



国家科学技术学术著作出版基金资助出版  
机械工业出版社高水平著作出版基金资助项目

# 吸附式制冷

王如竹等 著

XI FU SHI ZHI LENG XI FU SHI ZHI LENG  
WANG RU ZHU DENG ZHU

XI FU SHI ZHI LENG  
XI FU SHI ZHI LENG

XI FU SHI ZHI LENG



机械工业出版社  
China Machine Press

国家科学技术学术著作出版基金资助出版  
机械工业出版社高水平著作出版基金资助项目

# 吸 附 式 制 冷

王如竹 吴静怡 代彦军 王文 姜周曙 著



机械工业出版社

固体吸附式制冷作为一种可有效利用低品位能源且没有环境破坏性的制冷技术,受到了国内外越来越多的关注。上海交通大学自1993年开始研究吸附式制冷以来,已完成了上海市科委启明星基金等众多国内外科研项目,并获得了上海市科技进步奖项等多项奖励。本书即是在此基础上系统而严谨地论述吸附式制冷的热力学基础、吸附式制冷循环、吸附床与吸附式制冷系统设计、吸附式制冷在余热利用中的应用等相关技术问题。

本书是国家科学技术学术著作出版基金资助项目之一,也是机械工业出版社高水平著作出版基金资助项目之一。可供从事制冷、能源、环境保护等专业技术人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

吸附式制冷/王如竹等著. —北京:机械工业出版社,  
2001.11  
ISBN 7-111-09532-4

I. 吸… II. 王… III. 制冷技术, 吸附式  
IV. TB66

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 078221 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)  
责任编辑:钱飒飒 版式设计:霍永明 责任校对:吴美英  
封面设计:陈 沛 责任印制:何全君  
北京京丰印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行  
2002 年 7 月第 1 版·第 1 次印刷  
787mm×1092mm<sup>1</sup>/<sub>16</sub>·17 印张·417 千字  
0 001—1 500 册  
定价:28.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换  
本社购书热线电话(010)68993821、68326677-2527  
封面无防伪标均为盗版

## 主要符号说明

$A$	Clausius-Clapeyron 方程常数; 回热率; 面积( $\text{m}^2$ )		距( $\text{m}$ ); 相邻两真空管间距( $\text{m}$ )
$A_e$	太阳能集热器面积( $\text{m}^2$ )	$d$	直径( $\text{m}$ )
$A_f$	吸附床流体侧换热面积( $\text{m}^2$ )	$D_a$	水分在空气中的扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$A_{\text{eff}}$	吸附床固体侧换热面积( $\text{m}^2$ )	$D_e$	微孔内吸附质扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$A_c$	冷凝器有效换热面积( $\text{m}^2$ )	$D_{\text{eff}}$	吸附剂的有效扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$A_{\text{ep}}$	蒸发器有效换热面积( $\text{m}^2$ )	$D_i$	吸附质总扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$A_0$	吸附床的有效传热面积( $\text{m}^2$ )	$D_k$	克努森扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$a$	热扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$D_s$	吸附剂表面吸附质扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$a_b$	吸附床热扩散率( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$E$	特征吸附功( $\text{J}/\text{mol}$ ); 热交换器效率
$a_f$	流体热扩散率( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$E_a$	表面扩散活化能( $\text{J}/\text{mol}$ )
$B$	吸附剂微孔参数/尺寸( $\text{m}$ )	$f$	逸度( $\text{Pa}$ )
$C$	Clausius-Clapeyron 方程常数	$f_v$	单位体积吸附剂的表面积( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )
$c$	吸附质(制冷剂)浓度; 吸附率	$f_s$	气流流通面与转轮横截面积比
$c_f$	热媒流体比热容 [ $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]	$g$	重力加速度( $\text{m}/\text{s}^2$ )
$c_p$	比定压热容 [ $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]	$G(t)$	太阳能辐射强度( $\text{W}/\text{m}^2$ )
$c_s$	溶液浓度	$G_e$	冷媒水流过蒸发器一排管子的流量( $\text{kg}/\text{s}$ )
$c_{pa}, c_{va}$	吸附剂(定压/定容)比热容 [ $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]	$G$	单位面积质量流速 [ $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ ]
$c_{pf}$	流体比热容 [ $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]	$H$	吸附床厚度( $\text{m}$ ); 真空管集热器到反射板的距离( $\text{m}$ )
$c_{pc}, c_{vc}$	制冷剂液体(定压/定容)比热容 [ $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]	$h$	比焓值( $\text{kJ}/\text{kg}$ ); 热交换管湿周长度( $\text{m}$ ); 换热系数 [ $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ]
$c_{pcg}$	制冷剂气体比定压热容 [ $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]	$h_a, H_{\text{ads}}$	吸附热( $\text{kJ}/\text{kg}$ )
$c_m$	吸附床金属比热容 [ $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]	$H_a$	积分吸附热( $\text{kJ}$ )
$c_v$	湿空气中水蒸气质量分数	$h_d$	脱附热( $\text{kJ}/\text{kg}$ )
$c_w$	溶液质量分数	$H_d$	积分脱附热( $\text{kJ}$ )
$c_{\text{water}}$	水的比热容 [ $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ ]	$h_{\text{fg}}$	制冷剂的汽化潜热( $\text{J}/\text{kg}$ )
$c_e$	根据蒸发器型式确定的比例系数	$h_{\text{mix}}$	除湿或再生过程中要放出或吸收的热量( $\text{J}/\text{kg}$ )
$COA$	制热性能系数	$h_f$	吸附床流体侧换热系数 [ $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ]
$COP$	制冷系数	$h_{\text{eff}}$	吸附床固体侧换热系数 [ $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ]
$COP_B$	基本型循环制冷系数	$h_w$	蒸发器水侧换热系数 [ $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ]
$COP_{\text{cycle}}$	制冷循环 $COP$	$h_r$	蒸发器制冷剂侧换热系数 [ $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ]
$COP_{\text{heating}}$	热驱动制冷循环 $COP$	$I$	太阳辐照度( $\text{W}/\text{m}^2$ )
$COP_{\text{solar}}$	太阳能制冷 $COP$	$k$	吸附工作对吸附特征参数
$D$	吸附工作对吸附参数; 除湿器当量板间		

