

上海海事大学学术著作出版基金资助

太阳能 吸附制冷管 光热利用

赵惠忠 编著



上海浦江教育出版社

上海海事大学学术著作出版基金资助

太阳能吸附制冷管光热利用

赵惠忠 编著



 上海浦江教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

太阳能吸附制冷管光热利用/赵惠忠编著. —上海: 上海浦江教育出版社有限公司, 2015. 1

ISBN 978-7-81121-390-4

I. ①太… II. ①赵… III. ①太阳能制冷—热利用 IV. ①TK511

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 305499 号

上海浦江教育出版社出版

社址: 上海海港大道 1550 号上海海事大学校内 邮政编码: 201306
电话: (021)38284910/12(发行) 38284923(总编室) 38284910(传真)

E-mail: cbs@shmtu.edu.cn URL: <http://www.pujiangpress.cn>

上海世纪嘉晋数字信息技术有限公司印装 上海浦江教育出版社发行

幅面尺寸: 169 mm×239 mm 印张: 10.25 字数: 184 千字

2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷

责任编辑: 黄丽芬 封面设计: 赵宏义

定价: 36.00 元

1 绪论 1

1.1	研究背景	1
1.2	国内外研究进展	2
1.2.1	太阳能吸附式制冷基本原理	3
1.2.2	吸附工质对	4
1.2.3	传热强化技术	7
1.2.4	制冷循环	8
1.2.5	太阳能集热吸附制冷	9
1.2.6	吸附制冷实用化	10
1.2.7	太阳能冷管	10
1.3	研究意义和内容	12

2 新型工艺优化配比整体成型复合吸附剂的吸附性能 13

2.1	新型工艺优化配比整体成型复合吸附剂研制的目的	13
2.2	新型工艺优化配比整体成型复合吸附剂的制备	13
2.2.1	13X 沸石分子筛的分类与结构性质	13
2.2.2	新型工艺优化配比成型复合吸附剂的配制方法	15
2.3	新型工艺优化配比整体成型复合吸附剂吸附性能的测试系统	17
2.4	试验结果和分析	21
2.4.1	吸附床温度的变化	21

2.4.2	冷凝及蒸发温度的波动	22
2.4.3	13X 沸石分子筛原粉和复合吸附剂 Z4 的吸附、脱附性能测试	22
2.4.4	分析方法的可行性和可靠性	23
2.5	复合吸附剂开式最大吸附量	24
2.6	复合吸附剂密度试验和微通道显微镜观察成像成型度试验	25
2.6.1	复合吸附剂的填充密度	25
2.6.2	新型工艺优化配比整体成型复合吸附剂的显微成像	26
2.7	复合吸附剂性能汇总	27
2.8	本章小节	28

3 热探针法测试整体成型复合吸附剂的导热系数 29

3.1	测试样品的准备	29
3.2	热探针法的理论研究	29
3.2.1	理论模型	29
3.2.2	理论分析	31
3.2.3	热探针法测试影响因素分析	33
3.3	复合吸附剂导热系数测试系统的设计	34
3.3.1	测试系统原理	34
3.3.2	测试仪器及装置	36
3.3.3	测试步骤	39
3.4	结果和分析	39
3.4.1	热探针仪器常数的标定	39
3.4.2	仪器常数的检验	41
3.4.3	各复合吸附剂导热系数随吸附量的变化	41
3.4.4	复合吸附剂导热系数随添加的粘结剂含量的变化	44
3.4.5	测量误差的分析	45
3.5	本章小节	46

4 太阳能冷管的热损失 48

4.1 测试原理	48
4.1.1 太阳能冷管脱附时的能量平衡	48
4.1.2 热平衡测试太阳能冷管热损失的原理	49
4.2 试验系统建立	51
4.3 试验结果和数据分析	54
4.3.1 各个真空管在同一温度范围内的测试温度波动	55
4.3.2 各集热管内在同一测试时刻的测试温度波动	55
4.3.3 热损失随着管内平衡温度的变化关系及曲线拟合	58
4.3.4 热损失随着管外壁面温差的变化关系	59
4.3.5 各温区不同真空度集热管的测试结果	59
4.4 本章小结	61

