固体吸附式制冷的关键技术研究

王如竹 吴静怡 滕 毅 许煜雄 施 雯 杨利民 汪前 (上海交通大学制冷与低温工程研究所,上海 200030)

文 摘: 描述吸附容量的 D-A方程、吸附床内的传热传质、新型热力循环的潜力与可行性、吸附系统的技术经济性和优化控制、实际吸附循环理论以及双效 /多效吸附式制冷等是吸附式制冷尚需进行研究的基础课题。本文对固体吸附式制冷机的关键技术进行了探讨。

关键词:吸附式制冷,关键技术

0 引 言

与蒸汽压缩式制冷系统比,吸附式制冷具有结构简单、一次投资少、运行费用低,使用寿命 长、无噪音、无环境污染、能有效利用低品位热源等一系列优点;与吸收式制冷系统比,吸附式 制冷不存在结晶问题和分馏问题,且能用于振动、倾颠或旋转的场所。一个设计良好的固体吸 附式制冷机系统,其价格效用比可优于蒸汽压缩式制冷系统。国际上对活性炭-甲醇(氨)分 子筛-水、金属氢化物-氢三种固体吸附式制冷方式进行了研究 最近几年来自法国、德国、日本 和意大利的报导,其优点被不断证实。

吸附式制冷的循环类型有基本型¹²、连续型¹²、连续回热型¹³、热波型¹⁴及对流热波型¹⁵。 目前真正成功的样机只有基本型、连续型和连续回热型三种,对热波型和对流热波型的研究主 要进行理论模拟¹⁴⁻⁹。近来我们对热波型样机和理论研究表明,要实现假想的条件几乎是不可 能的^{110,11},除非大幅度减小热,冷媒流体的流量以延长循环周期为代价。

我们已研制一台热波型 (连续回热)活性炭 甲醇吸附式制冷机 ^[10] (采用螺旋板式吸附器),最近针对热波型样机存在的问题又作了全面的热力循环回路改造,实现日制冷 13kg 吸附式制冷领域有几项关键技术至关重要,尚需进行深入研究。吸附 D-A方程在实际应用时尚有难以解答的问题;制冷机循环时间与吸附器设计紧密相关,而其中复杂的传热传质 (以板翅式换热器^{10]} 螺旋板式换热器作吸附器)尚未见研究;当今被理论模拟研究者们所推崇的热波循环可能是吸附式制冷 热泵研究的误区;吸附式制冷的实用化研究中涉及的技术经济分析尚未见报道;吸附式制冷机运行的优化控制方案尚未有人涉足,它将是几年后研究的热点;吸附式热力循环分析目前均用平衡吸附的观点来进行,而实际上对于循环时间较短的热力系统吸附是非平衡的;高效吸附式空调系统 (*COP*达到 1.2左右)的研制将是吸附制冷实用化的重要课题。本文将对某些关键技术进行分析研究

^{?1994-2013} China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.

1 吸附理论及吸附性能测评

描述吸附制冷工作对 (如活性炭 -甲醇 分子筛 -水、活性炭 -氨等)的常用理论是 Dubinin Astakhov 方程 (D-A方程),其表达形式为

$$w = w_0 \exp\left[-D\left(T\ln\frac{p_s}{p}\right)^n\right]$$
$$x = x_0 \exp\left[-K\left(\frac{T}{T_s}-1\right)^n\right]$$

式中,w和 x表示温度 T 压力 p下体积吸附率和质量吸附率,即单位质量吸附剂对制冷剂的 吸附液体容积 (1/kg)和吸附液体质量 (kg/kg); p_s 为温度 T时制冷剂的饱和蒸汽压,p为吸附 压力,即制冷剂液体温度 T_s 下制冷剂的饱和蒸汽压; $D \ K \ n$ 为吸附工作对的吸附特征常数, $w_0 \ x_0$ 是吸附剂的最大吸附体积和对制冷剂的最大吸附质量。 方程 (1)、(2)中的参数关联为

$$x_0 = d_{W0} \tag{3}$$

其中,^d为液体的密度((kg/l), A 为制冷剂的 Clausius-Clapeyron方程系数—— 可由 Clausius-Clapeyron方程表示:

