

低品位热能驱动的绿色制冷技术：吸附式制冷

王如竹 王丽伟

(上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海 200030. E-mail: rzwang@sjtu.edu.cn)

摘要 吸附制冷技术作为一种低品位热能驱动的绿色制冷技术, 目前已经成为国际上普遍关注的一个学术方向. 文中简述了吸附制冷技术的发展历史, 评述了吸附制冷技术在吸附剂、吸附理论、热量回收过程、吸附床技术方面的进展, 阐述了近几年来吸附制冷方面的典型研究成果与典型样机, 最后指出了吸附制冷技术今后的主要发展方向.

关键词 吸附制冷 吸附剂 制冷循环 传热 传质

随着世界经济的发展以及能耗的增加, 能源与环境问题目前已经成为全世界所共同关注的一个热点问题, 吸附式制冷作为一种低品位热能驱动的绿色制冷技术, 已经被认为可能成为能源利用与环境保护的有效中间链^[1].

推动吸附式制冷研究的原因可分为两个方面, 一方面在于探索解决能源紧缺的可能途径. 自 1973 年中东战争引起世界性石油危机以来, 能源问题成为了举世瞩目的重大问题. 解决世界能源问题的一个重要途径是有效利用低品位能源, 包括可再生能源的开发利用以及各种余热的回收利用^[2]. 另一方面, 臭氧层的破坏和全球气候变暖, 是当前全球所面临的主要的环境问题, 所以寻找 CFCs 和 HCFCs 等传统制冷剂的替代物(采用天然制冷剂)以及新型制冷方式已成为制冷技术研究的热点.

吸附式制冷原理为利用吸附剂对制冷剂的吸附作用造成制冷剂液体的蒸发, 相应产生制冷效应. 吸附式制冷通常包含两个阶段: (1) 冷却吸附→蒸发制冷: 通过水、空气等热沉带走吸附剂显热与吸附热, 完成吸附剂对制冷剂的吸附, 制冷剂的蒸发过程实现制冷; (2) 加热解吸→冷凝排热: 吸附制冷完成后, 再利用热能(如太阳能、废热等)提供吸附剂的解吸热, 完成吸附剂的再生, 解吸出的制冷剂蒸气在冷凝器中释放热量, 重新回到液体状态. 吸附式制冷的驱动热源为 50℃ 以上的工业废热和太阳能等低品位热能, 同时吸附制冷所采用的制冷剂都是天然制冷剂, 如水、氨、甲醇以及氢等, 其臭氧层破坏系数(ODP)和温室效应系数(GWP)均为零.

与蒸汽压缩式制冷相比, 吸附式制冷具有节能、环保、控制简单、运行费用低等优点; 与液体吸收式系统相比, 固体吸附式制冷适用的热源温区范围大、

不需要溶液泵或精馏装置, 也不存在制冷剂的污染、盐溶液结晶以及对金属的腐蚀等问题. 所以相对于吸收式制冷, 吸附式制冷具有更为广阔的应用范围. 吸附式制冷可在一些废热可资利用的场合获得应用, 例如利用动力装置余热获得空调制冷以及制冰, 利用太阳能热水驱动获得夏季太阳能空调. 随着天然气的广泛应用, 冷热电联产的分布式能源系统将成为我国能源利用系统的重要发展方向, 小型吸附式制冷机组(10~200 kW)尤其适合于冷热电联产系统.

针对吸附式制冷——这一绿色节能制冷技术, 文中首先介绍了吸附式制冷的发展历史, 然后重点介绍了吸附制冷的研究进展及其典型研究与应用实例, 并指出了今后的主要研究和发展方向.

1 发展历史

1848 年, Faraday 发现 AgCl 吸附 NH₃ 产生制冷, 这是最早记录的吸附制冷现象. 然后在 20 世纪 20 年代, G. E. Hulse 提出了以硅胶—SO₂ 为吸附工质对的火车食品冷藏系统^[3]. 这个系统以燃烧丙烷为热源, 采用空气冷却, 可以达到 -12℃ 的制冷温度; Plank 等在 1929 年也介绍了活性炭-甲醇吸附制冷系统^[4]. 1940~1945 年期间伦敦至利物浦的火车上的食品冷藏开始采用 CaCl₂-NH₃ 吸附式制冷系统, 其热源为 100℃ 的蒸汽. 1930 年以后的一些新技术, 比如氟利昂制冷剂的发现、全封闭压缩机的研制成功等, 使压缩式制冷得到了迅猛的发展, 吸附制冷技术开始无法与高效的 CFCs 系统相竞争, 因而其发展在一段时期内没有得到重视. 20 世纪 70 年代的能源危机, 加强了人类对新能源的开发以及节能技术的重视, 太阳能吸附制冷得到了重视. 进入九十年代, 氟利昂对大气臭氧层的破坏以及二氧化碳所造成的温室效应

严重地威胁着人类的生存与发展,可持续发展成为共识,这使得吸附式制冷技术得到了发展的契机。

在1992年巴黎首届国际固体吸附式制冷大会召开以前,吸附制冷的研究还比较分散。自首届国际吸附式制冷大会召开后,吸附制冷技术受到了国际制冷界的普遍关注。与此同时,国际吸附/吸收热泵会议(ISHPC)也推动了吸附制冷技术的快速发展。

吸附制冷系统基本的元件是吸附床、蒸发器以及冷凝器。最初的吸附系统采用基本循环,一般只有一个吸附床。其优点是结构简单,缺点是效率低,制冷的COP一般低于0.6,大多情况下低于0.4,而第二定律效率则要低于0.3^[4]。为了提高吸附系统的热效率,后期研究中,在吸附系统中开始引入热量回收的概念。吸附循环采用热量回收最早在20世纪80年代提出^[5,6],然后越来越得到人们的关注^[7~12]。近期的研究中,在化学吸附领域,一些研究人员开始采用“多盐^[13]”以及“多氢化物^[14]”来强化热量回收效果。热量回收过程的引入,是提高吸附系统COP的重要途径, Jones对6个吸附床的沸石-水系统的COP进行了预测,指出其COP可以达到1.47^[15]。

吸附制冷的性能指标除COP以外,还有单位质量吸附剂的制冷功率SCP。提高SCP最有效的途径是增强换热效果,减小循环时间。所以吸附另一个研究热点集中在传热方面。最初吸附床中所用的吸附剂一般为粉末及颗粒状的吸附剂,这种吸附剂的传热性能较好,但是传热系数低。后期在提高换热效果的研究中主要采用了两种方式,其一是增加换热器的换热面积,其二则利用固化吸附床或者将吸附剂粘结在翅片表面来强化换热。通过采用换热强化, Miles以及Shelton所研制的热泵循环时间只有5min^[16],上海交通大学所研制的硅胶-水吸附空调机组的循环时间也只有5min左右。循环时间的减小可以大幅度地提高系统的制冷量与SCP,这可为吸附制冷技术走向实用化奠定更为坚实的基础。