5 太阳能冷管的理论计算模型 62

5.1 太阳能冷管的制冷原理	62
5.2 太阳能冷管理论模型的建立	64
5.2.1 冷管吸附床内部传热方程	65
5.2.2 冷管中芯管传热方程	66
5.2.3 冷管内管传热方程	66
5.2.4 冷管外管传热方程	67
5.2.5 冷凝器传热方程	67
5.2.6 蒸发器传热方程	67
5.2.7 太阳能冷管传质方程	68
5.2.8 边界条件以及初始条件	69
5.3 节点的划分以及主要参数的选取	69
5.3.1 节点的划分	69
5.3.2 主要参数的选取	70
5.4 模型的求解及结果	73
5.4.1 白天脱附过程	73
5.4.2 晚间吸附过程	79
5.5 太阳能冷管的性能优化分析	84

5.5.1 不同的太阳能辐射量对性能的影响	84
5.5.2 太阳能冷管吸附床半径对吸附床温度的影响	85
5.5.3 吸附床半径对脱附率和 COP 的影响	86
5.6 本章小结	86

6 非抗冻型太阳能冷管的试验研究

88

6.1 非抗冻型太阳能冷管的制作	88
6.1.1 太阳能冷管整体成型吸附床的灌装	88
6.1.2 太阳能冷管的热排空和管口的封结	89
6.1.3 太阳能冷管的平衡吸附和管口封结成型	90
6.2 几种非抗冻型太阳能冷管的结构	91
6.2.1 双端式太阳能冷管(A型)	92
6.2.2 单端式太阳能冷管(B型)	93
6.2.3 弯管式太阳能冷管(C型)	94
6.3 非抗冻型太阳能冷管的单管性能试验	95
6.3.1 太阳能冷管制冷试验系统建立	95
6.3.2 结果与分析	97
6.4 太阳能冷管系统的制冷制热性能试验	110
6.4.1 单支太阳能冷管系统的制冷制热性能	110
6.4.2 太阳能冷管组成单元系统的制冷制热性能	114
6.5 本章小结	117

7 抗冻型太阳能冷管的试验研究

118

7.1 抗冻型太阳能冷管的制作	118
7.1.1 抗冻型太阳能冷管的灌装	119
7.1.2 抗冻型太阳能冷管的排空、吸附和封结	119
7.2 几种抗冻型太阳能冷管的结构	121
7.2.1 F1型吸附床两端通道抗冻型太阳能冷管	121
7.2.2 F2型中心吸附质通道抗冻型太阳能冷管	122
7.3 抗冻型太阳能冷管的试验	123
7.4 试验结果分析	124
7.4.1 太阳能辐射	124

7.4.2 F1 型抗冻型太阳能冷管试验结果和分析	125
7.4.3 F2 型抗冻型太阳能冷管试验结果和分析	129
7.5 本章小结	133
8 研究总结和工作展望	134
8.1 主要结论	134
8.2 研究展望	135
8.3 主要创新性工作	136
附录 1 符号说明	138
附录 2 作者近年来承担的课题和发表的学术论文	141
参考文献	144
致谢	155

1 绪论

1.1 研究背景

自 20 世纪 70 年代能源危机以来,能源问题逐步成为人类发展面临的重大问题,人们已经开始意识到要尽量减少化石能源的利用,从而使用其他多种可再生能源。由于可再生能源对自然环境的影响小,各国已经更加重视可再生能源的利用,从而使环境得以保护,人类与自然更为完美和谐。随着社会的不断发展和进步,人们对能源的需求又进一步加强,如何保持可持续发展、如何利用可再生能源实现可持续发展的战略、如何追求人与自然和谐完美的发展已经成为各国政府和人民追求的目标。^[1]

过去,人们忽视发展对周围环境的影响,在制冷界广泛使用的制冷工质氯氟烃(CFCs)和 HCFCs 对环境产生了深远的影响,这是因为 CFCs 和 HCFCs 不仅是温室气体,会给地球带来温度的升高,而且是破坏大气臭氧层(ODZ)的元凶,该制冷工质具有臭氧消耗潜势(ODP)和全球变暖潜势(GWP)。随着 CFCs 和 HCFCs 对大气臭氧层的破坏,太阳光中的紫外线大部分可以不经阻挡照射到地球的生物圈,对环境和人类自身产生极大的危害。采用 CFCs 和 HCFCs 为工质的传统压缩式制冷空调冷媒泄漏严重,并且耗费大量的化石能源,由此而来的环境污染问题、臭氧层破坏问题、温室效应问题等给自然带来许多难以逆转的影响,国际上已经陆续将其禁用。^[2]

