

文章编号:0253 - 4339(2015) 01 - 0013 - 11

doi:10. 3969/j. issn. 0253 - 4339. 2015. 01. 013

真实溶液下吸收式热泵的理想过程模型

谢晓云 江 亿

(清华大学建筑节能研究中心 北京 100084)

【编者按】同上篇(文章编号:0253 - 4339(2015) 01 - 0001 - 12)。

摘 要 本文给出了真实溶液下吸收式热泵的理想过程模型。首先讨论了真实溶液溶液流量无限大的工况,推导出其温度提升系数,与理想溶液相比,用修正系数 k_r 进行修正, k_r 主要取决于发生器溶液和吸收器溶液的活度系数,对于第一类吸收式热泵, k_r 大于 1,对于第二类吸收式热泵, k_r 小于 1;分别讨论了第一类吸收式热泵和第二类吸收式热泵的 COP,第一类吸收式热泵的 COP 相比理想溶液过程降低,第二类吸收式热泵的 COP 相比理想溶液有所升高。在溶液循环量无限大的结果的基础上,讨论了有限循环流量的真实溶液工况,定义了有限流量时的温度提升系数,与真实溶液溶液流量无限大相比,修正系数 k_r 还受溶液放气范围的影响,溶液放气范围越大,修正系数 k_r 越低;当溶液流量有限时, k_r 小于溶液流量无限大的工况, COP 也低于溶液流量无限大的工况;真实溶液下溶液流量无限大或者有限均满足 $\phi\text{COP}_1 < T_a T_e / T_g T_c$ (第一类热泵), $\phi\text{COP}_2 < 0.5 T_a T_e / T_g T_c$ (第二类热泵)。最后应用本文提出的真实溶液理想过程模型分析了两个实际案例。从这些案例可以看到,采用本文的分析方法,不需要计算内部复杂的溶液循环过程就能得到吸收式热泵的外部性能参数。本文给出的理想过程模型从新的角度出发对吸收式热泵的热量变换过程给出了清晰的描述。

关键词 真实溶液;吸收式热泵;温度提升系数;COP

中图分类号:TB61⁺1; TQ051.5; TU831

文献标识码:A

The Ideal Process Model for Absorption Heat Pumps with Real Solution

Xie Xiaoyun Jiang Yi

(Building Energy Research Center, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract An ideal process model based on real solution for absorption heat pump is obtained in this paper. First, temperature lift factor is derived for real solution with infinite solution flow rate, and a correction factor k_r is used to consider the difference with ideal solution, which is mainly dependent on the activity coefficient of solution in the generator and the absorber. For absorption heat pump, k_r is higher than 1 and the COP is lower than that with ideal solution; for absorption heat transformer, k_r is lower than 1 and the COP is higher than that with ideal solution. Then for real solution with finite flow rate, temperature lifting factor is defined and compared with solution of infinite flow rate. The correction factor k_r is lower for real solution with finite flow rate and influenced by the concentration difference of solution, and the higher the concentration difference, the lower the k_r . The COP for solution with finite solution flow rate is lower than the COP with infinite solution flow rate. Whatever the flow rate of real solution is infinite or finite, it always meets that $\phi\text{COP}_1 < T_a T_e / T_g T_c$ (for absorption heat pump), $\phi\text{COP}_2 < 0.5 T_a T_e / T_g T_c$ (for absorption heat transformer). Finally, two cases are studied, which indicates that the external performance of absorption heat pump can be obtained only by the theoretical model proposed in this paper and without complex calculation of inside solution cycles. Using the theoretical model of this paper, a clear knowledge of heat conversion process can be gained for absorption heat pumps from a new point of view.

Keywords real solution; absorption heat pump; temperature lift factor; COP

前文讨论了理想溶液下吸收式热泵的理想过程模型^[1],指出无论是第一类还是第二类吸收式热泵,

其性能都可以用温度提升系数 ϕ 和 COP 给出。同时,从热力学第二定律出发,还推导出吸收式热泵可

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(51306098)和国家自然科学基金重点项目(51138005)资助。(The project was supported by the Youth Foundation for Science Foundation of China(No. 51306098) and Key Project of National Natural Science Foundation of China(No. 51138005).)

收稿日期:2014 年 5 月 31 日

以实现的 ϕ COP 数值的上限。理想溶液随着浓度的变化没有混合热的释放或吸收。这样可以得到文中那样非常简洁的结果,并便于做各种分析。然而自然界存在的真实溶液并不具有理想溶液性质,这就需要分析研究采用真实溶液后吸收式热泵性能与采用理想溶液时的差异。本文以溴化锂-水工质对为例,讨论在这种真实溶液下吸收式热泵的性能。

1 真实溶液的性能

对于作为真实溶液的溴化锂水溶液,由于水分子和溴化锂分子的相互作用,其表面水蒸气分压力已经不再简单地与水的摩尔浓度及同温度下的水的饱和压力成正比,而是与此状态下水的活度系数有关^[2]:

$$p_{w,s}(x_{w,m}, T) = \gamma(x_{w,m}, T)x_{w,m}p_w(T) \quad (1)$$

式中: $p_{w,s}$ 为溶液表面的水蒸气分压力, Pa; γ 为此状态的水的活度系数; $x_{w,m}$ 为溶液中水的摩尔浓度, mol/L; $p_w(T)$ 为温度 T 下水表面的饱和水蒸气压力, Pa。

图 1 给出在溴化锂吸收式热泵的工作范围内的状态下水的活度系数的变化。可以看出,由于水分子和溴化锂分子相互作用的结果,在此范围内水的活度系数都小于 1,也就是说溴化锂溶液的表面水蒸气分压力总是低于同样摩尔浓度的理想溶液的表面水蒸气分压力。

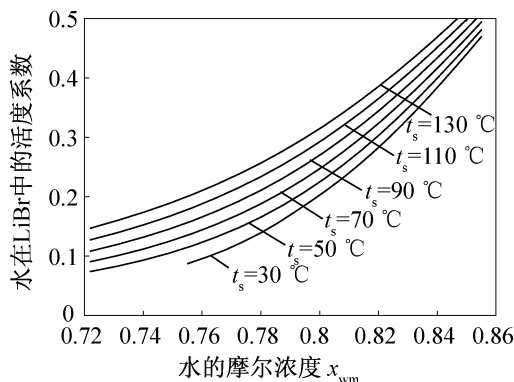


图 1 水在 LiBr 中的活度系数随温度和浓度的变化
Fig. 1 Relation of activity number of water into LiBr and temperature and concentration of solution

溴化锂溶液在等温条件下浓度变化时,由于水和溴化锂分子之间的相互作用力,还要释放或吸收混合热^[2]。图 2 给出在不同的温度和浓度下,向溶液中混入单位质量的纯水时所释放的混合热,混合热为正值表示是热量释放。

从图中看出,混合热随着温度的变化而变化不大,而随着溶液的浓度的变化显著变化。水的汽化潜

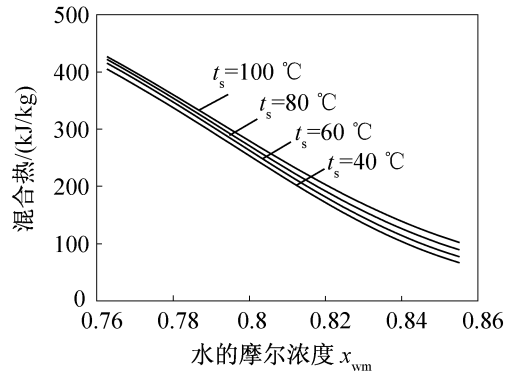


图 2 不同温度不同水的摩尔浓度下溴化锂溶液的混合热
Fig. 2 Mixing heat of LiBr/H₂O solution at different solution temperature and concentration

热为 2500 kJ/kg,所以在常用的工作范围内,向溶液中加入水时释放的混合热大约为同等数量水的汽化潜热的 4% ~ 16%,溴化锂浓度越高(水的摩尔浓度越低)混合热越大。