随着吸附制冷技术的飞速进展,吸附制冷产品也逐渐在市场上出现。Nishiyodo Kuchouki公司在1986年发明了硅胶-水吸附冷水机组,目前美国的HIJC公司出售这种吸附制冷机,制冷机的外形见图1。吸附系统采用水来加热与冷却,热源温度为50~90℃,所生产的冷水温度为3℃。加拿大前川公司在2003年也开始生产硅胶-水吸附制冷机组,利用75℃的热水驱动,生产14℃的冷水,COP达到0.6。

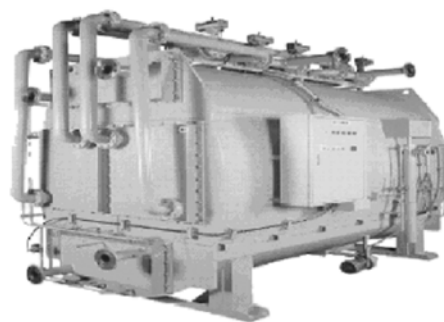


图1 Nishiyodo Kuchouki公司的硅胶-水冷水机组

德国Kammenz的Malteser医院在欧洲首次安装了一个由吸附制冷机组提供冷量的冷热电三联供系统,这个系统从2000年5月开始运行,系统图见图2。图2中热量收集器收集燃料电池动力的废热以及太阳能的热量,然后通过吸附制冷机实现冷热电联供,其中吸附制冷设备的制冷量为105 kW。系统中配合吸附制冷机,同时安装一台压缩式制冷机,用来进行冷量调节。日本名古屋的Tokai光学有限公司在2003年4月也引进了一个废热驱动的冷热电三联供系统,其中冷量由吸附制冷机组提供。系统中采用的柴油发动机为185 kW,吸附机组用于除湿与制冷功能,这样每年的能耗降低10%,并可以将CO₂的排放量降低12%。

2 研究进展

2.1 吸附制冷工质对

吸附制冷工质对主要包括物理吸附工质对、化学吸附工质对以及混合/复合吸附工质对。

(1) 物理吸附工质对

物理吸附工质对主要包括沸石分子筛-水、活性炭-甲醇、活性炭-氨、硅胶-水等。沸石分子筛-水工质对是最早用于太阳能吸附制冷的工质对^[17],特点是解吸温度高(250~300℃)。活性炭对氨、甲醇都有很好的吸附能力,活性炭-甲醇工质对的最高解吸温度要低于120℃。硅胶-水系统的优势是解吸温度低,可以采用70~80℃左右的低温热源来驱动^[18]。

(2) 化学以及混合/复合吸附工质对

化学吸附制冷工质对应用较多的是金属氢化物-氢及金属氯化物-氨。金属氢化物-氢利用金属及合金吸附、解吸氢的过程来制冷,其特点是吸附、解吸热大,这点对于先进的多孔金属氢化物(PMH)或Misch金属(Mm)矩阵合金尤为明显。Yanoma等^[19]研制的

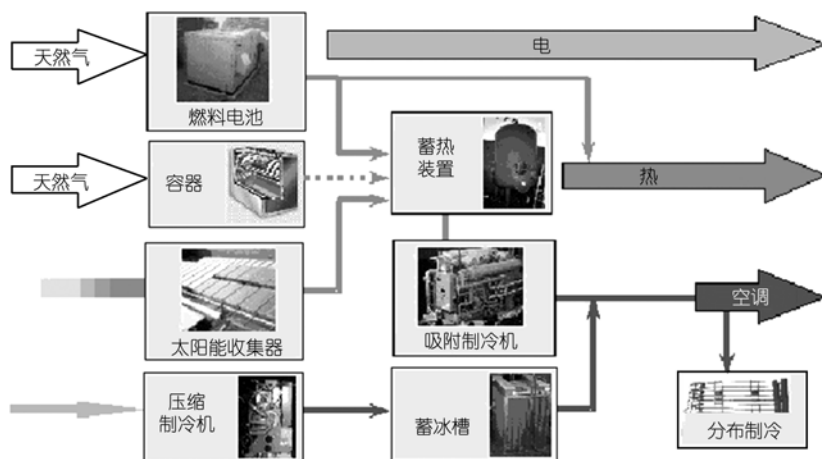


图2 Malteser 医院的冷热电三联供系统

大型金属氢化物热泵系统的循环周期仅为 10 分钟, 制热量达到 174 kW、制冷量达到 93 kW. 这种吸附工质对吸附剂密度大, 因而体积制冷量大, 用于汽车空调的研究较多^[20]. 2004 年欧盟支持了发动机余热驱动的金属氢化物-氢吸附式汽车空调系统的研究开发项目, 该项目由Fiat汽车公司和德国Stuttgart大学、英国Warwick大学以及意大利能源研究中心合作承担.

金属氯化物-氨系统作为一种化学吸附制冷工质对, 主要缺点就是传热性能差, 气体渗透性能差, 同时吸附过程中会出现膨胀、结块等现象. 典型的金属氯化物吸附剂有 CaCl_2 , SrCl_2 , LiCl_2 等, 其中 CaCl_2 因为价格低廉而倍受关注, 但是其吸附性能衰减问题使得它的应用受到了一定限制.

由于混合以及复合吸附剂兼顾了多孔介质以及氯化物吸附剂的优点, 已经成为研究的热点^[21]. 比较典型的成果有Mauran工作组对石墨-化学吸附剂的混合吸附剂(IMPEX)所进行的研究^[22-25]. Groll所研制的 CaCl_2 与多孔石墨的混合吸附剂的效果也比较理想, 在化学热泵中所得到的最大传热系数为 $90 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ^[26]. 上海交通大学近期对活性炭- CaCl_2 复合吸附剂的测试表明, 活性炭与氯化钙的复合吸附剂可以有效地改善化学吸附剂在低压下的传质问题, 并可以抑制吸附剂的膨胀、结块、以及性能衰减^[27,28].

2.2 吸附理论研究

对于物理吸附以及化学吸附, 总的理论研究发展方向是从均一温度以及均一压力的平衡吸附理论研究发展到非平衡吸附研究. 随着吸附制冷的研究深入, 吸附制冷循环周期逐步缩短, 吸附与解吸的动

态特征愈加明显.

在物理吸附方面, Critoph等推荐的D-A方程的简略形式^[29,30]的优点是应用简单, 但是由于只考虑了温度对吸附性能的影响, 不能反应吸附剂内部的吸附动力情况. 针对这一问题, Sokoda等^[31]从反应动力学角度出发, 考虑了吸附系统中气体表面扩散性能对吸附速度的影响, 建立了吸附速度模型:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_s a_p (x^* - x), \quad (1)$$

$$K_s a_p = \frac{15 D_{so}}{R_p^2} \exp(-E_a / RT), \quad (2)$$

式中 x^* 是当地平衡吸附量, $K_s a_p$ 是表面扩散速度系数. D_{so} 是表面扩散系数, E_a 为表面扩散活化能, R_p 是吸附剂颗粒的平均直径. 该方程组主要适用于硅胶-水吸附制冷系统. Passos^[32]等曾沿用此公式, 针对活性炭-甲醇工质对, 对上述公式中的系数进行了修正.