 $K = DA^n$

$$\ln p = -\frac{A}{T} + B \tag{5}$$

D-A方程的吸附理论,在吸附式制冷中被普遍采用。但在 $w^a x^o$ 的物理描述中概念不清, 因为在吸附制冷机性能模拟中 $w^a x^o$ 被作为定值处理 从 D-A方程可以看到,当吸附剂温度 与制冷剂的饱和温度 T_a 相等时, $x = x^o$,因此在吸附性能测量中,不同的 T_a (即不同的吸附压 力)将对应不同的 x^o 值,因此把 x^o 归纳为最大吸附质量是不正确的。可以预计,吸附压力愈 高,被吸附的制冷剂质量愈大,其极限值由式(3)表示,其中 w^o 应是单位质量吸附剂所对应的 小孔和微孔体积总和。因此对吸附率 x 的精确描述应通过改变吸附剂温度 T和吸附压力 p 所 测得的吸附率来完整定义,即

$$x = x(T,p) \tag{6}$$

采用图 1所示装置成功地测量了活性炭-甲醇吸附等压线和吸附等温线,对上海活性炭厂 生产的椰壳炭(YK型)的测量结果示于图 2,应用系列小孔和微孔吸附特性的组合理论所关联 的吸附率方程为⁴³

$$x = x_0 \exp(-B_0 y)^\circ \exp(y^2 \Delta^2 / 2)^\circ [1 - \operatorname{erf}(Z)] / 2$$
(7)

其中, $Z = (p + B_0 \Delta^2) \Delta / 2$, erf 为误差函数, x_0 为极限吸附率, $B_0 \Delta$ 为关联常数。上式中 $y = (FQ)^2 \ln^2(f_s/f)$, U为亲和系数, f_s/f 为与 p_s/p 相对应的逸度比 这种改进型吸附率方程 可以很好地描述吸附率 图 2所示为这种方程与常规 D-A方程和小孔 微孔二项式吸附方程 对实验数据的拟合情况,显然它比常规 D-A方程有较大改善。对于 YK活性炭 甲醇吸附工作 对,典型拟合参数为: $x_0=0.294$, $B_0=1.03\%$ 10 °K² $\Delta = 0.28\%$ 10 °K².



2 热波型吸附式制冷系统实验及分析

图 3所示为一连续回热型吸附式制冷系统,采用两台螺旋板式热交换器作为吸附器,以热 波循环为工作背景。 该制冷系统由三个回路构成,(1)制冷剂甲醇回路示于图 4,由吸附器 冷 凝器,贮液器,蒸发器,连接管路以及真空阀门组成,两个吸附器冷热交替运行,确保制冷系统 的连续过程,吸附器与冷凝器 蒸发器的联通,通过两位三通电磁阀切换实现;(2)加热 冷却回 路,示于图,5,加热流体在加热器中加热到发生温度后进入吸附器,1,加热吸附床后降温,然后, 由一冷却器冷却到吸附温度,再进入吸附器 2冷却吸附床,最后又回到加热槽中。理想的热波 循环是流体在吸附床内具有一个很大的温差,因而冷却器负荷很小,吸附床内沿流体流程吸附 剂有较大的温度梯度,温度梯度以热波的形式扩展。在吸附器切换时,切断冷却水和加热器可 实现两吸附床内的回热过程,使吸附器 1开始冷却吸附时的显热和吸附热,能传递到吸附器 2 用于吸附器 2内吸附床的解析,吸附系统因回热可节能 15-20% 以上,这也是连续回热型系统与基本型循环相比的优点之一;(3)冷媒水或盐水回路,将蒸发器中的冷量输出。