2 真实溶液无限大溶液流量时的理想模型

当发生器与吸收器之间循环的溴化锂溶液流量无限大时,可以认为发生器与吸收器中的溴化锂溶液浓度相同,其水的摩尔浓度都是 $x_{w,m}$ 。从式(1)出发,引用克拉贝龙方程^[2]作为饱和水蒸气压力与温度的关系,则可以得到:

$$A - \frac{B}{T_{w,g}(x_{w,m}, T_g)} = \ln(\gamma(x_{w,m}, T_g)x_{w,m}) + A - \frac{B}{(B/T_g)} \quad (2)$$

$$A - \frac{B}{T_{w,a}(x_{w,m}, T_a)} = \ln(\gamma(x_{w,m}, T_a)x_{w,m}) + A - \frac{B}{(B/T_a)} \quad (3)$$

式中: $T_{w,g}$, $T_{w,a}$ 分别为发生器和吸收器中对应于溶液表面水蒸气分压力的水的饱和温度, K。A, B 为克拉贝龙方程中的常数。合并式(2)和式(3),可以得到:

$$\frac{T_a - T_{w,a}(x_{w,m}, T_a)}{T_g - T_{w,g}(x_{w,m}, T_g)} = \frac{\ln(\gamma(x_{w,m}, T_a)x_{w,m})}{\ln(\gamma(x_{w,m}, T_g)x_{w,m})} \quad (4)$$

由于吸收器中的溶液的表面的水蒸气分压力一定略低于蒸发器中水的蒸发压力,发生器中溶液的表面的水蒸气分压力一定略高于冷凝器中水的冷凝压力,因此由式(4)可以得到:

$$\phi = \frac{T_a - T_c}{T_g - T_c} < \frac{\ln(\gamma(x_{w,m}, T_a)x_{w,m})}{\ln(\gamma(x_{w,m}, T_g)x_{w,m})} \frac{T_a T_c}{T_g T_c} = k_r \frac{T_a T_c}{T_g T_c} \quad (5)$$

式中: k_r 为由真实溶液导致对温度提升系数 ϕ 的修正。由式(5)可看出它主要是由于溶液在两器中的温度不同而不同, 并且还随溶液浓度有关。进一步分析还可以发现, k_r 主要由两器中溶液的温差和溶液浓度决定。图 3 给出不同的溴化锂溶液的水摩尔浓度下, k_r 随两器温差的变化。

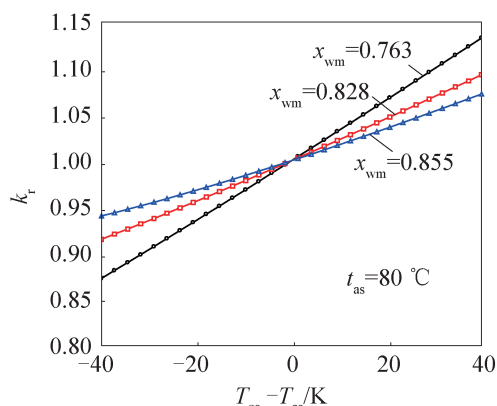


图 3 不同溴化锂浓度下, k_r 随发生器与吸收器的溶液温差的变化

Fig. 3 Relation of k_r and temperature difference between generator and absorber solution under different solution concentration

由图 3 可以看出, 与理想溶液相比, 采用了真实溶液后对于第一类吸收式热泵 ($T_g > T_a$), 温度提升系数 ϕ 加大; 对于第二类吸收式热泵 ($T_g < T_a$), 温度提升系数 ϕ 减小。主要原因是真实溶液溴化锂分子与水分子之间的相互吸引作用, 活度系数小于 1, 溶液温度和溶液饱和压力对应的饱和水温之差变大。而由图 1 所示, 随着溶液温度的降低和溶液中水的摩尔浓度的降低, 溶液的活度系数减小。因此, 对于第一类热泵, 由于吸收器溶液温度低于发生器溶液温度, 分子间作用力对吸收器溶液性质的影响更加明显, 导致提升的温差变大, 因此温度提升系数 ϕ 加大; 并且随着吸收器溶液温度的降低, 温度提升系数 ϕ 增加得更加明显, 表现为 k_r 随吸收器溶液温度的降低而升高, 如图 5 所示; 温度提升系数 ϕ 随溶液中水的摩尔浓度的降低而升高, 如图 3 所示。而对于第二类热泵, 由于吸收器溶液温度高于发生器溶液温度, 分子间作用力对发生器溶液性质的影响更加明显, 导致驱动温差变大, 因此温度提升系数 ϕ 减小; 并且随着吸收器溶液温度的升高, 温度提升系数降低的更加明显, 表现为 k_r 随吸收器溶液温度的升高而降低, 如图 8 所示; k_r 随溶液中水的摩尔浓度的降低而降低, 如图 3 所示。

真实溶液浓度变化时释放混合热, 增加了系统的

不可逆性, 为什么温度提升能力在第一类热泵时反而提高了呢? 这是因为吸收式热泵的性能由综合温度提升能力与 COP 两个参数构成。下面分析真实溶液时第一类热泵的 COP_1 的变化。

前文^[1]给出, COP_1 为:

$$COP_1 = \frac{Q_e}{Q_g} \quad (6)$$

由于真实溶液的混合热的作用, COP_1 成为:

$$COP_1 = \frac{Q_e}{Q_g} = \frac{h(T_e, T_e) - T_e c_{pw}}{h(T_g, T_c) + h_{EE}(x_{w,m}, T_a) - T_a c_{pw}} \quad (7)$$

式中: $h(T_1, T_2)$ 为温度为 T_1 、饱和温度为 T_2 、以热力学温度为温标计算的水蒸气的焓; 与理想溶液时相比, 式(7)分母增加了一项混合热 h_{EE} , 混合放热时 h_{EE} 的符号为正, 这就使 COP_1 变小。

图 4 给出发生器溶液温度为 120 °C 时, 不同吸收器溶液温度在不同浓度下的采用真实 LiBr 溶液的 COP_1 , 图中还给出此时对应的蒸发器中制冷剂水的蒸发温度。可以看出, COP_1 随吸收器中溶液的温度升高而加大, 随溶液中溶质浓度加大而减小。在任何时候, COP_1 都小于 1, 也就是说, 采用真实溶液的吸收式热泵的 COP_1 永远小于理想溶液下吸收式热泵的 COP_1 。

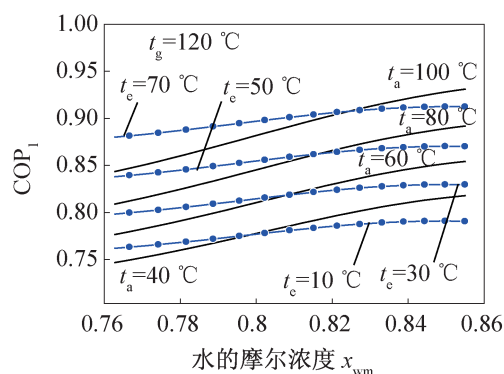


图 4 采用真实 LiBr 溶液的第一类吸收式热泵的 COP_1

Fig. 4 COP_1 of absorption heat pump when using real LiBr/ H_2O solution

前文证明, 对于理想溶液, 第一类吸收式热泵存在关系:

$$\frac{T_a T_e}{T_g T_c} > COP_1 \phi \quad (8)$$

对于真实溶液, 从熵增原理出发, 也应该遵循同样的上限。由此就要求:

$$k_r COP_1 < 1 \quad (9)$$

也就是说, 采用真实溶液可以使得第一类吸收式热泵的温度提升系数高于理想溶液时的上限, 但一定

会导致 COP_1 减小。二者综合,不会超过式(9)得到的上限。图 5 给出与图 4 同样工况的第一类吸收式热泵的 k_r 的变化,图 6 给出采用溴化锂溶液时 k_r 、 COP_1 随溶液浓度和温度的变化。可以看到其值总是小于 1。从图 3 和图 6 还可以看出,采用了真实溶液,尽管温度提升系数加大,但必然使 COP_1 减小。