相对于物理吸附, 化学吸附理论较为复杂. 针对化学吸附动力学, 化学吸附理论模型主要有两种: 一种基于现象, 另外一种基于本质与整体反应, 后者应用较多. Spinner以及Rheault^[33]对动力学速率进行了系统研究, 得到了非均质动力学, Mazet^[34]以及Lebrun^[35]利用Spinner以及Rheault的成果对Tykodi^[36]以及Flanagan^[37]提出的表达式进行了完善, 增加了一个可以显示反应界面渐进的相, 方程为

$$\frac{dx}{dt} = K_i (1 - x) \exp(-A_0 / T) \ln \left(\frac{P_c}{P_{eq}(T)} \right), \quad (3)$$

式中 x 为吸附量, dx/dt 为反应速率. 下标 $i = s$ 表示合成过程, 下标 $i = d$ 表示分解过程. K_s , K_d , A_0 为动力系数,

P_c 为冷凝器或者蒸发器所对应的饱和压力, P_{eq} 为平衡压力, T 为吸附温度. 针对(3)式在实际测量过程中, A_0 相影响较小这一特点, Mazet^[34]曾对(3)式进行过改进. 目前化学吸附较为常用的模型是Goetz^[38]所发展的模型:

$$\frac{dN_g}{dt} = 4\pi r_c^2 K_l \left(\frac{P_c - P_{eq}(T)}{P_{eq}(T)} \right)^{M_a}, \quad (4)$$

式中 N_g 为摩尔吸附量, r_c 为反应面的直径, M_a 为反应动力系数. 这个模型的特点是考虑了反应颗粒内部的传质问题.

综合了反应界面以及颗粒表面之间的Darcy方程之后, 反应速率的另外一个表达式^[39]为

$$\frac{dx}{dt} = f(x, r_g) \left(\frac{P_c - P_l}{T_c} \right) K_n(m, c), \quad (5)$$

式中 K_n 为克努森扩散率, 与孔的直径以及孔隙率有关, $f(x, r_g)$ 与吸附量 x 以及颗粒的半径 r_g 有关. P_l 为孔隙内的压力.

目前在化学吸附理论研究中, 一种普遍的错误观点是将解吸看作是吸附的逆过程. 针对这个问题, Furrer^[38]曾经指出, 一些化学固-气吸附存在一个准平衡区, Goetz^[38]在后期的研究中曾考虑了这个现象, 但后期研究中准吸附平衡现象并没有引起人们的注意^[40]. 近期上海交通大学对化学以及复合吸附剂的研究表明, 化学吸附过程中, 解吸过程相对吸附过程存在着很严重的滞后现象^[27], 这说明在化学吸附动力学研究中, 解吸过程并不能看成是吸附过程的逆过程, 这样吸附与解吸过程的平衡压力计算也不能采用相同的Claperon方程.

吸附理论研究中存在的另外一个问题是复合/混合吸附理论尚不完善. 目前的复合/混合吸附理论模型一般采用化学吸附理论模型, 但值得注意的是, 复合/混合吸附中由于多孔介质的存在, 吸附剂内部的传质以及活化能与单纯的化学吸附剂相比, 都出现了很大的偏差, 这还需要进一步的研究.

2.3 吸附制冷循环研究

吸附制冷存在的一个很突出的问题是COP低, 基本循环的COP大多情况下低于0.4^[41]. 其主要是由于吸附床在冷热交变条件下温度波动太大而引起^[41]. 为了提高吸附制冷的COP, 开始引入热量回收的概念. Tchernev所提出的热量回收典型循环如图3所示^[6], 其传热流体由吸附床的吸附热预热后, 再经过加

热锅炉加热, 然后进入处于解吸工况的吸附床.

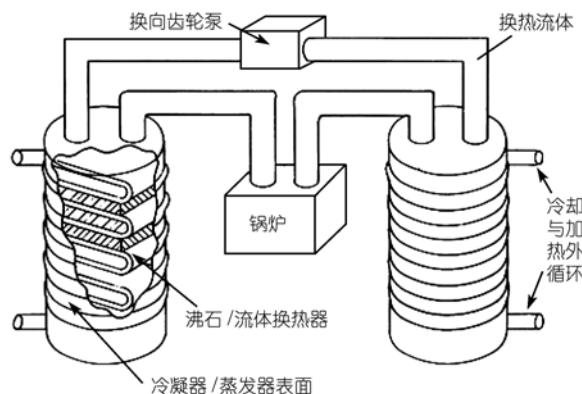


图3 Tchernev首次提出的热量回收循环^[6]

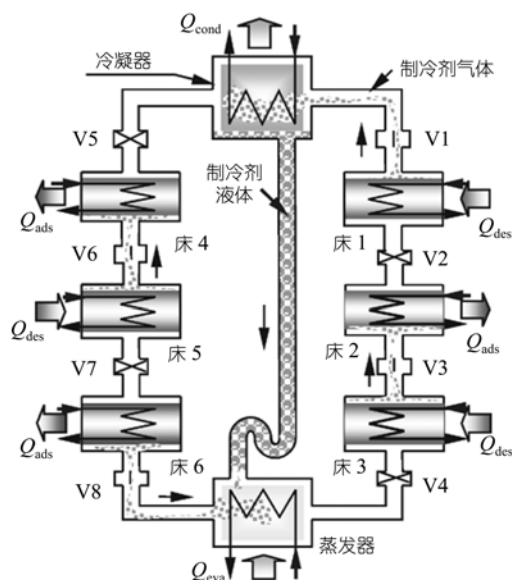
热量回收循环主要包括双床回热循环、复迭循环、多级循环、热波循环以及分步再生循环.

(1) 双床回热循环, 复迭循环以及多级循环 这三种循环的共同特点是热量不能从温度低的吸附床传到温度高的吸附床.

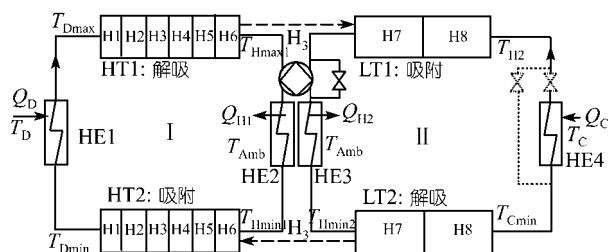
在双床连续回热循环中, 目前试验中所得到的热量回收系数仅为0.22^[42]. 复迭循环试验所得到的最佳COP为1.06, 对应的热量回收系数为0.5^[41,43], (在模拟仿真中得到的热量回收系数为0.63^[44]). Rockenfeller^[45]以及Spinner^[46]将复迭循环应用到了化学吸附制冷, 认为COP可达到1.

这三种循环中比较典型的循环为Saha以及K Kashiwagi^[47]的六床多级循环, 如图4所示. 图4中 Q_{cond} 为冷凝热, Q_{ads} 为吸附热, Q_{des} 为解吸热. 这个循环系统采用硅胶-水作为工质对, 同时采用三级循环来减少驱动循环的热量梯度. Saha以及K Kashiwagi对这个系统的试验结果表明, 在采用50℃的热水作为热源的情况下, 可以产生12℃的冷水, 热力学第二定律的效率可达0.3~0.4. 相对于LiBr吸收系统, 这个循环驱动热源温度低, 为50~60℃低温热源的回收利用提供了有效途径.