典型的实验结果见文献 [10],其效果很不理想 研究表明,热波循环在现有系统中实现起 来很困难 在文献 [11 中我们进行了具体计算,发现热波循环为了获得较高的 *COP*,其循环流 体的流速必须很小,相应系统能量密度 *SPD*将很低,如图 6所示 图中 ^T为流体与吸附床之间 的当量换热系数 增加吸附床的热导将使系统性能有一定改善,但难度很大。





3 实际的连续回热系统

24

热波循环可能是实现吸附式制冷的一个 误区,系统性能的提高和能量密度的大幅度降低是一个难以协调的矛盾,因而真正实现起来困 难重重,至今还未见实验样机研制成功的报道

由此我们对图 3所示的吸附式系统进行了改进,将发生器和吸附器的加热回路和冷却回路分离,而在回热过程中则串联 改进后的系统流程方案示于图 7 对该图所示的实验系统进行了制冰实验,选择 40min作为循环周期。



图 7 改进型连续回热型吸附式制冷系统

试验 1 在吸附式制冷机到达正常运行工况后,在制冰箱中注入 29.8[°]C、15.5kg的水,实验操 作条件为:吸附温度 2⁵C、冷凝温度 2²C、蒸发温度 – 1⁵C、解吸温度 10⁰C。最初 5h制冰箱 中的运行情况如图 8所示,图中典线 1和 2分别表示制冰箱中水和冷媒盐水温度,从图中可以 看到,经过 12000s的冷却后,制冰箱中的水开始结冰,结冰过程释放出的凝固热造成制冰箱中 水温的提高,其后的一段很长时间中,制冰箱中的水温和冷媒水温将基本维持不变。

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.

图 6 热波型吸附式制冷循环的 *COP*和 *SPD SPD*: 1--- T= 200W /m²° [℃],

> $2--\alpha = 40W / m^{2} \circ C$ *COP*: $3--T = 200W / m^{2} \circ C$.

> > $4 - \alpha = 40 W / m^2 ° °C$



图 8 试验 1工况下吸附式制冷系统制冷最初 5h内 制冰箱中水和冷媒盐水温度变化





作结束点

图 11 试验 2工况下吸附式制冷系统制冷最后 2h内 制冰箱中冰和冷媒盐水温度变化

── 冰温,2── 冷媒盐水温度

实际运行及测量连续进行了 24h,最后 5h的运行曲线示于图 9,图中的终结点代表了 24h 终点 此时温度传感器已冻在冰块中。从制冰箱中倒出的未凝固水有 0.9kg,此时测得冰的温 度为 – 3. ℃。因此该运行工况下每天可制冰 14.6kg,达到的冰温为 – 3. ℃。

制冰结束测得该吸附制冷系统在 40min的循环周期下的循环甲醇解吸量为 500ml 试验 2 改变操作条件后我们进行了另一制冰实验,此时操作条件为:吸附温度 30[°]C、冷凝温 度 30[°]C、蒸发温度 – 13. 5[°]C、解吸温度 10[°]C。待吸附制冷系统正常运行后,在制冰箱中注入 29.8[°]C、14kg的水 最初 5h和最后 2h制冰箱中的运行情况如图 10和 11所示。运行 24h后测 得的未凝固水为 0. 75kg,因而该运行工况下的日制冰量为 13. 25kg,所得冰温为 – 2. 9[°]C。在 制冰结束后在所控制的稳定工况下测得该吸附制冷系统在 40min的循环周期下的循环甲醇 解吸量为 420ml

在本实验系统中采用了上海活性 炭厂生产的 YK型椰壳炭,每个螺旋板吸附器中安放了 6kg 因此本实验系统每 kg活性炭可日制冷 1kg以上 应该指出,该实验系统尚有不小潜力, 首先是蒸发器的改造,我们采用了 0.5m²的壳管式换热器,满液式工作,尚存在一定问题 通 过热交换器良好的匹配后预期该吸附式制冷系统可日制冰 25-30kg,平均每 kg活性炭可日, 制冰 2kg以上。