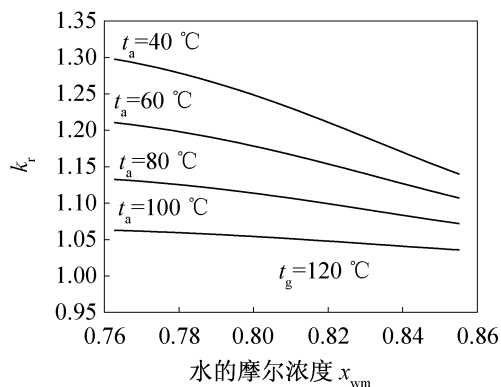


图 5 采用真实 LiBr 溶液的第一类吸收式热泵的 k_r

Fig. 5 k_r of absorption heat pump when using real LiBr/H₂O solution

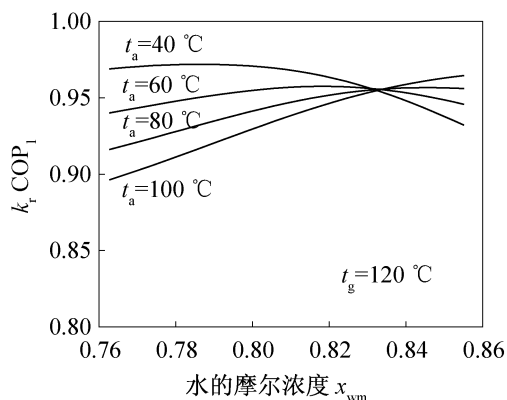


图 6 采用真实溴化锂溶液的第一类热泵的 k_r 、 COP_1

Fig. 6 k_r 、 COP_1 of absorption heat pump when using real LiBr/H₂O solution

对于第二类热泵,其 COP_2 为:

$$COP_2 = \frac{Q_a}{Q_g + Q_e} = \frac{1}{\varepsilon_{ga} + \varepsilon_{ea}} \quad (10)$$

其中, $\varepsilon_{ga} = \frac{h(T_g, T_c) + h_{EE} - T_a c_{pw}}{h(T_e, T_c) + h_{EE} - T_a c_{pw}}$, 当 $T_e > T_c$,

$T_e \geq T_g$ 时, $\varepsilon_{ga} > 1$; 当 $T_e > T_c$, $T_e < T_g$ 时, 且 T_g 与 T_e 之间的温差较大时, $\varepsilon_{ga} < 1$;

$\varepsilon_{ea} = \frac{h(T_e, T_e) - T_c c_{pw}}{h(T_e, T_e) + h_{EE} - T_a c_{pw}}$, 当 $T_a > T_c$, 且二

者的差别较大时, $\varepsilon_{ea} > 1$, 当 $T_a > T_c$, 且二者的差别较小时, $\varepsilon_{ea} < 1$ 。

这样,可以得到对于第二类热泵,采用真实溶液

时,当 T_g 接近于 T_e 时,溶液越浓,即 T_g 与 T_e 之差越大,其 COP_2 会越大,能够大于 0.5。图 7 以溴化锂溶液为例给出 COP_2 随吸收器溶液温度和溶液浓度的变化,并且按照第二类吸收式热泵的常规工况,假设 $T_g = T_e$ 。图 8 给出了与图 7 同样工况下 k_r 的变化。可见,伴随 COP_2 的增加, k_r 减小。

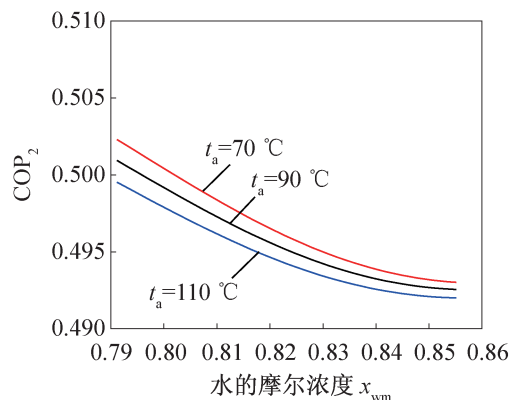


图 7 采用真实溴化锂溶液的第二类吸收式热泵的 COP_2

Fig. 7 COP_2 of absorption heat transformer when using real LiBr/H₂O solution

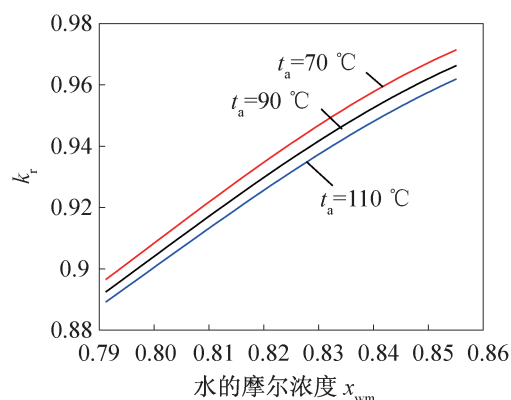


图 8 采用真实溴化锂溶液的第二类吸收式热泵的 k_r

Fig. 8 k_r of absorption heat transformer when using real LiBr/H₂O solution

这表明,对于采用真实溶液的第二类热泵,温度提升能力减弱,但 COP_2 加大。并且,如图 7 和图 8 所示,同样吸收器溶液温度下,随着溶液中水的摩尔浓度的增加,第二类热泵的 COP_2 降低,但是 k_r 升高,温度提升能力增加;同样的溶液浓度下,随着吸收器温度的升高,第二类热泵的 COP_2 降低, k_r 也降低,温度提升能力降低。物性参数还是表明,下式(11)总是成立。图 9 给出采用溴化锂溶液在常见的工作范围内的 $\phi COP_2 / (T_a T_e / T_g T_c)$, 即 $k_r COP_2$ 的变化。

$$\phi \text{COP}_2 < 0.5 \frac{T_a T_e}{T_g T_c} \quad (11)$$

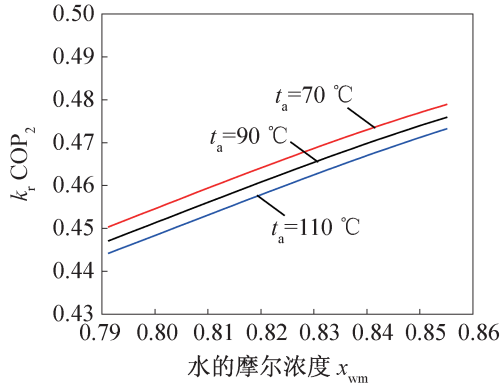


图 9 采用真实溴化锂溶液的第二类吸收式热泵的 $k_r \text{COP}_2$

Fig. 9 $k_r \text{COP}_2$ of absorption heat transformer when using real LiBr/H₂O solution

3 真实溶液有限溶液流量时的理想模型

实际的溶液循环量有限,这样发生器和吸收器中的溶液浓度都会发生变化,而不是维持不变的浓度。如图 10 所示,伴随溶液浓度的变化,如果溶液表面水蒸气分压力不变,则溶液温度也会随之变化。

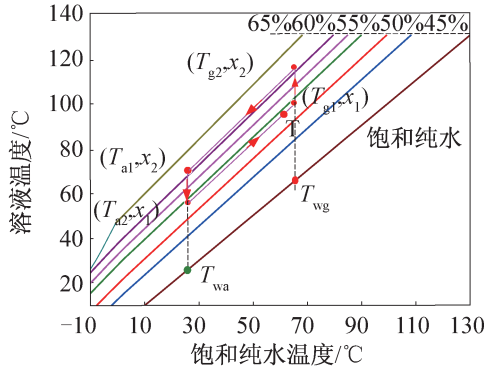


图 10 真实溶液有限溶液流量时的溶液循环

Fig. 10 Solution cycle of real solution in absorption heat pump when solution flow rate finite

当溶液浓度在发生器从 x_1 升高到 x_2 时,发生器中的溶液温度会从 T_{g1} 升至 T_{g2} 。吸收器中的溶液浓度从 x_2 下降到 x_1 时,温度会从 T_{a1} 降低到 T_{a2} 。对应于此,溶液表面水蒸气的饱和温度分别为 $T_{w,g}$, $T_{w,a}$ 。此时 x_1 和 x_2 代表溶液中溶质的质量浓度。由于在一个空间内只能有一个水蒸气压力,所以也只能有一个对应的水蒸气饱和温度。此时外部热源热汇为了向溶液提供热量或取出热量,热源温度必须高于溶液温度,热汇温度必须低于溶液温度。这样,就可以根据要求的最低热源温度和最高热汇温度来定义吸收