(2) 热波与对流热波循环 循环COP低是吸附制冷的主要问题, 各种提高回热率的办法都可以提高回热循环COP, 其中最有效的方法是Shelton提出的专利热波循环^[48]. 他的理论模拟表明, 热波循环回热率可以达到0.7, 热泵COP则达到了1.87. 热波循环利用传热流体在回路中的流动加热或冷却吸附床,

图4 多级循环工作流程^[47]

并在吸附床中传热流体形成很陡的温度波,从而使得受冷却的吸附床有更多的热量传递到需要加热的吸附床^[41]. 热波循环中存在着一个单传热流体回路,每个循环存在着两个阶段,每个阶段结束时,前一个吸附床的终点状态则成为另外一个吸附床的起始状态. 热波循环研究目前较为理想的结果是Miles 以及Shelton^[16]的两床活性炭-氨热波循环,制冷COP可达到1.19. 后来这个技术也开始用于化学热泵. 较为典型的是Willers等研究的多氢化物热波概念^[14](图5所示). 图5中循环利用低温与高温金属氢化物相组合,其中吸附床HT1以及HT2中包括H1~H6六种金属氢化物,吸附床LT1和LT2中则包括H7, H8两种金属氢化物. 在相同的压力情况下,由于所选用的相邻的金属氢化物之间的反应平衡温度差值相等,所以温度累积效果可以在吸附床方向产生一个很陡的热量波,这样可产生很好的热量回收效果.

图5 多金属氢化物热波循环^[14]

对流热波循环由Critoph^[49]提出,其中传热流体为制冷工质本身. 利用制冷剂气体与吸附剂固体之间的直接对流热波,提高热量回收效率.

(3) 分步再生循环 以上的制冷循环均为固定床的吸附制冷循环,目前还有一种采用旋转床的分步再生除湿循环. 在吸附床旋转过程中,吸附剂的再生分为两步,第一步是利用吸附热所预热的空气加热,然后再由外热源加热的空气将吸附剂加热到最高解吸温度. 吸附剂的吸附过程产生除湿效果,在除湿后的干燥空气中喷水,可以产生蒸发制冷效果^[1]. Douglas曾经报道过采用除湿的方法实现制冷的装置^[53]. 利用吸湿/加湿转轮,日本大金公司有效地利用转轮从室外空气中吸收水分,解吸后用于热泵室内侧空气的增湿,这使得冬季热泵工况的室内舒适性明显改善.

(4) 回质循环 除热量回收循环外,还有一种回质循环. 回质循环利用两个吸附床之间的压差驱动,将解吸后高压发生器中死空间内的气体制冷剂转移到低压发生器,来有效地提高吸附系统的循环吸附/解吸量,从而提高制冷量与COP. 上海交通大学利用回质循环,将制冷的COP提高了10%~100%^[1]. 同时上海交通大学将回质与回热循环相耦合^[54],利用先回质、后回热的方式,对活性炭-甲醇系统进行了研究,得到的COP值接近0.8^[51]. 目前这种回质过程已经用于吸附冷水机组的实际产品中. 构建回质过程非常简单,只要将两吸附床用管路和阀门联通即可.

2.4 吸附床技术

提高系统SCP的主要方法是缩短循环时间. 缩短循环时间的方法有两种,一种是提高低压系统吸附剂的传质,另外一种则是吸附床的传热强化.

提高低压系统吸附剂的传质主要是针对化学吸附剂中的氯化物. 氯化物在与水或者氨吸附的过程中会发生结块现象,这种现象会在低压的条件下产生严重的传质恶化问题,为此上海交通大学的研究者提出了采用复合吸附剂来解决传质问题的系统方案^[27,28].

在提高吸附床整体换热系数的研究中,有三个主要的技术,第一个是增加换热器的换热面积. 另外一个技术是利用固化吸附床或者表面涂层吸附床,第三个技术则是利用热管技术.

(1) 增加热交换器面积 吸附床主要采用以下几种方式来增加热交换器的面积:翅片管^[41]、板式换

热器、板翅式换热器。增加换热器面积的缺点就是增加了吸附床的热容,所以增加换热面积一般要采用先进循环。上海交通大学采用板翅式换热器,将系统循环时间缩短到了5 min左右。在这种技术的应用中,Meunier认为在运行压力足够高,可避免Knudsen限制条件的前提下,壁面换热系数取决于吸附剂的粒度,小粒度有利于提高换热系数^[41]。Miles以及Shelton利用小粒度的吸附剂将循环时间缩短到了5 min^[16]。

(2) 固化的吸附床 这种技术对于散装吸附剂不适合的场合尤其有利。在很长一段时间固化吸附剂主要应用于金属氢化物^[41]。后期研究发现,将吸附剂与石墨固化在一起可以强化换热,这种方式最早是由Spinner以及Le Carbone Lorraine提出^[52],所得到的壁面换热系数高达 3000 W/m^2 ^[53]。另外一种方式是利用铝粉作为传热基质,导热系数达到 $12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[54]。还由一种方式是采用粘结剂将吸附剂固化,利用这种技术上海交通大学将活性炭的导热系数提高了58%~100%^[55]。吸附剂固化技术的缺点是吸附床内的传质会恶化,尤其是对于真空条件下工作的制冷剂如水和甲醇等。

(3) 涂层换热器 这种技术尤其适用于COP指标不是很重要的场合。涂层吸附床可以有效地增强壁面的导热系数,减小换热表面与吸附剂的接触热阻。Dunne利用金属管表面生长起来的沸石单层晶体^[56]来加工涂层吸附床,使得SCP达到了 1500 W/kg 的水平^[56]。这种技术的缺点是金属热容过高,所以需要有一个高效的热量回收过程。制作涂层吸附床的另外一个方法是将沸石珠塞进扩展石墨平板中^[57],在这种技术中,传热流体与吸附剂之间的接触并不象涂层管那样紧密,但是由于沸石珠的直径只有几微米,吸附剂热容的比例大大提高。

(4) 热管技术 Meniur认为:采用热管原理,利用蒸汽在换热器中冷凝来加热吸附床,然后,再利用液体水在吸附床中蒸发冷却吸附床,可以得到非常高的换热系数^[41]。LIMSI曾经研究过这一方案,换热系数大概有 $10 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[41]。Vasiliev在吸附床中引入了脉冲热管的概念,所设计的脉冲热管吸附床见图6。热管中采用丙烷为工作介质,吸附床采用的是平板形的铝制热管,热管的宽度只有7 mm^[58]。上海交通大学也将热管原理应用到船用吸附制冰系统以及低温热源驱动的冷水机组中,并申请了一系列复合交