对该实验系统未进行 COP测试,实验系统中吸附器采用压力容器制作,为了方便吸附剂 试样的更换,吸附器采用法兰结构,相应使金属热容大大增加。有关金属热容与吸附剂热容比 对吸附制冷系统性能的影响在文献 [14 中有详细论述

4 吸附式制冷系统的优化

吸附式制冷系统的优化是一个较复杂的问题,既涉及系统设计,又涉及系统运行,系统设计包含了以热经济性为中心的一系列问题。这里主要讨论对实际系统的运行优化问题。 吸附式制冷系统的优化运行涉及到循环时间的优化、加热,冷却控制、理想工况的实现等。

5 4.5 5.4 P. X d 1 5.2 4 5 In P/mmHg 3.5 lnP/mmHg 4.8 4.6 3 4.4 4.2 T T. 3.8 0.00305 -0.00285 -0.00265 0.00345 -0.003250.0034 0.0032 0.003 -0.0028~ 0.0026 $-1/T(K)^{-1}$ -1/T (K) (a) (b)

图 12 吸附式制冷机运行 $p = T \Rightarrow \mathbb{B}(P_e n P_e h \rangle 凝压力和蒸发压力)$

(a)记录曲线为图 3系统运行时的实际循环过程,它与理想过程有较大的偏离;(b)记录曲线为图 7改进型系统的实际运行循环过程,它与理想循环相接近



图 13 活性炭对甲醇的吸附速率

图 14 吸附床 冷却时间 (定浓度冷却时间 t₁和 吸附时间 t₂)对单位质量活性炭制冷功率的影响

在吸附式系统中应尽可能使实际运行循环与理论循环相接近。如图 12所示,理论循环过 程由两个等浓度过程和两个定压过程组成,Critoph的研究表明,理论循环的 *COP* 与卡诺制冷 机相同^[15]。但对于图 4所示的制冷剂回路,采用的是两位三通电磁阀,当吸附器 1与蒸发器联 通时,吸附器 2与冷凝器相联;当吸附器 1与冷凝器联通时,吸附器 2则与蒸发器相联 可见吸 附器不断在蒸发压力和冷凝压力之间切换,然而理想过程并非如此,吸附床加热解吸和冷却吸 附均需要一段时间才使吸附床压力达到冷凝压力或蒸发压力,因此吸附床应有一段时间与冷 凝器或蒸发器隔断。为了实现这四个理想过程,在吸附床加热发生时,与冷凝器连接的阀门最 初应处于关闭状态,直至吸附床压力达到冷凝压力后才打开;在吸附床冷却吸附时 在冷凝压 力降到蒸发压力的过程中吸附器与蒸发器的连接阀门应处于关闭状态,只在吸附床压力低于 蒸发压力后才打开。为此对两吸附床的连续型吸附式制冷系统,每个吸附器外应采用两个电磁 阀分别与冷凝器和蒸发器相连接,电磁阀的开关应实行分时控制 图 7所示的实验系统对图 4 制冷剂回路作了改进。如图 12(b)中的运行循环过程曲线所示,采用这种改进后基本上可保证 吸附式制冷系统按理想过程运行。

循环时间是优化运行中一个非常重要的参数,吸附和解吸过程都是时间关联的动态过程, 过长的循环时间可确保吸附和解吸过程的充分,因而从理论上来说系统的 COP 可得到提高 然而若考虑热力系统的漏热(加热筒与发生器吸附床对环境的漏热、环境向蒸发器及冷媒水回 路的渗入热),则循环时间太长是不利的;另一方面,循环时间实际反映了吸附式制冷系统的能 量密度,循环时间过长则对于某设计制冷功率的吸附制冷系统所要求的吸附剂质量愈多。

图 13为活性炭对甲醇的吸附百分率与吸附时间的关系,实验是在图 1所示的吸附系统内 完成的,由此可以看到吸附初始阶段,吸附速率很快,在最初 10%的吸附时间内(约 30min)活 性炭的吸附率可达到总吸附率的 63%。如以吸附床冷却一吸附制冷过程为例,设最初的定浓 度冷却时间为 t1,吸附制冷开始计时的时间为 t2,则单位质量吸附剂的制冷功率为

$$\mathbf{V} = \frac{\mathbf{Z}_{(t_2)} \circ \Delta_X \circ \mathbf{L}}{t_{1+} t_2} \tag{12}$$