式热泵的温度提升系数 ϕ :

$$\phi = \frac{T_{a2} - T_e}{T_{g2} - T_c} < \frac{T_{a2} - T_{w,a}(x_1, T_{a2})}{T_{g2} - T_{w,g}(x_2, T_{g2})} \quad (12)$$

由于发生器进口溶液浓度与吸收器出口溶液浓度相等,发生器出口溶液浓度与吸收器进口溶液浓度相等,可以推导得到:

$$\frac{T_{a2} - T_{w,a}}{T_{g1} - T_{w,g}} = \frac{\ln(\gamma(x_1, T_{a2})x_{1,w,m})}{\ln(\gamma(x_1, T_{g1})x_{1,w,m})} \frac{T_{a2}T_{w,a}}{T_{g1}T_{w,g}} \quad (13)$$

$$\frac{T_{a1} - T_{w,a}}{T_{g2} - T_{w,g}} = \frac{\ln(\gamma(x_2, T_{a1})x_{2,w,m})}{\ln(\gamma(x_2, T_{g2})x_{2,w,m})} \frac{T_{a1}T_{w,a}}{T_{g2}T_{w,g}} \quad (14)$$

由发生器进、出口溶液状态与其对应的饱和温度的关系:

$$A - \frac{B}{T_{w,g}} = \ln(\gamma(x_1, T_{g1})x_{1,w,m}) + A - \frac{B}{T_{g1}} \quad (15)$$

$$A - \frac{B}{T_{w,g}} = \ln(\gamma(x_2, T_{g2})x_{2,w,m}) + A - \frac{B}{T_{g2}} \quad (16)$$

吸收器进、出口溶液状态与其对应的饱和温度的关系:

$$A - \frac{B}{T_{w,a}} = \ln(\gamma(x_2, T_{a1})x_{2,w,m}) + A - \frac{B}{T_{a1}} \quad (17)$$

$$A - \frac{B}{T_{w,a}} = \ln(\gamma(x_1, T_{a2})x_{1,w,m}) + A - \frac{B}{T_{a2}} \quad (18)$$

联系式(12)~式(18),不难得到:

$$\frac{T_{a2} - T_{w,a}}{T_{g2} - T_{w,g}} = \frac{\ln(\gamma(x_1, T_{a2})x_{1,w,m})}{\ln(\gamma(x_2, T_{g2})x_{2,w,m})} \frac{T_{a2}T_{w,a}}{T_{g2}T_{w,g}} \quad (19)$$

采用与前面同样的推导过程,可以得到:

$$\phi = \frac{T_{a2} - T_e}{T_{g2} - T_c} < \frac{\ln(\gamma(x_1, T_{a2})x_{1,w,m})}{\ln(\gamma(x_2, T_{g2})x_{2,w,m})} \frac{T_{a2}T_e}{T_{g2}T_c} = k_r \frac{T_{a2}T_e}{T_{g2}T_c} \quad (20)$$

式中: k_r 仍为真实溶液的修正系数,由 x_1 , x_2 , T_{a2} , T_{g2} 决定。

与无限大溶液循环量相比,可以得到溶液浓度变化(也就是放气范围)对温度提升系数的影响 α_{kr} :

$$\alpha_{kr} = \frac{k_r(x_2, x_1, T_{a2}, T_{g2})}{k_r(x, x, T_{a2}, T_{g1})} = \frac{k_r(x_1 + \Delta x, x_1, T_{a2}, T_{g2})}{k_r(x, x, T_{a2}, T_{g1})} \quad (21)$$

图 11 给出在常见工况范围内, k_r 随放气范围的变化。可以看到,随着溶液循环流量的降低,放气范围的加大,温度提升能力降低。图 12 给出了与图 11 相应的工况下 α_{kr} 随放气范围的变化。可见,有限的溶液循环量降低了吸收式热泵的温度提升能力。

由图 11 可见,随着放气范围的增加, k_r 降低。当给定 T_{g2} , T_c , 同样的放气范围下, k_r 随 T_{a2} 的升高而降低;当给定 T_{g2} , T_{a2} , 随着冷凝温度的升高, k_r 随放气范围增加而降低的速度增加,即放气范围对 k_r 的影响随

冷凝温度而变得更加显著;当给定 T_c, T_{g2} , 随着发生器溶液最高温度 T_{g2} 的增加, 同样的放气范围, k_r 增加, 并且 k_r 随放气范围增加而降低的速度变缓, 即放气范围对 k_r 的影响变小。这主要是由于真实溶液分子间的作用力既受溶液温度的影响, 又受溶液浓度的影响, 溶液温度越高, 分子间作用力越弱, 溶液中水的摩尔浓度越高, 分子间作用力越弱。由图 11 可知, 当给定 T_{g2}, T_c , 即给定了发生器中较高的溶液浓度(溶质浓度) x_2 , 随着放气范围的增加, 系统中较低的溶液浓度(溶质浓度) x_1 降低, 分子间作用力减弱, 提升温差变小, 因此 k_r 降低。而随着发生器溶液温度 T_{g2} 的

增加, 分子间的作用力变弱, 而 T_c 不变时, 溶液中水的摩尔浓度降低, 分子间作用力变强, 综合作用最终溶液中水的摩尔浓度降低的作用起主导, 因此 k_r 增加, 而此时 k_r 随放气范围变化的速度, 由于溶液整体的水的摩尔浓度降低了, 由图 1 可知, 在较低的水的摩尔浓度下, 即便溶液温度升高, 溶液的活度系数随溶液中水的摩尔浓度升高而升高的速度变缓, 即在溶液中较低的水的摩尔浓度下, 分子间的作用力的变化随溶液中水的摩尔浓度的升高而减弱的速度变缓, 因此 k_r 随放气范围的变化速度变缓。

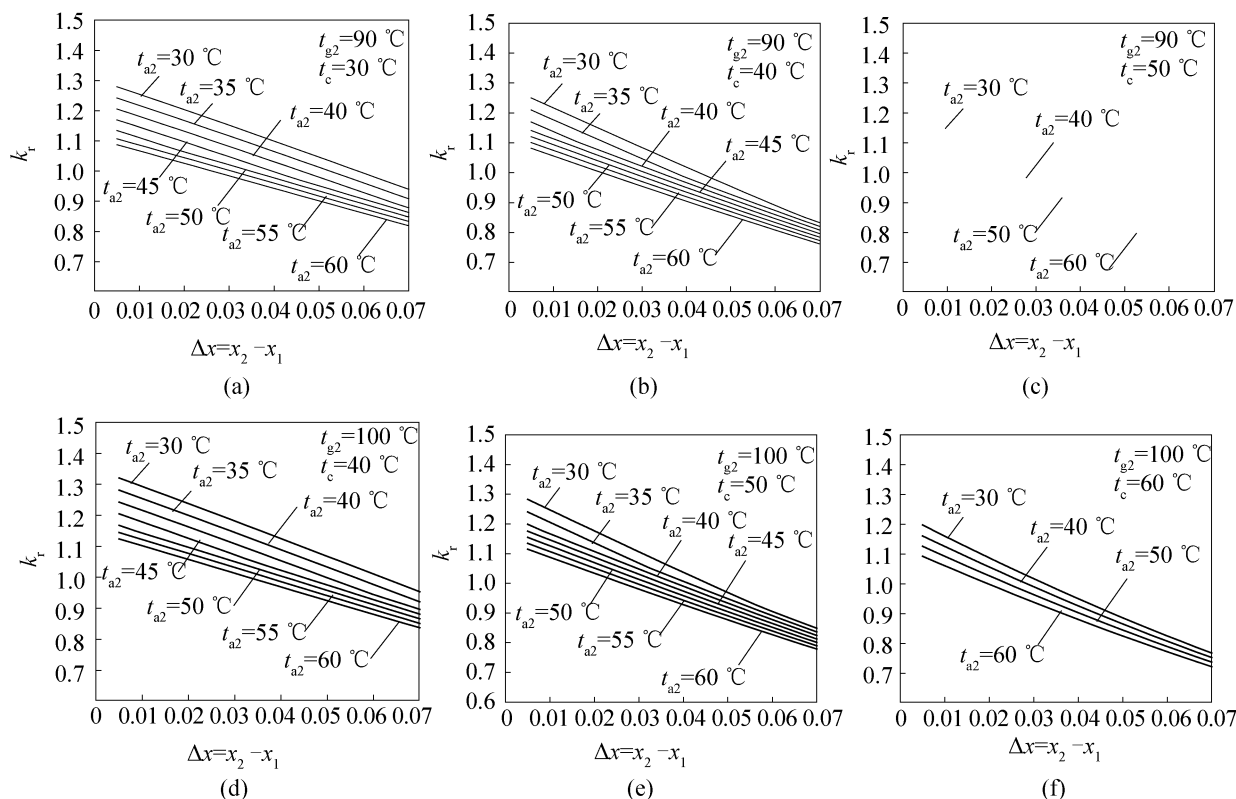


图 11 第一类吸收式热泵常见工况范围 k_r 随放气范围的变化

Fig. 11 k_r varies with different concentration difference for absorption heat pump in common working conditions