变热管以及分离热管吸附系统的专利^[59~61]。

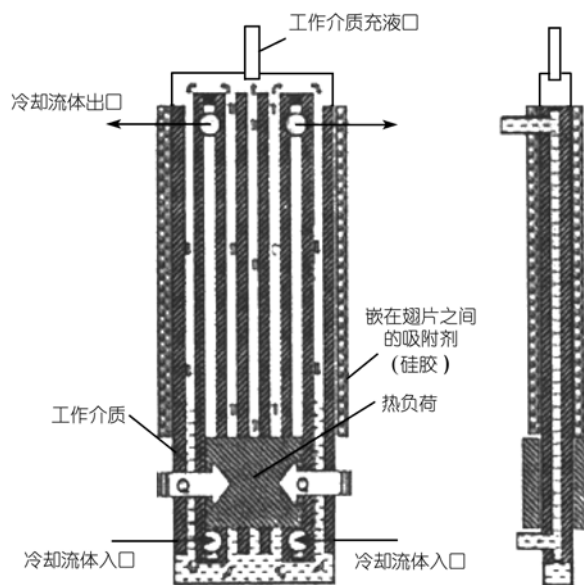


图6 具有微型翅片的多通道脉冲热管吸附床^[58]

3 吸附式制冷的典型与应用实例

3.1 传热强化与回热回质先进循环

在传热强化方面,所涉及的技术主要包括扩展换热面积技术与固化吸附剂技术。

(1) 固化吸附剂强化传热的回热回质型典型样机 采用吸附剂固化技术所制作的固化活性炭吸附剂如图7(a)所示^[55]。经测试,图7(a)中块状活性炭吸附剂的导热系数相对于散装活性炭吸附剂,提高了58%~100%。采用这种固化吸附剂技术,所建立的双床活性炭-甲醇船用吸附制冰机^[55]见图7(b)。

图7(b)的双床吸附制冰机在每个吸附床吸附剂质量60 kg的条件下,性能试验的主要结论有以下几点:(i) 固化吸附床的传热效果要远远好于散装吸附剂吸附床。固化吸附床的传热系数在 $80 \sim 100 \text{ W/(m}^2 \cdot ^\circ\text{C)}$ 左右,而散装吸附剂吸附床的传热系数仅为 $20 \sim 25 \text{ W/(m}^2 \cdot ^\circ\text{C)}$ 。(ii) 回热回质可以有效地提高系统的COP与单位质量吸附剂的制冷功率SCP,对固化吸附剂制冰机的试验表明,回热回质可以将系统的COP提高20%~30%,将SCP提高7%~11%。(iii) 固化吸附剂系统的性能要高于散装吸附剂系统。相对于散装吸附剂系统,固化吸附剂的最佳COP和SCP分别提高了15%和23%。固化吸附剂制冰机每天

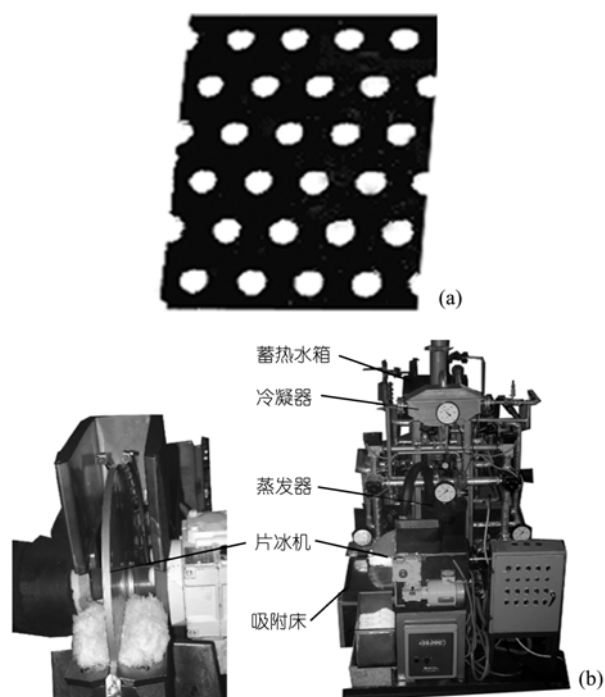


图7 吸附床固化传热强化技术

(a) 活性炭块的结构^[55], (b) 固化吸附剂回热回质型船用吸附制冰机^[62]

的产冰量可达 432 kg.

(2) 扩展换热面积强化换热的低温热源驱动型吸附冷水系统^[63] 采用扩展换热面积所制作的低温热水驱动的板翅式吸附冷水系统的工作原理见图 8(a)^[63]. 图 8(a)的系统中, 吸附床、冷凝器和蒸发器同处于一个真空腔中, 其间压力相通, 不采用任何阀门. 两个相同的单元交替工作提供连续的冷量, 系统采用回热回质循环, 由于系统的回质是通过两吸附单元中蒸发器中的液体热量交换而实现, 因而也被认为是“类回质”. 吸附床、冷凝器和蒸发器均采用板翅式换热器以增强换热效果, 所制作的吸附制冷系统见图 8(b). 利用 70~95℃的热水作为驱动热源, 对图 8(b)的吸附冷水机组进行测试, 在热源温度为 85℃的条件下, 机组制冷量最大为 7.34 kW, COP可达 0.42. 由于换热扩展面积有效地提高了吸附床的换热, 循环时间仅为 5 min.

(3) 热管理论在吸附制冷中的应用 热管技术主要是采用相变换热的高效的加热器与冷却器的工作过程, 实现冷却器、加热器、冷凝器、蒸发器与吸附床之间无外加驱动力的加热、冷却及吸附、解吸过

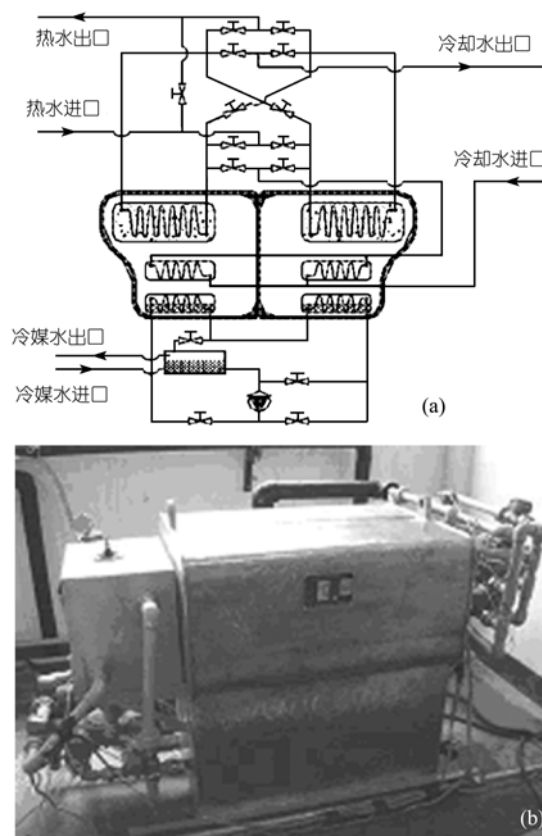


图8 扩展换热面积强化换热技术

(a) 低温热源驱动的吸附冷水机组工作原理^[63], (b) 低温热源驱动冷水机组照片

程, 利用相变换热进一步强化传热. 所设计的典型吸附系统原理见图 9^[61].