太阳能能量巨大,取之不尽,用之不竭,可以无偿免费地使用,不需要开采挖掘和提炼,也不必运输传送,属于一种清洁、无污染、对环境友好和可持续利用的能源。太阳能既是一次能源,又是可再生能源,总辐射能量达 3.75×10^{26} W。尽管照射到地球上的只是其总辐射量中很小的一部分,但是也远远超过人类生存和发展所需的能量,具有广阔的前景。然而,太阳能的利用依然有其缺点和限制,最主要的原因是太阳能能量密度低(约为 1 kW/m^2),并且具有不连续及不稳定等特点,会频繁地受到各种因素的影响,不同的季节、地域、气候条件都会使

得太阳能的强度发生变化,因此在太阳能的应用上有很多困难。但是,由于太阳能具有其他能源不具备的无污染以及运行费用低的特点,在化石能源日渐匮乏和环境污染日益严重的今天,太阳能的研究和利用越来越受到世人的关注和重视。

吸附式制冷的驱动热源温度较低,因此,太阳能可以成为热源驱动。太阳能吸附制冷具有 3 个主要特点:①日照高峰期与冷量需求的高峰期往往是一致的(季节性);②日照丰富的地区对制冷空调的需求也大(地域性);③分散、缺电而夏天炎热的地区,太阳能制冷空调更具竞争性(特殊性)。与传统的压缩式制冷相比,固体吸附式制冷系统中几乎没有运动部件,噪声大为减小,整体结构较为简单且运行费用不高,并且太阳能吸附式制冷采用的吸附工质对是沸石、活性炭、甲醇、水、氨等自然工质对,对环境没有影响,不会破坏臭氧层,也不会引起温室效应。吸附式制冷技术相比其他制冷技术具有一定的优势,尽管太阳能吸附式制冷与传统的压缩制冷相比会提高太阳能装置的一次性投资,但是由于太阳能具有无污染及运行费用低等特点,在矿物燃料已存量不多和环境污染日益严重的今天,太阳能的研究和利用工作具有重要且深远的意义,太阳能吸附式制冷近年来得到广泛的重视和大力的发展,成为各国竞相研究的热点。

1.2 国内外研究进展

最早对吸附式制冷的研究是 1848 年 Faraday 发现氯化银吸附氨的制冷现象。文献中记载的最早的吸附式制冷系统是 HULSE^[3] 于 20 世纪 20 年代利用硅胶-二氧化硫工质对制成的制冷系统,该系统被用于火车货物的冷藏。20 世纪 70 年代,能源危机使得人们开始逐步把研究目光投向可再生能源的利用,而吸附式制冷就是其中一个良好的例子,自此吸附式制冷理论和实验研究都进入了一个新的阶段。1978 年,TCHERNEV 等^[4] 首次研制出沸石-水太阳能制冷机,该机每平方米集热器填充 49 kg 的沸石,整机的制冷系数(COP)为 0.12~0.15。由于吸附式制冷具有节能环保的特点,该研究成为国外各研究机构竞相研发的热点^[1-13]。

尤其在 1992 年巴黎首届国际固体吸附式制冷大会以后,各国的研究进一步集中,进展很快,具有代表意义且研究水平较高的有法国^[3,10-16]、英国^[17-24]、意大利^[25-31]、美国^[31-34] 等国的各个研究团队的研究成果。我国学者对吸附式制冷的研究主要是从 20 世纪 80 年代开始的,南京大学的严爱珍^[35-37]、华南理工大学的谭盈科^[38-45] 等对吸附式制冷以及制冷工质对进行了研究,上海交通大