图 12 给出了与图 11 相同工况下, 第一类吸收式热泵, 有限流量下的 k_r 与无限流量的 k_r 之比 α_{kr} 随放气范围、 T_c 、 T_{g2} 的变化。由图 12 可见, α_{kr} 总小于 1, 说明有限的溶液流量使得吸收式热泵的温度提升能力降低, 并且, 放气范围越大, α_{kr} 越小。当给定 T_c 和 T_c 时, 冷凝温度 T_c 越高, α_{kr} 越小, 且随放气范围增加降低速度越大; 当给定 T_c 和 T_c 时, 发生器最高溶液温度 T_{g2} 越高, α_{kr} 越大, 此时发生器溶液温度 T_{g2} 越高, 说明溶液越浓, 即在内部循环的溶液浓度越高, 有限流量对 k_r 的影响变小, 此时说明溶液越浓, 真实溶液中分子间作用力对 k_r 的影响成为最主

要的矛盾, 放气范围对 k_r 的影响相比低溶液浓度时变的不那么显著。

根据图 11 和图 12 就可以得到真实溶液有限溶液流量下吸收式热泵的温度提升性能, 从而不需要计算吸收式热泵内部溶液的循环, 即可以简便地得到吸收式热泵可以实现的外部参数范围(如下一小节案例所述), 从而判断外部参数可行性以及实现的难易程度。

下面再来讨论 COP_1 的变化。此时仍然是:

$$COP_1 = \frac{Q_c}{Q_g} \quad (22)$$

此时发生器输入的热量除需承担发生出水蒸气

的焓之外,还需付出给溶液用来使溶液焓值变化,这部分付出给溶液的热量除需考虑发生器进、出口溶液

的流量之差,混和热之外,还要考虑溶液显热的变化。经过推导,不难得到发生器需输入的热量为:

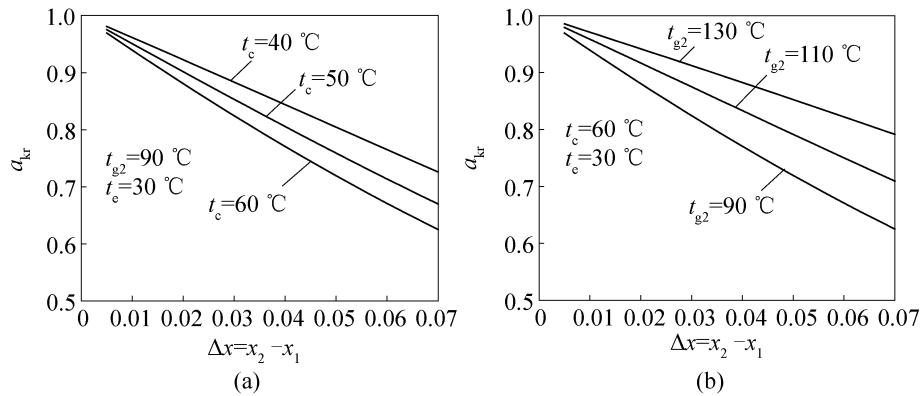


图 12 第一类吸收式热泵 α_{kr} 随放气范围的变化

Fig. 12 α_{kr} varies with different concentration difference for absorption heat pump

$$Q_g = G_w [h(T_g, T_c) + \frac{x_2 - \Delta x}{\Delta x} c_{ps} (T_{a1} - T_{a2}) + h_{EE}(x_2, T_{a2}) - T_{a2} c_{pw}] \quad (23)$$

式中: G_w 为发生出的制冷剂蒸汽的流量; T_g 可近似等于发生器进、出口溶液的平均温度 $(T_{g1} + T_{g2})/2$ 。从而 COP_1 可写成:

$$COP_1 = \frac{Q_e}{Q_g} = \frac{h(T_e, T_e) - T_e c_{pw}}{h(T_g, T_c) + \frac{x_2 - \Delta x}{\Delta x} c_{ps} (T_{a1} - T_{a2}) + h_{EE}(x_2, T_{a2}) - T_{a2} c_{pw}} \quad (24)$$

和无限大流量的真实溶液模型相比,当溶液流量变为有限后,发生器需要多付出由于溶液温度升高导致的显热的增加,这部分热量为:

$$Q_{s,g} = G_w \frac{x_2 - \Delta x}{\Delta x} c_{ps} (T_{a1} - T_{a2}) \quad (25)$$

其中:

$$T_{a1} - T_{a2} = \frac{BT_{wa}^2 [\ln(\gamma(x_1, T_{a2})x_{1,w,m}) - \ln(\gamma(x_2, T_{a1})x_{2,w,m})]}{[T_{wa} \ln(\gamma(x_2, T_{a1})x_{2,w,m}) + B][T_{wa} \ln(\gamma(x_1, T_{a2})x_{1,w,m}) + B]} \quad (26)$$

由于溶液的活度系数主要受溶液浓度影响,若给定 x_1 ,随着放气范围 Δx 的增加, x_2 增加, $x_{2,w,m}$ 减小, $\ln(\gamma(x_2, T_{a1})x_{2,w,m})$ 减小, $T_{a1} - T_{a2}$ 增加;但是 $T_{a1} - T_{a2}$ 增加的幅度比 $(x_2 - \Delta x)/\Delta x$ 减小的幅度要小,使得 $Q_{s,g}$ 随着 Δx 的增加而有一定程度的降低。由此当溶液流量有限时,随着放气范围的增加,发生器需要输入的热量减小, COP_1 升高,但升高幅度不大。从而得到 COP_1 受放气范围的影响较小,随着放气范围变化, COP_1 变化较小。但和无限大流量相比,由于增加了溶液显热项 $Q_{s,g}$,对于第一类热泵它总是大于零,从而导致有限流量时 COP_1 总比无限大流量时小。取 β_{COP} 为有限溶液流量与无限溶液流量时的 COP_1 之比,图 14 给出不同放气范围时 β_{COP} 的变化,可见 β_{COP} 总小于 1。

图 13 给出了与图 11 相同的工况下, COP_1 的变化情况。

4 几个典型工况的分析

以上给出了真实溶液下吸收式热泵的理论模型,

下面讨论两个具体的案例,分别是一般的吸收式制冷机和吸收式换热器,看如何应用上述理论模型得到具体案例中吸收式热泵的基本性能。

4.1 吸收式制冷机

已知吸收式制冷机发生器的驱动热源为 95 °C 的热水,冷却水为 35 ~ 40 °C,若是单效单级吸收式制冷机,分析冷冻水出水温度及其影响因素。

1) 假设各换热器的最小换热端差为 5 K。由此冷凝温度为 45 °C,发生器溶液最高温度 T_{g2} 为 90 °C。若吸收器和冷凝器是并联关系,则吸收器溶液出口温度 T_{a2} 为 40 °C,溶液的放气范围为 5%,则由图 11(进行线性插值)可以查得 k_t 为 0.88,则由式(20)可以算出 t_e 为 9.5 °C,考虑蒸发器和冷冻水的换热端差为 5 K,则此时制出冷水的出口温度为 14.5 °C。由图 13 可以查得此时吸收式制冷机的理论 COP 为 0.75。

2) 在 1) 工况基础上,若将放气范围减小到 3%,则由图 11 可以查得 k_t 接近 1,此时可以算出 t_e 为 5.8 °C,考虑蒸发器和冷冻水的换热端差为 5 K,则此时制出冷水的出口温度为 10.8 °C。由图 13 可以查得

