分子筛-水为工质对作热泵运行的系统比较多.以前很多研究者将系统制冷量和 COP作为评价系统性能指标.由于吸附式制冷循环的 COP和制冷量等性能指标的理论值随循环工况和工作对的不同而差别较大,加上循环时间的影响,因而难以准确比较.目前以单位质量吸附剂的制冷功率作为评价吸附式制冷系统制冷能力的指标已成国际共识,但 COP方面仍然没有统一的比较基准.在对系统进行研究的内容方面,最初是研究循环工况对 COP和制冷量的影响,目前已有一些研究者研究了系统的结构参数对系统性能的影响<sup>[24]</sup>,但没有形成成熟的结论.对系统优化运行和优化设计的研究者还比较少<sup>[25,26]</sup>,但预计这将是吸附式制冷研究的发展方向.此外,也有极少文献从经济性和热经济学的角度对吸附式制冷系统进行分析<sup>[27,28]</sup>,这方面的深入研究将为衡量吸附式制冷系统的性能提供统一的标准,为吸附式制冷系统经济性的提高寻找突破口,随着吸附式制冷技术的成熟将成为一个重要的研究方向.

### 3 吸附式制冷系统研究的进展

从大量研究文献来看,基于热波循环 对流热波循环及复叠式循环的吸附式制冷系统尚无比较完善的实际系统,大多尚处于理论分析和模拟的阶段. T. A. Fuller等采用螺旋板式吸附床对热波循环作了传热学和热力学分析<sup>[29]</sup>. N. Douss等以沸石分子筛-水(两床)及活性炭-甲醇(一床)为工质对研究三床的复叠式吸附式制冷循环(三种形式),该系统需要 7个热交换器,结构和操作都比较复杂<sup>[19]</sup>.

基于连续回热型循环的系统中,在空调、热泵工况下进行实验研究的报道较多,而在制冷(制冰)工况下测试的报道较少. Elisa Castro Boelman等采用板式吸附床建立了连续回热型系统<sup>[30]</sup>,其工质对为硅胶-水,每只吸附床中吸附剂为 150 kg,循环时间 12 min左右,计算 COP为 0.66,计算制冷功率 150M J/h. F. Poyelle等采用 NaX沸石-石墨-水为工作对设计一台 3 kW燃气加热的连续回热型吸附式空调系统<sup>[31]</sup>,但只有预计指标,没有报道测试结果. G. Cacciola A. Hajji等采用热力分析与传热传质分析相结合的方法对两吸附床的连续回热型吸附式制冷 热泵系统进行了模拟计算<sup>[32,33]</sup>,计算结果表明传热系统和传热面积,以及蒸发器与冷凝器之间的温差对 COP有较大的影响,蒸发器和冷凝器性能的有限性是造成吸附和解吸过程不等压的重要原因. G. H. W. Van Benthem等分析了两吸附床连续回热型沸石-水吸附式热泵系统中影响系统性能的参数,并对参数进行了优化<sup>[26]</sup>. W. Zheng W. M. Worek等采用传热传质的分析方法讨论了操作工况对循环性能的影响<sup>[34]</sup>. F. Meunier等还针对吸附式空调与热泵的经济性作了简单的比较<sup>[35]</sup>. Bidyut B. Saha等分别从计算机模拟和实验的角度研究了操作工况对硅胶-水回热型吸附式制冷系统的制冷功率和 COP的影响,分析了系统加热水入口温度和流量、冷却水入口温度和流量及冷媒水入口温度和流量对系统性能的影响<sup>[36,37]</sup>. Soon-Haeng Cho等对硅胶-水两吸附床的连续回热型吸附式制冷在空调工况下的运行作了模拟计算与实验对比,对各部件传热特性对循环时间和制冷功率的影响作了模拟计算;在模拟计算与实验对比方面,文献中仅给出了吸附床温度、压力-时间关系曲线,未有其他方面的对比<sup>[38]</sup>.该系统采用铝翅片管吸附床,循环时间约为 170 min. N. Douss F. Meunier等针对 NaX沸石-水系统作了理论分析与实验对比<sup>[39]</sup>.

国内的吸附式系统以专利文献为主.中国华能工程技术开发公司郭体鸣等人的“一种能自动控制的吸附式制冷系统”专利中,采用氨作制冷剂,吸附床为翅片管式,属于单床的间歇式循环.四川自贡市长庆机器厂自贡分厂王惠林的“吸附式制冷机”专利中,采用分子筛作吸附剂,套管式吸附床,燃气驱动,所需电能不超过同一制冷量压缩式制冷机耗电量的 1/30;但文献没有提供该制冷机 COP等性能方面的数据.青岛海洋大学李华军、梅宁的“船用柴油机排气余热吸附式制冷机”及“氯化钙-氨吸附式制冷装

置”两项专利中,属于两床循环,翅片管式吸附器;有关研究或应用未见进一步报道.湖南大学李定宇等人的“DY 吸附式制冷设备”已获成果鉴定,但进一步的应用情况未见报道.王如竹等人以螺旋板式吸附床建立的连续回热型活性炭-甲醇吸附式制冷系统,初步调试每千克活性炭可日制冰 1.2 kg 以上,已通过有关部门鉴定<sup>[40]</sup>,目前正在此基础上作进一步研究.