学^[46-54]从 20 世纪 90 年代后期开始在吸附式制冷方面进行了大量的研究工作,引起了有关业界的关注。

吸附式制冷的研究包括:吸附理论的研究,吸附制冷循环方式的研究,吸附工质对的研究,吸附床(adsorbent bed)传热、传质的研究和强化技术,低品位热源的有效利用的研究及吸附式制冷产品的研究等。

1.2.1 太阳能吸附式制冷基本原理

吸附式制冷循环是通过吸附剂在高温时脱附吸附质、在低温时吸附吸附质来实现的,完成吸附式制冷循环需要吸附床、冷凝器、蒸发器等。吸附式制冷循环的工作过程主要为:一是吸附床加热解吸附过程,即当加入吸附床时,吸附质从吸附床中脱附出来,并且在冷凝器中凝结后流入蒸发器;二是吸附制冷过程,即当吸附床脱附后进行冷却时,吸附剂开始吸附吸附质蒸气,同时,蒸发器的液态吸附质开始蒸发以补充被吸附的吸附质蒸气并提供冷量。这 2 个过程即组成吸附式制冷循环。

由于太阳能利用具有不连续性,CRITOPH^[55]将太阳能吸附式制冷循环描述成 4 个阶段,即定容加热过程、定压加热脱附过程、定容冷却过程和定压吸附过程,如图 1-1 和图 1-2 所示。太阳能吸附式制冷装置主要包括太阳能集热吸附器、阀门、冷凝器、储液器、蒸发器以及保温箱等。主要过程包括以下 4 个部分:

(1) 吸附床升温过程。脱附过程从每天早晨开始,吸附床接受太阳能辐射,其温度 T_{a2} 被太阳能辐射加热至 T_{g1} ,在此过程中,吸附床制冷剂压力从 P_c 升高至 P_e 。

(2) 制冷剂冷凝过程。开启阀门,吸附床继续吸收太阳能并维持脱附至最高解吸附温度 T_{g2} ,同时,脱附出的吸附质在冷凝器中等压冷凝至 T_{a2} 后存储在储液器中。

(3) 吸附床冷却过程。当阳光减弱,吸附床内部的压力从 P_e 下降至吸附质的饱和压力 P_c ,吸附床温度下降至 T_{a1} ,制冷剂从 T_{a2} 下降到 T_e 。

(4) 吸附制冷过程。蒸发器内的制冷剂因为蒸气分压力的下降而汽化并向外界吸收热量实现制冷。吸附床最终温度为 T_{a2} ,最终制冷温度为 T_c ,吸附过程持续至次日。