此时吸收式制冷机的理论 COP 仍为 0.75, 几乎不变。

3) 在 1) 工况的基础上, 若将放气范围增加到 7%, 此时 k_i 减小到 0.77, 此时可以算出 t_e 为 13 °C, 考虑蒸发器和冷冻水的换热端差为 5 K, 则此时制出冷水的出口温度为 18 °C。由图 13 可以查得此时吸收式制冷机的理论 COP 仍为 0.76, 变化较小。

4) 在 1) 工况的基础上, 若各器的最小换热端差

减小为 3 K, 则发生器溶液最高温度 T_{g2} 为 92 °C, 冷凝温度为 43 °C, 吸收器溶液出口温度 T_{a2} 为 38 °C。若溶液放气范围仍为 5%, 则可以查得 k_i 约为 0.92, 则此时由式 (20) 可以算出 t_e 为 4.1 °C, 考虑蒸发器和冷冻水的换热端差为 3 K, 则此时制出冷水的出口温度为 7.1 °C。COP 为 0.74, 变化不大。

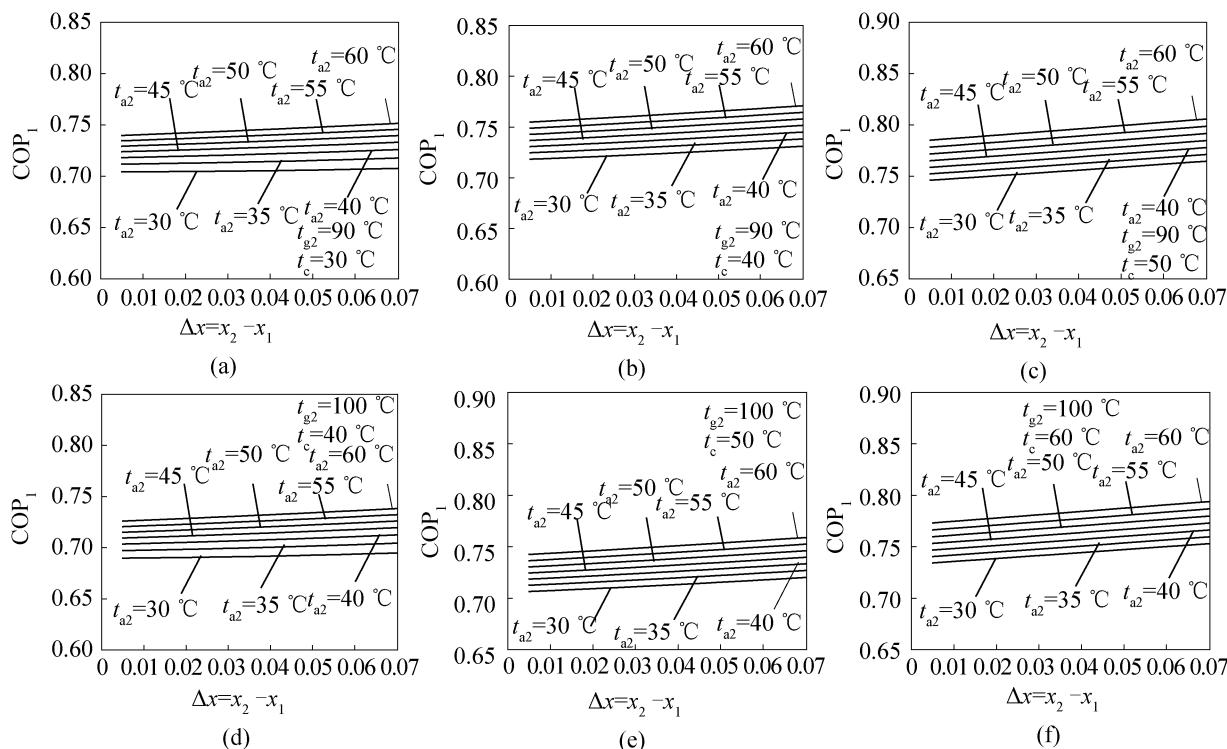


图 13 第一类吸收式热泵 COP_I 随放气范围的变化

Fig. 13 COP_I varies with different concentration difference for absorption heat pump in common working conditions

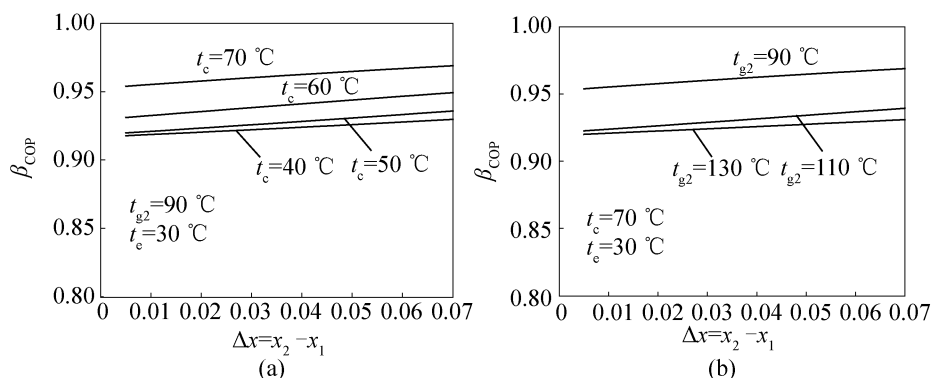


图 14 第一类吸收式热泵 β_{COP} 随放气范围的变化

Fig. 14 β_{COP} varies with different concentration difference for absorption heat pump

5) 在 4) 工况的基础上, 若将冷凝器和吸收器的冷却水串联, 若冷却水先经过吸收器, 后经过冷凝器, 则冷凝温度和吸收器溶液出口温度与工况 4) 相同, 如果不考虑流量变化对换热端差的影响, 则此时蒸发

温度和理想 COP 不变。若冷却水先经过冷凝器, 后进入吸收器, 则发生器 T_{g2} 为 92 °C, 冷凝温度降为 40 °C, 吸收器出口溶液温度 T_{a2} 升高为 40 °C, 放气范围仍为 5%, 则此时 k_i 约为 0.93, 可以算出 t_e 为 3.2 °C,

考虑蒸发器和冷冻水的换热端差为 3 K, 则此时制出冷水的出口温度为 6.2 °C; 同时 COP 降低为 0.73。

由以上对吸收式制冷机的案例分析可以看出: 首先, 利用本文的温度提升系数和 COP 模型, 不需要对吸收式制冷机内部溶液过程进行计算, 即可以大致给出吸收式制冷机的外部参数(蒸发温度、冷水出水温度等)和 COP, 并且可以分析放气范围、各器的换热温差对吸收式制冷机性能的影响。其次, 吸收式制冷机的放气范围增加, 提升性能降低, 相应的蒸发温度升高, 冷冻水出水温度升高, 上述案例放气范围每增加 1%, 蒸发温度提高 1.8 °C 左右。吸收式制冷机的冷却水在冷凝器和吸收器之间的串并联关系, 若保证换热端差不变, 则冷却水先经过吸收器后经过冷凝器的效果与冷却水在吸收器和冷凝器并联的提升效果相当, 但是冷却水先经过冷凝器后经过吸收器的串联方式, 其提升性能要优于前两种方式, 此时蒸发温度降低了 0.9 °C, 但是此时 COP 也有所降低(整体变化不大), 因此实际过程冷却水先经过冷凝器后经过吸

收器的方式也是一种可选择的流程。

4.2 第一类吸收式换热器

图 15 为第一类吸收式换热器的基本原理, 其由吸收式热泵和板式换热器所组成, 一次网进水(温度为 $t_{h,in}$)首先进入吸收式热泵的发生器, 之后发生器的出水进入水-水板换, 向水-水板换的二次网换热, 之后水-水板换的一次网出水降低温度后进入吸收式热泵的蒸发器, 经过蒸发器降温之后最终变为一次网出水(温度为 $t_{h,o}$)回到热网中。二次网进水(温度为 $t_{r,in}$)分为两部分, 一部分进入水-水板换被加热, 另外一部分进入吸收式热泵, 通过吸收器和冷凝器被加热, 两部分二次网出水混合后(温度为 $t_{r,o}$)送入用户末端。其中进入吸收式热泵内部的二次网进水在冷凝器和吸收器之间可以是并联方式也可以是串联方式, 图 15 示意的是并联方式。在实际工程中, 希望在给定一次网进水温度和二次侧水温时, 一次网的出水温度 $t_{h,o}$ 尽可能低。