式中, Δx 为吸附一发生浓度差, 1为制冷剂的汽化潜热, $Z(t_2)$ 为图 13中示出的吸附百分率对吸附时间的函数关系, 在运行工况设定后, Δx 和 L均为常数,由此可见 Q是定浓度冷却时间和吸附时间的函数, 图 14示出了 $Q/(\Delta x^{\circ} L)$ 与 t_k t_2 的关系。由此可见,吸附床内增强传热至关重要, 定浓度冷却时间的缩短直接影响吸附制冷系统的单位质量吸附剂的制冷功率

在以缩短循环时间为目的的吸附式制冷系统中,采用板翅式换热器、螺旋板式换热器作为 吸附器将具有明显优势。

在考虑吸附式制冷系统的实用化方面,须以实际运行经济性为目标函数,考虑 COP 循环 时间、金属材料耗量与吸附剂耗量、初投资、地域经济特点、吸附剂价格和吸附器价格等因素, 运用技术经济的观点进行吸附式制冷系统的技术经济分析^[17]。

5 非吸附平衡条件下吸附制冷热力系统循环理论

当前吸附式制冷机理均建立在平衡吸附的基础上,无论是冷却吸附还是加热解吸,吸附剂 对制冷剂的吸附量直接与吸附剂温度和制冷剂蒸汽压力相关联 而从吸附式制冷的实用化研 究趋势看,最受重视的是循环周期(主要取决于吸附和解吸时间),循环周期的缩短可大大地提 高吸附剂的单位质量制冷功率,相应可使吸附器尺寸大大减小。吸附,解吸往往是最初速度快, 然后逐渐减慢,因而利用其最初的一段时间可以实现较高的比制冷功率。以往的吸附式制冷/ 热泵循环理论均隐含了吸附平衡的假设,因而其在实际系统中仅适用于循环周期很长(如 3-6h)的运行工况;目前,随着吸附式制冷向实用化的迈进,循环周期已缩短到 30-40min,甚至 10-20min的水平,因此在吸附系统的分析研究中必须引入"非吸附平衡"的概念,将吸附率归 结为吸附剂温度、被吸附蒸汽的压力及吸附时间的函数,通过对吸附工作对吸附速率的系统测 定可得出动态吸附率,由此可取代平衡吸附率,得出较为实际的对吸附式热力系统的理论分析。

由于吸附过程的复杂性以及吸附热对测试的影响,得出较为精确的动态吸附率尚需对吸 附性能测试台作很大的改进。采用动态的观点能深入分析吸附式热力系统,为吸附式热力系统 的优化设计和运行提供基础,此外也可推动吸附式制冷的实用化

6 高性能双效固体吸附式制冷

吸附式制冷的实用化要求吸附式系统既要尺寸紧凑,又必须具备较高的 COP. 目前吸收 式制冷双效(LiBr-HPO)系统,其 COP约为 1.2,并且三效型吸收式系统已在研究开发之中。从 理论分析看,单效的吸附式系统具有较吸收式更高的 COP,然而国际上关于单效吸附式热力 系统的研究力度尚很不够,更无人涉足双效吸附式制冷系统(除简单的异种工作对的复叠外)。 通过我们已进行的理论预算,完全有希望建立 COP达 1.2左右的双效吸附式空调系统 通过 研究的深入可望为吸附式系统的实用化提出有效的解决方案。

7 讨 论

吸附式制冷不破坏环境,近年来受到国际制冷界的高度重视 然而迄今为止,尚无成熟的 高性能样机研制成功,我们在吸附式制冷机研制方面进行了较多的尝试,目前正就吸附式制冷 中的关键技术展开深入的研究 连续回热型活性炭,甲醇吸附式制冷样机研制已取得一定进 展,但离吸附式制冷的实用化还有一段距离。