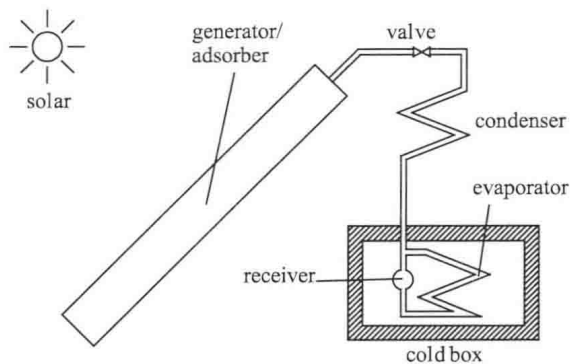


图 1-1 太阳能吸附式制冷的原理

Fig. 1-1 Schematic diagram of the simple adsorption cycle

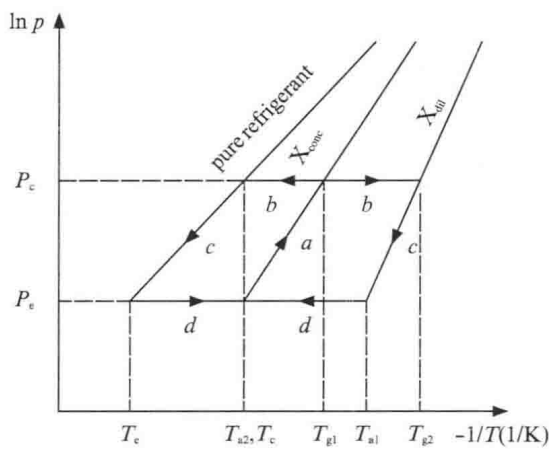


图 1-2 吸附式制冷循环的 p-T-x 图

Fig. 1-2 p-T-x diagram of the simple adsorption cycle

1.2.2 吸附工质对

吸附制冷工质对在吸附式制冷中起到很大的作用,高效的吸附式制冷系统离不开有效的吸附工质对,不同的工质对对系统的性能影响很大。通常要求吸附质(制冷剂)具有以下特点:单位容积汽化潜热大;适当的饱和蒸气压;无毒、不可燃、无腐蚀性、无污染;不易燃烧;具有较小的分子量;压力范围为 0.1~0.5 MPa,在-10~100 °C 间蒸气压接近大气压;有良好的热稳定性。

通常来讲,良好的吸附剂^[32]应该满足以下条件:比表面积大,内部具有网络

结构的微孔通道;吸附容量大,并且在 $30\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间对温度比较敏感;吸附力小,再生温度低,活化后吸附物的残余量少;吸附热小,循环的经济性高;与吸附物之间无破坏性作用,即吸附剂与吸附质接触后,吸附剂本身晶格不遭破坏,吸附物不分解;吸附速度快,较易达到吸附平衡;比热小,热传导性好,可加速吸附和脱附过程;耐压、耐磨,使用中不产生粉末,与水接触后不破碎;气流阻力小;能再生和多次使用,来源充足并且价格便宜,经济性好。

合适工质对的选用要根据以上吸附质、吸附剂以及实际制冷系统的要求,通常较为常用的工质对主要有:沸石-水,活性炭-甲醇,硅胶-水,氯化钙-氨等。

1.2.2.1 沸石-水

沸石-水是太阳能制冷最为常用的工质对,其吸附性能良好,一直被认为是较为理想的工质对之一,并被广泛应用于吸附式制冷和开式除湿系统。沸石是一种含水架状结构的硅铝盐,能大量吸附多种制冷剂,如水、氨、甲醇等。其吸附量随吸附质蒸气压发生的变化是非线性的,超过一定压力后,吸附量随压力变化不大,这表明在压力较低的情况下吸附量就可能接近饱和,因而制冷系统在较低压力运行时,吸附能力并不下降,不影响制冷效果;通常提高冷凝温度对系统制冷量与吸收热量之比的影响不大,能使吸附式制冷系统在较大温度范围内冷凝散热而保持高性能,对环境的适应能力强。它的解吸温度范围较宽($70\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$),吸附热和蒸发潜热较大,沸石-水性质稳定,经过多次吸附-解吸后,在高温下吸附性能不容易发生变化,并且吸附质为水,水的化学性质也相对稳定,所以适用于以高温热源为动力的制冷系统,沸石-水可以在经过多次吸附脱附后依然保持很好的吸附性能。水的汽化潜热大,可达 $2\,400\sim 2\,500\text{ kJ/kg}$,沸石-水能在较大温升情况下使用($70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上),可放宽对吸附温度的要求,有利于提高吸附温度、缩短循环时间和增加单位吸附剂制冷功率,故沸石-水体系被认为是较理想的工质对之一。然而,因水在沸石上的吸附等温线对温度变化不太敏感,需要在较高温度下脱附,限制了其在低温热源方面的应用;由于水的凝固点为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,制冷系统的蒸发温度不能低于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,因此不能制冰,从而限制了沸石-水在低温下的应用;由于沸石-水制冷系统是在几百至几千帕的压力下实现制冷循环的,系统制冷性能受到的真空度下降影响较大,因此对系统真空度要求较高。

为了提高沸石吸附剂的传热性能,GRIESINGER^[56]对沸石在压力范围 $0.001\sim 30\text{ bar}$,温度范围 $210\sim 570\text{ K}$ 的导热系数进行研究;Melkon Tatlier^[57]对吸附热泵中沸石吸附床的热扩散系数以及质扩散系数进行研究;LIU^[58]建立以沸石-水为工质对的制冷空调系统的二维非平衡系统的数学模型,该系统综合考虑了传热和传质系数对系统的影响;Thorsten Miltkau^[59]建立小型热泵中沸