由于商业机密的原因,吸附式制冷系统中的一些关键性技术缺少报道,尤其在系统的设计和运行操作方面,很难从公开报道中看出目前的进展.此外,在系统的内部规律研究方面目前还没有比较成熟的结论和共识.

总之,目前国内外已有的吸附式制冷系统尚处在实验室样机的研究阶段,在将吸附式制冷技术推向市场应用的过程中,在结构简化、性能提高、成本降低等方面还需要进行大量的研究工作.但是,吸附式制冷研究方面取得的丰硕成果,已为这一目标的实现奠定了良好的基础,并展示了广阔的前景.

## 4 结 论

采用吸附式制冷技术是充分利用低品位热源,克服 CFCs 问题的有效方法.目前对吸附式制冷技术的研究主要是集中研究基于先进循环的连续回热型系统.热波循环、复叠式循环等先进循环尚未完全成熟地运用在吸附式制冷系统中,这些循环的可实现性以及实现所需条件还需作进一步的研究.从对连续回热型吸附式制冷系统的实验研究来看,系统在制冷系数、制冷功率、性能可靠性以及结构简单性、操作简便性和价格效用比等方面尚需进一步提高.今后的研究工作将主要围绕这些问题的解决,将吸附式制冷系统推向直接应用而进行.此外,对吸附式制冷系统的经济性的提高和评价方法的研究也将作为一个重要的内容.

## 参 考 文 献

- 1 Meunier F, Mischler B. Solar cooling through cycles using microporous solid adsorbents. SUN II, Proc Int Congr Int Solar Engng Soc, Atlanta, GA, 1979. 676~ 684
- 2 冯毅, 谭盈科. 吸附式制冷在利用低温能源方面的研究. 节能, 1990, (2): 40~ 42
- 3 Karagiogas M, Meunier F, Rios J. Study of solid adsorption heat pump connected with external heat reservoirs of finite capacity case study of the zeolite-water pair. In Absorption Heat Pump Congress, Pairs, 1985. 20~ 22
- 4 章立标, 张诗针. 吸附式船舶制冷系统. 制冷, 1995, (1): 79~ 82
- 5 Motoyuki Suzuk. Application of adsorption cooling systems to automobiles. Heat Recovery Systems & CHP, 1993, 13 (4): 335~ 340
- 6 Douss N, Meunier F, Sun L M. Predictive model and experimental results for a two-adsorber solid adsorption heat pump. Ind Eng Chem Res, 1988, 27: 310~ 316
- 7 Guillemot J J, Meunier F. Heat and mass transfer in a non-isothermal fixed solid adsorbent reactor: a uniform pressure-non-uniform temperature case. Int J Heat Mass Transfer, 1987, 30 (8): 1595~ 1606
- 8 Takashi Mamiya, Isao Nikai. Heat transfer analysis on tube plate adsorption heat pump (heat and mass transfer in tube plate adsorption reactor). 日本机械学会论文集 (B 编), 1993, 59 (564): 176~ 181
- 9 张辉, 滕毅, 王如竹. 吸附式制冷系统传热传质的简化分析及吸附床的设计. 低温工程, 1995, (6): 43~ 47
- 10 王如竹, 滕毅, 吴静怡, 等. 固体吸附式制冷中的关键技术研究. 中国工程热物理年会工程热力学与能源利用学术会议 (上册), 武夷山, 1996. III-20-8
- 11 Cacciola G, Restuccia G. Progress on adsorption heat pumps. Heat Recovery Systems & CHP, 1994, 14 (4): 409~ 420
- 12 Dubinin M M, Astakhov V A. Development of concept of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. In Molecular Sieve Zeolites II Achs, Washington, 1971.
- 13 Pons M, Grenier Ph. A phenomenological adsorption equilibrium law extracted from experimental and theoretical considerationd applied to the activated carbon-methanol pair. Carbon, 1986, (24): 615~ 625
- 14 Vasiliev L L, Mishkinis D A, Vasiliev Jr L L. Multi-effect complex compound /ammonia sorption machines. Proceedings of Absorption' 96, Montreal, Canada, 1996. I : 3~ 8
- 15 Shelton S V. Residential space conditioning with solid sorption technology. Proceedings of the Symposium Solid Sorption Refrigeration, Paris, France, 1992. I : 67~ 76
- 16 Antero Aittomaki, Martti Harkonen. Internal regeneration of the adsorption process. Proceedings of the Symo-