图 9 为分离热管型低温热源驱动的吸附制冷机, 这个制冷机采用了两个真空腔, 每个腔内布置了吸附床、冷凝器、蒸发器, 两个真空腔之间装有用真空挡板阀连接的回质管. 该冷水机组制冷量为 6~10 kW. 最低驱动热源温度为 65℃, 最低热源驱动时可获得 6 kW 制冷量与 0.35 的 COP. 当热源升温到 85℃, 制冷量可提高到 10kW, 相应 COP 为 0.4. 这种吸附式冷水机组可作为太阳能空调的主机, 也可作为冷热电联产系统的余热制冷系统. 系统根据需要可以提供 10~15℃冷水或 15~20℃干盘管冷水, 在干盘管工况下系统 COP > 0.5.

目前这种吸附冷水机组已经在上海市生态建筑项目(太阳能空调)、国家粮库粮食冷却、冷热电联产等系统中获得应用. 江苏双良空调设备有限公司将

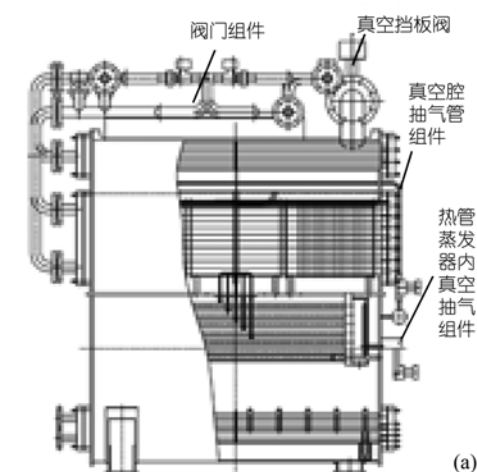


图9 双分离热管型回热回质吸附制冷机
(a) 发明专利系统图, (b) 实际产品

全面接手吸附冷水机组的产业化, 生产机型有 10, 20, 50, 100 和 200 kW 等多种规格。

除了分离热管型低温热源驱动的吸附制冷机外, 上海交通大学还采用分离热管与复合交变热管专利技术, 设计了船用吸附制冰机, 利用热管原理解决吸附床在冷海水直接冷却过程中的腐蚀问题, 而同时仍能保证较好的加热和冷却效果^[59,60]。

3.2 化学以及复合吸附研究

相对于物理吸附剂, 化学吸附剂存在着膨胀、结块、吸附性能不稳定以及气体渗透性能差等问题, 为了解决化学吸附所存在的这些问题, 上海交通大学对化学吸附以及复合吸附进行了研究。

(1) 氯化钙以及活性炭-氯化钙复合吸附剂

为了对 CaCl_2 -活性炭复合吸附剂以及单纯的 CaCl_2 吸

附剂的吸附性能进行了对比研究, 所设计的吸附性能试验台见图 10。

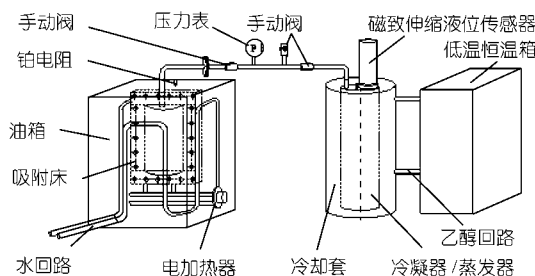


图10 化学以及复合吸附剂的性能测试试验台

图 10 中吸附剂的测试装置主要包括吸附床及冷凝器/蒸发器两部分。吸附量通过磁致伸缩液位传感器来测量, 其测量误差仅为 0.05%。所得到的理论研究成果有以下几个方面^[27,28]: (i) 化学及复合吸附剂所存在的吸附滞后现象已超出了目前吸附滞后理论所能解释的范围; (ii) 化学以及复合吸附剂均存在能够产生吸附性能衰减的络合物生长过程, 也都存在可以抑制吸附剂性能衰减的络合物生长过程, 这与化学吸附前驱态有关; (iii) 对于复合吸附, 由于制冷剂在多孔介质添加物之中产生了凝聚现象, 这种凝聚现象导致复合吸附的一些现象, 比如活化能等已经脱离了化学吸附所能解释的范围。

所得到的可应用的成果有以下几个方面: (i) 按照 CaCl_2 与活性炭的比例为 4:1 来配制复合吸附剂, 并利用水泥与水将复合吸附剂固化后, 在体积填充量为 75% 的条件下, 复合吸附剂的性能不再存在衰减现象。 (ii) 复合吸附剂大大地提高了吸附剂的传质性能, 从而提高了 CaCl_2 的体积填充量以及体积制冷量。将固体复合吸附剂的体积制冷量与最佳的 CaCl_2 的体积制冷量相对比, 在制冷剂的饱和温度为 -15°C 的条件下, 固体复合吸附剂可以将吸附床的体积制冷量提高 35%。

(2) 硅胶- CaCl_2 复合吸附剂 另外一种复合吸附剂, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CaCl}_2$ 主要针对空气取水系统而设计^[64]。所设计的典型试验系统如图 11 所示^[65]。图 11 的连续式空气取水试验台主要包括两个吸附床, 一个换向阀, 一个冷凝器, 一个加热水箱。可以实现连续取水。

复合吸附剂与单纯的硅胶对比试验结果主要有

图 11 连续式取水系统实验台^[65]

以下几个方面^[64]：(1) 将氯化钙质量含量分别为 13.0%，27.3%，38.4% 和 51.0% 的复合吸附剂 CA1，CA2，CA3，CA4 与常用固体干燥剂(粗孔球形硅胶、细孔球形硅胶和沸石分子筛 13X)的吸水等温线进行对比，结果表明：复合吸附剂的平衡吸水量明显高于常用吸附剂，尤其是在高湿度区。CA4 的平衡吸附量是粗孔球形硅胶的 2.7~8.5 倍，是细孔球形硅胶 2.6~8.6 倍，是分子筛 13X 的 2.1~9.2 倍。(2) 复合吸附剂的外扩散速度系数远远小于内扩散速度系数，即外扩散是传质的主要阻力。因此，改善吸附剂的外扩散条件是加强复合吸附剂吸附速度的有效手段。(3) 连续式循环空气取水系统在自然环境条件下可以实现空气连续取水。采用复合吸附剂 CA3，每个吸附器的填充质量是 1.5 kg，循环时间 2 h 时，在中国东部地区 2~3 月份，白天工况下(空气温度 22.2℃、相对湿度 44%)循环取水量为 0.1462 kg；夜间工况下(空气温度 10.4℃、相对湿度 77%)循环取水量为 0.2677 kg。

这种复合吸附剂 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CaCl}_2$ 已经用于干燥转轮的除湿。

4 吸附制冷技术发展展望

吸附制冷技术的应用目前主要有两个方面，第一个是要求系统简单，但对效率要求不高的场合。例如，吸附制冷技术已经被应用于机车空调、太阳能吸附式制冰等。最近上海交通大学研制成功的低温热源驱动吸附制冷机组标志着吸附制冷技术开始走入商品化。这种吸附制冷机需要 65~90℃ 的驱动热源，