石吸附床水蒸气脱附和吸附的动态传热传质模型,得出为获得较高的制冷功率、吸附床厚度不应超过 2.5 mm 的结论;张敏^[60]对几种不同粒径颗粒状沸石的导热系数和吸附性能进行测量,得到的测试结果与模拟值相吻合;CUIQ^[61]采用混合法用沸石分子筛、凹凸棒土、 SrCl_2 和 MgCl_2 等原料制备复合吸附剂,并测定水和乙醇在其制备复合吸附剂上的吸附特性;王国庆^[62-63]将 13X 沸石浸泡在不同浓度下的 CaCl_2 溶液中,得到样品的最大吸附量为 51.6%;卢允庄^[64]将沸石加入一种硅溶胶后在模具中加压成型制成复合吸附剂,利用热比较法测得其吸附平衡时的导热系数为 $0.23 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$;POYELLE^[65]利用分子筛-水建立的空调系统在蒸发温度大于 4°C 时, $\text{COP}=0.68$, $\text{SCP}=135 \text{ W/kg}$ 。其中 SCP 为单位吸附剂质量的制冷功率。

1.2.2.2 活性炭-甲醇

活性炭-甲醇也是应用较为广泛的工质对。活性炭具有非极性的表面,为疏水性和亲有机物质的吸附剂,因有利于从气体或液体混合物中吸附回收有机物,故为非极性吸附剂。活性炭的特点是:吸附容量大;抗酸、耐碱,化学稳定性好;解吸容易;在较高温度下解吸再生,其晶体结构变化程度小;热稳定性高;经多次吸附和解吸,仍保持原有的吸附性能。由于甲醇的熔点低,系统可以制冰,并且甲醇分子直径小,易于吸附,在活性炭上的吸附容量较大,吸附量对温度变化比较敏感,解吸温度较低,一般为 $70\sim 150^\circ\text{C}$ 。同时,由于该工质对吸附脱附量大,脱附温度较低(100°C),甲醇的蒸发潜热较高且吸附热不太高($1800\sim 2000 \text{ kJ/kg}$),甲醇的汽化潜热较大(1173 kJ/kg),冰点低(-93.3°C),不腐蚀设备,因而,活性炭-甲醇被认为是最具实用性的工质对之一。但是,甲醇有毒,人吸入一定量会导致失明,因此活性炭-甲醇吸附式制冷系统的泄漏非常危险,其作为吸附工质对的应用也受到一定的限制。

国内外学者对以活性炭-甲醇作为工质对的吸附式制冷系统进行了较为深入的研究。CRITOPH^[66-67]和 MEUNIER^[68-69]比较了活性炭和分子筛与水、甲醇以及其他吸附质配对的情况,发现活性炭-甲醇的 COP 最高,由于所需解吸温度较低,活性炭-甲醇系统更适合于太阳能制冷;VASILIEV^[70]研究得出活性炭纤维-甲醇更适合于吸附式制冷,其 COP 可以增加 $10\%\sim 20\%$;LI^[71]制成的太阳能制冰机用 0.9 m^2 的集热面积日制冰量达到 $4\sim 5 \text{ kg}$;国外学者^[72-76]对活性炭-甲醇系统的热分解进行深入研究,认为活性炭-甲醇系统不适合高温,在温度高于 150°C 时甲醇会发生分解,生成二甲醚,这对系统是不利的;龙新峰等^[77-78]对太阳能固体吸附式制冰系统的长期性能进行研究,对 110°C 时的甲醇在活性炭微空表面的热分解进行理论研究和试验,认为不锈钢作为活性炭表面存在的

金属引起的甲醇热分解速率最慢。另外,甲醇有剧毒,使人们对它的广泛应用产生怀疑;系统是真空的,工作可靠性比压力系统差。

1.2.2.3 硅胶-水

硅胶的分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,它是由硅酸缩聚而制成的胶体,是一种亲水的极性吸附剂。硅胶很容易吸附水蒸气,吸附性能稳定,在室温下吸附水蒸气至其干质量的 35% 左右开始解吸;易脱水,从 50°C 开始脱水,至 120°C 可以完全脱水,水的汽化潜热大。