本项研究工作得到上海市青年科技启明星计划、上海市教委首批曙光计划和霍英东教育基金会科研基金的资助,在此表示谢意。本文第一作者也感谢国家教委跨世纪人才计划的支持。

参考文献

- 1 M Pors, J.J. Guilleminot. Design of an experimental solar-powered solid-adsorption ice maker. Trans. of the ASME(1 Solar Energy Engg.), 1986, 108 332-337
- 2 N Douss. F E Meuiner, L M Sun. Predictive model and experimental results for a two-adsorber solid adsorption heat pump, Ind, Eng. Chem. Res., 1988, 27(2): 310–316
- 3 FM euiner, N Douss. Performance of adsorption heat pumps active carbon-methanol and zeolitewater pairs ASHRAE Trans., 1990, 267–274
- 4 S.V. Shelton, W. J. Wepfer. Solid-vapor heat pump technology. IEA Heat Pump Conf., Tokyo, 1990, 525
- 5 R E Critoph. Forced convection enhancement of adsorption cycles. Heat Recovery Systems & CHP, 1994, 14(4): 343-350
- 6 D I Tcherney, D T Emerson, High efficiency, regenerative, zeolite heat pump. A SHRAE Trans. , 1988, 94 (1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House, All rights reserved. http://ww

- 7 T A Fuller, W J Wepfer, S V Shelton, M W Ellis. A two-temperature model of the regenerative solid-vapor heat pump. Transactions of the ASM E(Journal of Energy Resources Technology), 1994, 116 297-304
- 8 S V Shelton. Square wave analysis of the solid/vapor adsorption heat pump. Heat Recovery Systems & CHP, 1989, 9(3): 233-247
- 9 S V Shelton. Ramp wave analysis of the solid /vapor heat pump. Journal of Energy Resources Technology, 1990, 112 69-78
- 10 R Z Wang, Y Teng, J Y Wu. A continous heat regenerative adsorption refrigerator using spiral plate heat exchanger as adsorbers. Proc. of Int. Absorption Heat Pump Conf.' 96, Montreal, Canada, 1996 1, 555-562
- 11 杨利明,王如竹,吴静怡.固体吸附式制冷中热波循环的分析研究.工程热物理学报,待发表
- 12 H Yangi, F Komatu, N Ino, Y Yokamoto. Prototype test of adsorption refrigerator using silicagel water pairs. Proc. of the Symposium: Solid Sorption Refrigeration, Paris, 1992, 117-122
- 13 汪前彬,王如竹,魏立柱等.活性炭-甲醇的吸附特性研究.中国工程热物理年会工程热力学与能源利用 学术会议论文集(下册),1996,IV-72-6
- 14 Y Teng, R Z Wang, J Y Wu. Study of the fundamentals of adsorption systems. Applied Thermal Engineering, 1997, 17(4): 327-338
- 15 R E Critoph. Performance limitations of adsorption cycles for solar cooling. Solar Energy, 1988, 41(1): 21-31
- 16 滕毅,王如竹,童钧耕,吴静怡.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),1996,III-28-6

RESEARCH ON THE KEY TECHNOLOGIES OF SOLID SORPTION REFRIGERATION

Wang Ruzhu Wu Jingyi Teng Yi Xu Yuxiong Shi Wen Yang Liming Wang Qianbing

(Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

Abstract There are still a lot of obstacles for its real applications, which deserve special adsorption D-A equation heat and mass transfer in adsorption bed, potentials and applicability of new thermodynamic cycles, the technical economics and optimized control of a real solid sorption refrigeration system, reasonable theory on real adsorption cycle, and double or multi effects adsorption refrigeration. Research es on the crucial technologies of solid sorption refrigeration are the research frontiers in sorption refrigeration and heat pump in the world, which will be useful for the real applications of solid sorption refrigerators. The recent research results of the authors are shown, and the crucial technologies of solid sorption refrigerator are analyzed.

Keywords solid sorption refrigeration, key technology