完全可以与太阳能热水系统复合，形成太阳能空调。目前这种太阳能空调系统已经在上海市生态建筑、国家粮库以及微型冷热电联产系统中得到应用示范。

吸附制冷技术发展的第二个方向是高效制冷。在这种场合，如果只用于制冷，与电压缩制冷相竞争非常困难。考虑到能量利用以及环境因素，吸附制冷的 COP 必须要高于 1 甚至于 1.2^[66] 才可以与采用燃料电池($\eta \sim 1/3$)的电压缩式制冷设备($\text{COP} \sim 3$)相竞争^[41]。但是如果考虑到夏天制冷、冬天制热两种工况(亦即热泵)，情况则非常理想。Menier 认为，如果热量回收效率可以达到 Miles 以及 Shelton 的试验值，即 0.75^[41,42]，采用吸附制冷技术，冬天制热与夏天制冷的费用之和将不会超过传统的冬天取暖的费用。

在吸附制冷技术的理论发展方面，吸附制冷的理论目前还有一些不完善的地方。对于氯化物的化学吸附理论除了分子动力学理论之外，必须结合络合物化学理论。另外由于化学吸附剂的导热在吸附、解吸过程中处于增大与减小的动态状态，传热与传质都应该引入非线性、非平衡态概念，数学上的分形理论为这方面的研究提供了可能。对于复合吸附，多孔介质的加入已经使复合吸附中的化学吸附剂吸附性能脱离了化学吸附理论所能解释的范围，所以复合吸附理论目前还需要进一步的完善。

另外从吸附制冷的技术方面来看，目前系统所存在的问题主要还是突出在传热强化以及运行过程方面。目前对于采用氨为制冷剂的系统，由于系统处于高压，其金属热容很大，在这种情况下即便采用了传热强化，循环时间的缩短也非常困难。在运行过程方面，目前热量回收过程所得到的热量回收系数相对于吸收系统，还是处于较低的水平，这势必限制了 COP 的提高，使吸附系统在一些高效场合的应用受到限制。所以，寻找更为高效的传热过程以及热量回收过程，依然是吸附制冷技术今后发展的主导方向。

致谢 本工作为国家杰出青年科学基金(批准号：50225621)、国家重大基础研究规划“973”课题(批准号：G2000026309)、高等学校优秀青年教师教学和科研奖励基金(ZDXM02001)和上海市教委曙光跟踪计划(02GG03)资助项目。

参 考 文 献

- 1 王如竹, 吴静怡, 代彦军, 等. 吸附式制冷. 北京: 机械工业出版社, 2002

- 2 Hulse G E. Refroidissement d'un wagon frigorifique a marchandises par un systeme a adsorption utilisant le gel de silice. *Revue Gen Froid*, 1929, 10: 281~284.
- 3 Plank R, Kuprianoff J. In *die Kleinltemaschine*. Berlin: Springer-Verlag, 1960
- 4 Meunier F, Kaushik S C, Neveu P, et al. A comparative thermodynamic study of sorption systems: second law analysis. *International Journal of Refrigeration*, 1996, 19(6): 414~421[DOI]
- 5 Shelton S, Miles D. Solid/vapor thermally driven heat pump development. In: *Proceedings of the International Workshop on Research Activities on Advanced Heat Pumps*. Austria: Technical University of Graz, 1986, 403~420
- 6 Tchernev D I, Emerson D T. High-efficiency regenerative zeolite heat pump. *ASHRAE Transactions*, 1988, 14: 2024~2032
- 7 Jones J A. Carbon/ammonia regenerative adsorption heat pump. *Proceedings of the International Adsorption Heat Pump Conference*. ASME, AES, 1993, 31: 449~455
- 8 Miles D J, Sanborn D M, Nowakowski G A, et al. Gas fired sorption heat pump development. *Heat Recovery Systems and CHP*, 1993, 13(4): 347~351[DOI]
- 9 Zheng W, Worek W M, Nowakowski G. Effect of operating conditions on the performance of two-bed closed cycle solid-sorption heat pump systems. *Journal of Solar Energy and Engineering*, ASME Transactions, 1995, 117, 181~186
- 10 Sun L M, Ben A N, Meunier F. Numerical study on coupled heat and mass transfers in an adsorber with external fluid heating. *Heat Recovery Systems and CHP*, 1995, 15(1): 19~29
- 11 Critoph R E. Gas-fired air conditioning using a carbon-ammonia convective thermal wave cycle. In: *Proceedings of the International Ab-sorption Heat Pump Conference*. Quebec: Montreal, 1996, 353~360
- 12 Pons M, Laurent D, Meunier F. Experimental temperature fronts for adsorptive heat pump applications. *Applied Thermal Engineering*, 1996, 16(5): 395~404[DOI]
- 13 Istria S, Castaing-Lasvignottes J, Neveu P. Energetic analysis, application field and performance of a new thermochemical sorption cycle: the multisalt system. *Applied Thermal Engineering*, 1996, 16(11): 875~889[DOI]
- 14 Willers E, Groll M, Isselhorst A, et al. Advanced concept of a metal hydride solid sorption device for combined heating and air-conditioning. In: *Proceedings of the International Ab-sorption Heat Pump Conference*, Quebec: Montreal, 1996, 169~175
- 15 Jones J. Sorption refrigeration research at JPL/NASA. *Heat Recovery Systems and CHP*, 1993, 13: 363~372[DOI]
- 16 Miles D, Shelton S. Design and testing of a solid-sorption heat-pump system. *Applied Thermal Engineering*, 1996, 16: 389~394[DOI]
- 17 Tchernev D I. Solar refrigeration utilizing zeolites. In: *14th Inter Conv Engng Conf*, Amer Chem Soc, 1979: 2070~2074
- 18 Srivastava N C, Eames I W. A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems. *Applied Thermal Engineering* 1998, 18: 707~714[DOI]
- 19 Yanoma A, Yoneta M, Nitta T, et al. The performance of a large scale metal hydride heat pump. *JSME International Journal*, 1988, 31(4): 741~747.
- 20 Ron M. A hydrogen heat pump as a bus air conditioner. *Journal of Less-Common Metals*, 1984, 104(2): 259~278[DOI]
- 21 Valkov V, Cote R, Perron G, et al. Experimentation of a new thermochemical material based on carbon fiber. In: *Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference*. Germany: Munich, 1999: 239~245
- 22 Mauran S, Prades P, Haridon F L. Heat and mass transfer in consolidated reaction beds for thermochemical systems. *Heat Recovery Systems & CHP*. 1993, 13: 315~319[DOI]
- 23 Mauran S, Coudeville O, Lu H B. Optimization of porous reactive media for solid sorption heat pumps. In: *International Ab-sorption Heat Pump Conference*, Quebec: Montreal, 1996: 3~8
- 24 Han J H, Cho K W, Lee K H, et al. Characterization of graphite-salt blocks in chemical heat pumps. In: *Ab-sorption Heat Pump Conference*, Quebec: Montreal, 1996: 67~73
- 25 Mauran S, Lebrun M, Prades P, et al. Active composite and its use as reaction medium. US Patent 5 283 219, 1994
- 26 Groll M. Reaction beds for dry sorption machines. In: *Proceedings of Symposium of Solid Sorption Refrigeration*. France: Paris, 1992: 208~214
- 27 王丽伟, 王如竹, 吴静怡, 等. 氯化钙-氨的吸附特性研究及其在制冷中的应用, *中国科学, E辑*, 2004, 34(3): 268~279 [摘要] [PDF]
- 28 Wang L W, Wang R Z, Wu J Y, et al. Compound adsorbent for adsorption ice maker on fishing boats. *International Journal of Refrigeration*, 2004, 27(4): 401~408[DOI]
- 29 Critoph R E. Performance limitations of adsorption cycles for solar cooling. *Solar Energy*, 1997, 14(1): 21~31
- 30 Tamainot Z T, Critoph R E. Adsorption refrigerator using monolithic carbonammonia pair. *International Journal of Refrigeration*, 1997, 20(2): 146~155[DOI]
- 31 Sokoda A, Suzuki M. Fundamental study on solar powered adsorption cooling system. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1984, 17(1): 52~57
- 32 Passos E F, Escobedo J F, Meunier F. Simulation of an intermittent adsorptive solar cooling system. *Solar Energy*, 1989, 42(2): 103~111[DOI]
- 33 Spinner B, Rheault F. Kinetics models in solid/gas reactions under imposed pressure and temperature constraints. In: *Proc of International Workshop on Heat Transformation and Storage*. ISPRA, 1985, 9~11
- 34 Mazet N, Amouroux M, Spinner B. Analysis and experimental study of the transformation of non-isothermal solid/gas reacting medium. *Chemical Engineering Communication*, 1991, 99: 155~174
- 35 Lebrun M. Models of heat and mass transfers in solid/gas reactor used as chemical heat pumps. *Chemical Engineering Science*, 1990, 45: 1743~1753[DOI]