由于硅胶-水的蒸发温度被限制不能太低,硅胶-水工质对系统的制冷能力受到限制,并且脱附温度不能超过 120°C ,否则硅胶就会失效^[79]。BOELMAN 等^[80]和 SAHA 等^[81]制成了用 60°C 热源驱动、 30°C 冷凝的空调系统。对于太阳能吸附式制冷系统,采用普通集热方式就可以达到该温度,但是温度控制在系统中比较重要。另外,硅胶-水吸附式制冷机在低压情况下,水在硅胶上的吸附量较小,限制了硅胶-水吸附式制冷的蒸发温度。

1.2.2.4 氯化钙-氨

以氯化钙为吸附剂、氨等为制冷剂的工质对也经常应用于以太阳能或低温余热为动力的吸附式制冷。氯化钙-氨具有良好的亲和性,同时,氯化钙价格较便宜并且 1 个氯化钙分子可以与多达 8 个氨分子进行反应生成 $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ 能分别脱去 4NH_3 , 6NH_3 , 8NH_3 生成 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, CaCl_2 , 同时放出热量,而氨的沸点低,因此国内外不少学者将氯化钙-氨工质对用于吸附式制冷/热泵系统。林贵平等^[82-83]利用氯化钙-氨在其制冰机得到冷凝温度为 40°C 时,最低蒸发温度为 -26°C 。氯化钙-氨的工作压力较高,并且在吸附和脱附过程中会形成氯化钙粉末,多次使用会使得系统性能下降,限制了其在制冷系统中的应用。

1.2.3 传热强化技术

在系统的设计中,吸附床的传热传质一直是影响吸附式制冷的一个重要因素,许多文献^[84-99]从理论上对传热传质过程进行分析,并提出提高传热传质性能的方法和理论。吸附床的换热系数对吸附式制冷的性能影响很大,其影响吸附床的升温 and 降温速率,也就影响吸附床的吸附容量,吸附容量的大小决定了吸附功率的大小。要减小单位质量制冷功率的吸附床体积,改善其传热传质性能是关键。

普通堆积的多孔吸附剂的导热系数很小,在通常状况下,普通堆积的吸附剂的导热系数大都为 $0.1 \sim 0.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ 。在真空情况下,活性炭的导热系数为 $0.018 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ ^[68],这主要是由孔的特性及吸附剂本身的材料性质决定

的。在吸附、解吸过程中,吸附床的传热传质同时发生,传热效果有所改善,尤其在等容压缩或等容解吸过程中,甚至会发生热管效应,但总体效果仍不理想。^[96]在解吸、吸附过程中,有颗粒间的导热、气体的导热、气体流动时的对流换热及辐射等,在温度较低的情况下,辐射热很小,可以忽略不计,对流换热很小,气体本身的导热系数也不大,气体在颗粒间及颗粒孔内的传质以扩散为主。此外,吸附剂与传热壁面之间的换热系数非常小,一般在 $50 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ 以下。^[97] 上述因素的影响造成吸附床传热效果差。

改善吸附床内吸附剂传热有以下 3 种: ①增加吸附床的传热面积,如加肋片等,增加肋片使得吸附床的金属热容增加,从而降低热的有效利用率,而且金属消耗热量的增加使系统 COP 下降^[98]; ②在强化导热系数方面,利用吸附剂和泡沫金属组成的复合材料导热系数比普通的多孔吸附剂导热系数提高数十倍,因此可通过在吸附床内添加金属粉或烧结泡沫金属以提高导热性能^[99]; ③利用固化压缩,同时提高密度和导热系数。GUILLEMINOT^[100] 认为放置颗粒直径大小不均匀的吸附剂可以提高导热系数(活性炭提高 35%,分子筛提高 22%); LYNNE^[101] 的研究结果表明,当添加铜粉后,活性炭的导热系数提高 2%~25%。GUILLEMINOT^[100,102] 在分子筛中添加金属粉后,分子筛导热系数从 $0.09 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ 提高到 $0.17 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$, 提高 1 倍。通过将吸附剂固化并压缩,把分子筛和金属粉组成混合物,并用粘结剂粘结,然后压缩,烘干后活化,此固化物的导热系数是 $8.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$, 而普通堆积的分子筛的导热系数是 $0.09 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$, 提高约 90 倍。朱东生等^[103] 认为在分子筛表面复合高导热率的高分子材料,可以大大提高导热性能而不改变其吸附性能。同时研究微测度通道对传热强化的作用,设计合理的微测度通道,使得传热与传质方向一致来强化传热。通过增加传热面积、减小接触热阻可以有效地避免加入的泡沫金属材料对制冷剂传质性质的影响。但是在用上述方法提高传热性能的同时,往往带来传质的恶化。因而目前大多数研究者采用在吸附剂内留孔道的方法改善传质效果。