- sium: Solid Sorption Refrigeration, Paris, France, 1992. I : 77~ 84
- 17 Meunier F, Neveu P, Kaushik S C, *et al.* Comparison of sorption systems based on second law analysis. Proceedings of Adsorption '96, Montreal, Canada, 1996. I : 193~ 199
- 18 Teng Y, Wang R Z, Wu J Y. Study of the fundamentals of adsorption cycles. Applied Thermal Engineering, 1997, 17 (4): 327~ 338
- 19 Douss N. Experimental study of adsorption-heat-pump cycles. International Chemical Engineering, 1993, 33(2): 207 ~ 214
- 20 Yozo Okamoto, Masao Ogura, Hideharu Yanagi, *et al.* Development of hybrid heat pump, part 2— development of efficient adsorption chiller. 空气调和· 卫生工学会论文集, 1993, (52): 81~ 89
- 21 Cacciola G, Cammarata G, Fichera A, *et al.* Advances on innovative heat exchangers in adsorption heat pumps. Proceedings of the Symposium Solid Sorption Refrigeration, Paris, 1992, 221~ 226
- 22 滕毅, 王如竹, 吴静怡. 螺旋板式吸附器的应用及连续回热型吸附式制冷循环的实现. 太阳能学报, 1997, 18(3): 243~ 251
- 23 Vasiliev L L, Antux A A, Kulakov A G, *et al.* Heat pipe cooled and heated solid sorption refrigerator. Proceedings of 19th International Congress of Refrigeration, 1995. III: 200~ 208
- 24 Kim Jong-Nam, You Youn-Jong. Silica gel/water adsorption-cooling system, Proceedings of the Symposium Solid Sorption Refrigeration, Paris, France, 1992. 123~ 128
- 25 吴静怡, 滕毅, 王如竹. 对连续回热型吸附式制冷系统的优化运行研究. 上海交通大学学报, 1997, (2): 71~ 75
- 26 Van Benthem G H W, Cacciola G. Regenerative adsorption heat pumps optimization of the design. Heat Recovery Systems & CHP, 1995, 15(6): 531~ 544
- 27 Cacciola G, Restuccia G, Giordano N. Economic comparison between adsorption and compression heat pumps. Heat Recovery Systems & CHP, 1990, 10: 499~ 507
- 28 滕毅, 王如竹, 童钧耕, 等. 对连续回热型吸附式制冷系统的热经济学分析. 中国工程热物理年会工程热力学与能源利用学术会议论文集(下册), 武夷山, 1996. III-28-6
- 29 Fuller T A, Wepfer W J, Shelton S V, *et al.* A two-temperature model of the regenerative solid-vapor heat pump. Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME, 1994, 116: 297~ 304
- 30 Elisa Castro Boelman, Yasue Furuta, Toshihiko Tanaka, *et al.* Adsorption-type heat-pump chiller driven by lowgrade waste-heat. Proceedings of Adsorption Heat Pump Conference '91, Tokyo, Japan, 1991. 297~ 302
- 31 Poyelle F, Guillemot J J, Meunier F. Analytical study of a gas-fired adsorptive air-conditioning system. ASHRAE Transactions, 1996, 102(Part 1): 1128~ 1136
- 32 Hajji A, Worek W M. Simulation of a regenerative, closed-cycle adsorption cooling/heating system. Energy, 1991, 16 (3): 643~ 654
- 33 Cacciola G, Hajji A, Maggio G, *et al.* Dynamic simulation of a recuperative adsorption heat pump. Energy, 1993, 18 (11): 1125~ 1137
- 34 Zheng W, Worek W M, Nowakowski G. Effect of operating conditions on the performance of two-bed closedcycle solid-sorption heat pump systems. Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME, 1995, 117: 181 ~ 186
- 35 Meunier F, Zanife T. Adsorption heat pump. IEA Heat Pump Conf, Tokyo, Japan, 1990. 505~ 513
- 36 Bidyut B Saha, Elisa C Boelman, Takao Kashiwagi. Computer simulation of a silica gel-water adsorption refrigeration cycle—the influence of operating conditions on cooling output and COP. ASHRAE Transactions, 1995, 101 (Part 2): 348~ 357
- 37 Bidyut B Saha, Elisa C Boelman, Takao Kashiwagi. Experimental investigation of a silica gel-water adsorption refrigeration cycle—the influence of operating conditions on cooling output and COP. ASHRAE Transactions, 1995, 101(Part 2): 358~ 365
- 38 Cho Soon-Haeng, Kim Jong-Nam. Modeling of a silica gel/water adsorption-cooling system. Energy, 1992, 17(9): 829~ 839
- 39 Douss N, Meunier F, Sun L M. Predictive model and experimental results for a two-adsorber solid adsorption heat pump. Ind Eng Chem Res, 1988, 27: 310~ 316
- 40 Wang R Z, Teng Y, Wu J Y. A continuous heat regenerative adsorption refrigerator using spiral plate heat exchanger as adsorbers. Proceedings of Adsorption Heat Pump Conference, Montreal, Canada, 1996. 587~ 594