- 36 Tykodi R J. Thermodynamics of steady state resistance change transitions in steady-state systems. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*. 1979, 552(2): 564~568
- 37 Flanagan T B. *Hydrides for Energy Storage*. England: Oxford Press, 1978, 135
- 38 Goetz V, Marty A. A model for reversible solid/gas reactions submitted to temperature and pressure constraints; simulation of the rate of reaction in solid gas reactors used in chemical heat pump. *Chemical Engineering Science*, 1992, 47(17-18): 4445~4454 [DOI]
- 39 Neveu P, Castaing-Lasvignottes J. Development of a numerical sizing tool for a solid-gas thermochemical transformer—I impact of the microscopic process on the dynamic behaviour of a solid-gas reactor. *Applied Thermal Engineering*, 1997, 17(6): 501~518 [DOI]
- 40 Huang H J, Wu G B, Yang J, et al. Modeling of gas-solid chemisorption in chemical heat pumps. *Separation and Purification Technology*. 2004, 34: 191~200 [DOI]
- 41 Meunier F. Solid sorption heat powered cycles for cooling and heat pumping applications. *Applied Thermal Engineering*, 1998, 18: 715~729 [DOI]
- 42 Douss F, Meunier F, Sun L M. Predictive model and experimental results for a two-adsorber solid adsorption heat pump, *Industry & Engineering Chemistry Research*, 1988, 27: 310~316
- 43 Douss N, Meunier F. Experimental study of cascading adsorption cycles. *Chemical Engineering Science*, 1989, 44: 225~235 [DOI]
- 44 Meunier F. Second law analysis of a solid adsorption heat pump operating on cascade cycles. *Heat Recovery Systems*, 1985b, 5: 133~141
- 45 Rockenfeller U, Kirol L, Sarkisian P, et al. In: *Proceedings of “Solid Sorption Refrigeration” Symposium*. France: Paris, 1992: 171~177
- 46 Spinner B. Les transformateurs thermochimiques a ammoniac. In: *Proceedings of “Solid Sorption Refrigeration” Symposium*. France: Paris, 1992: 163~170
- 47 Saha B B, Kashiwagi T. Performance evaluation of advanced adsorption cycle driven by near-environment temperature waste heat. In: *Proceedings of the International Adsorption Heat Pump Conference*, Quebec: Montreal, 1996: 277~284
- 48 Shelton S. Solid adsorbent heat pump system. US Patent, 4 610 148, 1986
- 49 Critoph R E. Gas-fired air conditioning using a carbon-ammonia convective thermal wave cycle. In: *Proceedings of the International Adsorption Heat Pump Conference*, Quebec: Montreal, 1996: 353~360
- 50 Douglas K. Linking indoor air quality (IAQ), ventilation, moisture control, and desiccants to future air conditioning practices. In: *Proceedings of the International Adsorption Heat Pump Conference*, Quebec: Montreal 1996: 128~137
- 51 Wang R Z. Performance improvement of adsorption heat pump by heat and mass recovery operations. *International Journal of Refrigeration*, 2001, 24(7): 602~611 [DOI]
- 52 Coste C, Mauran S, Crozat G. Procédé de mise en oeuvre de réaction gaz-solide. US Patent, 4 595 774, 1983.
- 53 Mauran S, Prades P, Haridon F L. Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems, *Heat Recovery Systems*. 1993, 13: 315~319 [DOI]
- 54 Groll M. Reaction beds for dry sorption machines. In: *Proceedings of “Solid Sorption Refrigeration” Symposium*. France: Paris, 1992: 225~232
- 55 Wang L W, Wu J Y, Wang R Z, et al. Experimental study of a solidified activated carbon-methanol adsorption ice maker. *Applied Thermal Engineering*, 2003, 23: 1453~1462 [DOI]
- 56 Dunne S. Carousel heat exchanger for sorption cooling process. US Patent, 5 503 222, 1996
- 57 Bou P, Guillemot J J, Pons M. Composite actif a structure feuilletée comprenant un agent actif sous forme de granules. French pending patent, 96 12762, 1996
- 58 Vasiliev L L. Sorption refrigerators with heat pipe thermal control. In: *Proceedings of ICCR’2003*, Zhejiang: Hangzhou, 405~415
- 59 夏再忠, 王如竹, 吴静怡, 等. 余热驱动的复合交变热管发生器. 专利申请号: 200410018291.3, 2004
- 60 王丽伟, 王如竹, 吴静怡. 类分离热管船用吸附制冰机. 专利申请号: 200310108924.5, 2003
- 61 夏再忠, 王如竹, 吴静怡, 等. 采用分离热管的新型高效可靠的吸附制冷机. 专利申请号: 200410025398.0, 2003
- 62 Wang S G, Wang R Z, Wu J Y, et al. Experimental results and analysis for adsorption ice-making system with consolidated adsorbent. *Adsorption*, 2003, 9(4): 349~358 [DOI]
- 63 Liu Y L, Wang R Z, Xia Z Z. Experimental performance of a silica gel-water adsorption chiller. *Applied Thermal Engineering*, 2005, 25(2-3): 359~375 [DOI]
- 64 刘业凤, 王如竹. 高吸水性能的新型复合吸附剂 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CaCl}_2$ 的孔隙结构测试与分析. *中国科学E辑*, 2003, 33(9): 856~864 [摘要] [PDF]
- 65 刘业凤, 王如竹, 夏再忠. 连续循环式吸附空气取水系统. *化工学报*, 2004, 55(6): 1002~1005
- 66 Meunier F. Solid sorption: an alternative to CFC’s. *Heat Recovery Systems and CHP*, 1993, 13: 289~295 [DOI]

(2004-07-15 收稿, 2004-12-30 收修改稿)