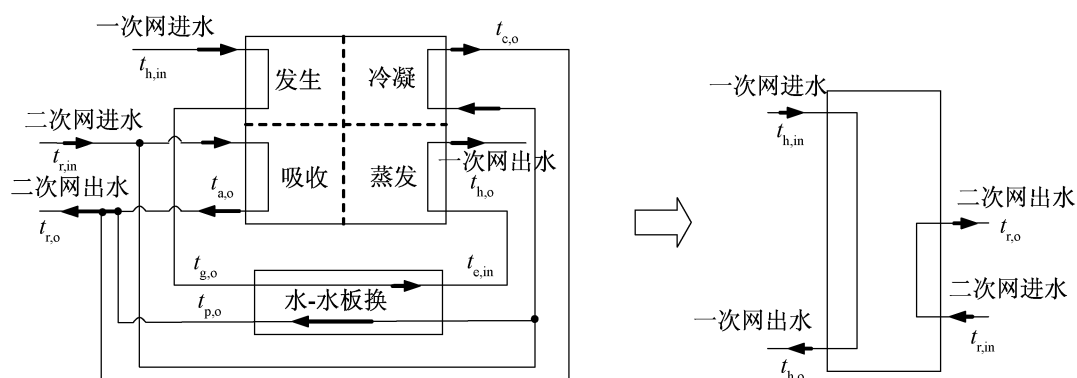


图 15 第一类吸收式换热器原理图

Fig. 15 Principle chart of the first kind of absorption heat exchanger

已知一次网热水进口温度 $t_{h,in}$ 为 95 °C, 要求的二次网进口水温 $t_{r,in}$ 为 40 °C, 出口水温 $t_{r,o}$ 为 50 °C。设计第一类吸收式换热器, 其中吸收式热泵为单段结构, 分析一次网出口温度能够降低到的温度和影响因素。

1) 假设各器最小换热端差为 5 K, 则发生器溶液出口温度 T_{g2} 为 90 °C, 冷凝温度 T_c 为 55 °C, 吸收器溶液出口温度 T_{a2} 为 45 °C。若放气范围为 5%, 则由图 11 可以查得 k_r 约为 0.81, 则由式 (20) 可以求出 T_e 为 22.7 °C, 考虑 5 K 换热温差, 则蒸发器一次网出水温度 $t_{h,o}$ 为 27.7 °C。此时由图 13 可查得 COP 为 0.8。由于充分利用第一类吸收式换热器中间的板换换热, 因此可假设其最小换热端差为 1 K, 因此一次网经过中间板换后的出水温度 $t_{e,in}$ 为 41 °C, 根据 COP, 可以得到发生器一次网出水温度 $t_{g,o}$ 为 78.4 °C。此时对于第一类吸收式换热器, 由于 COP 的高低限制了一次网在发生器

中的出水温度, 而发生器中由于热水和溶液之间的热交换, 溶液的放气范围限制了溶液的温升, 由于在发生器中, 热水的出口温度不能低于溶液的入口温度, 因此需要考虑放气范围对溶液温差的限制, 进而间接地对发生器的一次网出水温度的限制。由图 10 可知, 5% 的浓差对应的溶液温差为 10 K, 发生器溶液入口温度约为 80 °C, 一次网的出水温度不能低于 80 °C, 因此上述试算的工况 1) 是不能成立的。而由于 COP 随工况变化范围不大, 为保证工况成立, 比较有效的方法是增加溶液的放气范围, 如工况 2)。

2) 在工况 1) 的基础上, 将放气范围增加到 7%, 则可以查得 k_r 约为 0.7, 则由式 (20) 可求出 T_e 为 25.5 °C, 考虑 5 K 换热温差, 则蒸发器一次网出水温度 $t_{h,o}$ 为 30.5 °C。此时 COP 为 0.8。假设水-水板换的最小换热端差为 1 K, 一次网经过板换后出水温度

$t_{e,in}$ 为 $41\text{ }^{\circ}\text{C}$, 根据 COP, 可以得到发生器一次网出水温度 $t_{g,o}$ 为 $81.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由于 7% 的放气范围对应的溶液温差约为 13 K , 因此该工况可以成立。但是一次网出水温度 $t_{h,o}$ 过高, 为降低 $t_{h,o}$, 我们可以尝试减小各器的换热温差, 如工况 3)。

3) 在工况 1) 的基础上, 将各器的换热端差减小到 3 K , 则发生器溶液出口温度 T_{g2} 为 $92\text{ }^{\circ}\text{C}$, 冷凝温度 T_c 为 $53\text{ }^{\circ}\text{C}$, 吸收器溶液出口温度 T_{a2} 为 $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。若放气范围为 7%, 则由图 11 查得 k_r 为 0.73, 则由式 (11) 可以求出 T_e 为 $20.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 考虑 3 K 的换热端差, 则蒸发器一次网出水温度 $t_{h,o}$ 为 $23.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。此时 COP 为 0.78。假设水-水板换的最小换热端差为 1 K , 一次网经过板换后出水 $t_{e,in}$ 为 $41\text{ }^{\circ}\text{C}$, 则根据 COP, 可以得到发生器一次网出水温度 $t_{g,o}$ 为 $72.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。但是由于 7% 的放气范围对应的溶液温差约为 13 K , 发生器溶液出口温度 $77\text{ }^{\circ}\text{C}$, 该工况是无法成立的。此时只有再次增加放气范围, 将放气范围增加到 10%, 此时 k_r 减小到 0.59, 由式 (11) 求出 T_e 为 $24.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 考虑 3 K 换热温差, 则蒸发器一次网出水温度 $t_{h,o}$ 为 $27.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。此时 COP 为 0.79。根据 COP, 可以求得发生器一次网出水温度 $t_{g,o}$ 为 $76.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可以满足比发生器溶液入口温度高的要求。

4) 为降低 $t_{h,o}$, 我们还可以尝试提高板式换热器二次网出水温度, 降低冷凝器和吸收器二次网出水温度, 若冷凝器出水温度 $t_{c,o}$ 降低 3 K , 为 $47\text{ }^{\circ}\text{C}$, 假设各器换热端差为 3 K , 则发生器溶液出口温度 T_{g2} 为 $92\text{ }^{\circ}\text{C}$, 冷凝温度 T_c 为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 吸收器溶液出口温度 T_{a2} 为 $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。若放气范围仍为 10%, 则由图 11 查得 k_r 为 0.61, 则由式 (11) 可以求出 T_e 为 $22.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 考虑 3 K 的换热端差, 则蒸发器一次网出水温度 $t_{h,o}$ 为 $25.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 比工况 3 降低 2 K 。此时 COP 为 0.78。假设水-水板换的最小换热端差为 1 K , 一次网经过板换后出水 $t_{e,in}$ 为 $41\text{ }^{\circ}\text{C}$, 则根据 COP, 可以得到发生器一次网出水温度 $t_{g,o}$ 为 $75.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。也能满足比发生器溶液入口温度高的要求, 但是此时发生器中溶液和热水之间换热的温差变小, 发生器的换热面积需要相应增加。

由以上分析可以看出, 对于第一类吸收式换热器, 由于多了一个限制条件, 即发生器和蒸发器中的热水为一股流体, 流量相等, 这样根据 COP 就限定了蒸发器的一次网热水温差和发生器一次网热水温差之间的关系。而发生器内部为溶液和热水的换热, 溶液的放气范围限制了溶液的温差, 从而放气范围间接地限制了发生器中一次网热水的出水温度。放气范围越小, 吸收式热泵的提升性能越高, 在 COP 不变的情况下, 要求发生器一次网热水出水温度越低, 但放