1.2.4 制冷循环

吸附式制冷循环可以有效地利用低品位的能源,通过各国学者的深入研究,许多新型的先进循环被提出以提高制冷效率。除了基本型吸附式制冷循环外,MEUNIER^[104] 和 DOUSS^[105] 提出两床吸附式制冷循环,并且比较单床、双床、三床的循环,采用的工质对为分子筛-水和活性炭-甲醇, COP 分别为 0.48(单床)、0.8(双床)、1.0(三床),表明复叠式可以提高 COP 。美国沸石动力公司推出采用两床循环的沸石-水冷藏箱,其 COP 为 1.2, COA 为 1.8^[106]。基本的吸附式

制冷循环的能量利用率不高,为提高制冷系统的能量利用率,各国的研究人员在基本循环的基础上提出一些先进的吸附制冷循环方式,如连续回热式循环^[107-108]、热波式循环^[109-110]、对流热波式循环^[111]、双效复叠式循环^[112-113]、回质循环^[114-115]等。目前,连续回热型循环在很多系统中得到应用。SHELTON^[116]提出的热波式循环在理论上是一种最为先进的循环方式,吸引不少的研究者对此进行研究^[117-118],但在实际系统中,热波循环实现起来很困难。徐靖中等^[119]设计一个热波运行实验台,并分析和研究吸附床的温度分布、动态变化及影响因素。单床基本循环在某些场合,如太阳能冰箱^[120-122]等方面,仍占据主导地位。若能够解决循环过程中吸附床的传热、传质限制,则热波循环、对流热波循环将是最有价值的循环方式。回质循环的研究在吸附式制冷循环中引入回质过程有助于大幅度提高系统的制冷量,缩短循环时间。回质循环进行理论上的分析^[123],引入回质过程可以提高单位吸附剂质量制冷量。

由于太阳能特有的特点,使得一些循环难以实现,通过对各种循环的深入研究,在太阳能利用过程中可以借鉴很多新的思路和方法,提高太阳能制冷的效率。通常来说,基本循环被最广泛地应用,但制冷量不连续;采用双床或多床循环可以克服制冷量不连续的缺点,但是同时增加系统复杂性;回热循环由于需要换热流体的循环,而使循环比较慢,因为要达到预定的回热效果必须保证较长的流体换热时间,并且附加回热系统将使系统复杂化;回质循环比较简单而且能够大幅度改善循环性能。其他如多效、热波循环过于复杂,并且由于材料和工质对的要求,难以在实际中得到实现。

1.2.5 太阳能集热吸附制冷

根据太阳能集热方式的不同,太阳能固体吸附制冷主要可以分成以下2种:

(1) 太阳能集热器与吸附床分开,利用独立的太阳能集热器。这种集热方式的集热效率较高,热源温度也较高,但是它的结构较为复杂,热量传递过程中会有能量的损失。BANSAL等^[124]采用 $\text{SrCl}_2 - \text{NH}_3$ 吸附制冷装置,利用热管式太阳能真空管太阳能集热器吸收太阳能,然后将能量传给吸附床。太阳能吸附制冷系统主要包括平板式太阳能吸附式制冷系统。代彦军等^[125-126]对套管型以及真空管吸附集热器的集热制冷性能进行研究,得出最佳填充厚度为10 mm,两管间距等于2.5倍管直径。李明等^[127-129]采用平板式吸附集热器进行太阳能吸附式制冷试验。

(2) 太阳能集热器与吸附床合为一体,这种系统的结构比较紧凑,吸附剂的填装量较大。但是这种集热器由于内外压力差的作用,容易变形和泄漏;由于吸附剂的导热系数较低,当吸附床厚度达到一定时候,吸附平衡需要很长时间。