气范围越小, 溶液温差越小, 发生器一次网热水的出水温度要求越高, 二者是矛盾的, 从而要使得工况能够实现, 对于单段吸收式换热器, 仅能增加溶液的放气范围。由上述工况所示, 溶液的放气范围已增加到 7%, 10% 时, 工况才可以实现, 而较高的放气范围必然降低吸收式换热器的温度提升性能, 从而使得单段吸收式换热器的一次网出水温度的降低受限。此时提高吸收式换热器温度提升性能的一种有效的方法, 就是实现多段结构, 即发生-冷凝过程和吸收-蒸发过程均分为多段^[3-5], 这样从单一冷凝压力和单一蒸发压力变为多个冷凝压力和蒸发压力, 形成压力梯度。因此, 在一定的放气范围下, 可以增加发生器溶液的温差, 从而在一定程度上解开溶液放气范围对一次网出水温度降低的限制, 可以实现更高的提升性能。最主要的是, 由于实现了冷凝压力梯度和蒸发压力梯度, 降低了各段最低的冷凝温度, 提高了热量提升的驱动温差, 从而在外部热源和冷源输入参数不变的情况下, 有可能输出更低温度的一次网出水。从外部热源/冷源与内部溶液和冷剂水的传热来看, 由于实现了分段的冷凝和蒸发, 较大幅度地减少了冷凝过程和蒸发过程的三角形换热损失, 从而可以减小冷凝和蒸发过程的换热面积。这种全新的多段吸收式换热器的新结构已经研发出来, 并在实际工程中应用。

5 结论

本文建立了真实溶液下吸收式热泵的理想过程模型。分别讨论了真实溶液无限大溶液流量和真实溶液有限流量下, 吸收式热泵的品位提升性能和 COP。主要结论如下:

1) 对于真实溶液, 溶液流量无限大时的工况, 和理想溶液相比, 对品位提升性能的因素主要是溶液的两个性质, 一是真实溶液表面蒸汽压与理想溶液表面蒸汽压得偏离, 用活度系数来衡量; 二是溶液的混和热。其中活度系数主要影响吸收式热泵的品位提升系数, 混和热主要影响吸收式热泵的 COP。其中品位提升系数相比理想溶液过程的偏离, 可以用系数 k_r 表示, k_r 为吸收过程和发生过程溶液的活度系数之比。对于第一类吸收式热泵 $k_r > 1$, 即真实溶液下的品位提升性能相比理想溶液理想过程提高, 但 COP 降低, 但总满足 $\phi\text{COP}_1 < T_a T_e / T_g T_c$ 。对于第二类吸收式热泵 $k_r < 1$, 即真实溶液下的品位提升性能相比理想溶液理想过程降低, 但 COP 提高, 但也总满足 $\phi\text{COP}_2 < 0.5 T_a T_e / T_g T_c$ 。

2) 对于真实溶液, 溶液流量有限的工况, 和真实溶液, 溶液流量无限大的工况相比, 对品位提升性能

的影响因素还包括溶液放气范围。对于第一类吸收式热泵,通过发生器溶液最高温度状态和吸收器的溶液最低温度状态定义了真实溶液有限流量下吸收式热泵的品位提升系数,相比理想溶液理想过程的偏离,也可以用一个系数 k_i 表示,此时 k_i 为吸收过程最低温度的溶液状态和发生过程最高温度的溶液状态下活度系数之比。该系数小于真实溶液溶液流量无限大时的系数 k_i ,并且溶液的放气范围越大, k_i 越小,吸收式热泵的品位提升性能越差。讨论了真实溶液溶液流量有限时吸收式热泵的 COP,此时 COP 低于真实溶液溶液流量无限大时的 COP。并且,此时放气范围对 COP 的影响不大。由于真实溶液流量有限时吸收式热泵的 k_i 和 COP 均低于真实溶液流量无限大时的工况,因此对于真实溶液溶液流量有限时仍然满足 $\phi\text{COP}_1 < T_a T_e / T_g T_c$ (第一类热泵)。这里仅讨论了真实溶液溶液流量有限时第一类吸收式热泵的性能,第二类吸收式热泵仍然会得到 $\phi\text{COP}_2 < 0.5 T_a T_e / T_g T_c$,在后续研究中会深入讨论。

3) 利用本文提出的真实溶液下吸收式热泵的理想过程模型,分析了两个具体的案例:吸收式制冷机和第一类吸收式换热器。根据给出的热源温度、冷却水温度(吸收式制冷机)、要求的供热的二次网温度(第一类吸收式换热器),可以查出品位提升系数,根据品位提升系数,可以得到吸收式制冷机可以制得的冷水温度,第一类吸收式换热器一次网的出水温度,以及 COP。并且能够判断溶液的放气范围、各换热器的换热温差、流程的部分结构参数对品位提升性能和 COP 的影响。这些分析过程均不用计算吸收式热泵内部复杂的溶液循环过程,而是根据本文的理想过程模型直接判断。可见,通过该模型,给出了吸收式热泵外部参数性能的一种简便分析方法。

通过本文的分析,相比理想溶液理想过程的循环,给出了真实溶液下吸收式热泵的性能评价方法,通过这一理论模型,使我们对吸收式热泵的热量变换过程形成了清晰的认识:其内部实质上是由热量变换和热量传递两类过程所构成,其中热量变换的性能可由本文和上文^[1]提出的品位提升系数和 COP 所表征,品位提升系数表示了热量变换过程中的品位变换特性,COP 表示出了热量变换过程中热量的量的关系;热量变换过程实质发生在吸收式热泵内部循环的工质(溶液、制冷剂)中。热量传递过程是在热量变换过程的基础上发生的内部工质和外部热源/冷源之间的传热过程,热量传递过程的分析完全遵循不同的规律,这将在后续研究中深入分析。这就像压缩式制

冷循环,热功转换实质发生在制冷剂侧,而在热功转换的基础上发生了制冷剂和外部冷源(比如冷却水)、热源(比如冷冻水等)的传递过程。如此,通过这两篇文章新建立的吸收式热泵的理论模型,我们从全新的角度对吸收式热泵形成了深入的认识。

本文受北京市科委重点项目(Z111100058911005)资助。
(The project was supported by the Key Project of Beijing Municipal Science and Technology Commission(No. Z111100058911005).)

参考文献

- [1] 谢晓云,江亿. 理想溶液下吸收式热泵的理想过程模型[J]. 制冷学报, 2015, 36(1): 1-12. (Xie Xiaoyun, Jiang Yi. An ideal model of absorption heat pump with ideal solution circulation[J]. Journal of Refrigeration, 2015, 36(1): 1-12.)
- [2] 陈宏芳,杜建华. 高等工程热力学[M]. 北京:清华大学出版社, 2003, 126-128, 168-170.
- [3] 江亿,谢晓云,付林,等. 一种能够实现大温差的吸收机新型单元结构:中国,ZL201010191072.0[P]. 2013-08-21.
- [4] 王升,谢晓云,江亿. 多级立式大温差吸收式变温器性能分析[J]. 制冷学报, 2013, 34(6): 5-11. (Wang Sheng, Xie Xiaoyun, Jiang Yi. Performance analysis on the large temperature lift/drop multi-stage vertical absorption temperature transformer[J]. Journal of Refrigeration, 2013, 34(6): 5-11.)
- [5] Wang S, Xie X, Jiang Y. Optimization design of the large temperature difference multi-stage vertical absorption temperature transformer based on the entransy dissipation method[J]. Energy, 2014, 68: 712-721.

通信作者简介

谢晓云,女,讲师,博士,清华大学,建筑学院,建筑节能研究中心,(010) 62793591, E-mail: xiexiaoyun@tsinghua.edu.cn. 研究方向:吸收式热泵技术、间接蒸发冷却技术。现在进行的研究项目有:国家自然科学基金-青年基金(51306098)——基于内部损失分析方法对大温差吸收式热泵热力学特性研究。

About the corresponding author

Xie Xiaoyun, female, Ph. D. / assistant professor, Building Energy Research Center, School of Architecture, Tsinghua University, +86 10-62793591, E-mail: xiexiaoyun@tsinghua.edu.cn. Research fields: absorption heat pump technology, indirect evaporative cooling technology. The author takes on project supported by the Youth Foundation for National Natural Science Foundation of China (No. 51306098): thermodynamic performance research of large temperature lift / drop absorption heat pump.