$K$	D—A 方程吸附参数	$Q_c$	吸附床和吸附器冷却释热量(J)
$K_D$	疏松介质渗透率	$Q_{cc}$	将制冷剂从冷凝温度冷却到蒸发温度所消耗的冷量(J)
$K_E$	吸附质惰性度(Ergun 方程)	$Q_{cond}$	冷凝热(J)
$k_e$	有效导热系数[W/(m·K)]	$Q_{eva}$	蒸发吸热(J)
$k_m$	吸附速度方程中的传质系数(1/s)	$Q_g$	等压解吸过程耗热量(J)
$k_p$	吸附床渗透率(m <sup>2</sup> )	$Q_h$	等量加热过程耗热量(J)
$k_y$	对流传质系数[kg/(m <sup>2</sup> ·s)]	$Q_{hg}$	解吸过程耗热量(J)
$L$	吸附床长度(m);除湿器流道的长度(m)	$Q_l$	热耗散(J)
$l$	真空管集热器的长度(m)	$Q_{ref}$	制冷量(J)
$L_e$	制冷剂汽化潜热(蒸发潜热)(kJ/kg)	$Q_{reg}$	回热量(J)
$L_c$	制冷剂冷凝潜热(kJ/kg)	$Q_s$	集热器贮热量(kJ)
$M$	制冷剂质量(kg)	$Q_T$	总热负荷(kJ)
$m, M_a$	吸附剂质量(kg)	$Q_t$	集热器表面散热量(kJ)
$m_i$	转轮单位截面积的空气流量[kg/(m <sup>2</sup> ·s)],下标为 1 表示除湿空气,下标为 2 表示再生空气	$Q_u$	热水箱中热水得热量(kJ)
$m_c$	冷凝器流入蒸发器的制冷剂质流量(kg/s)	$Q_{reg,lim}$	一个循环中极限(最大)可利用回热量(J)
$m_e$	蒸发器中制冷剂蒸发被吸入吸附床的质流量(kg/s)	$Q_{reg,s}$	一个循环中可利用的显热回热量(J)
$m_f$	吸附床内热媒流体的质量流量(kg/s)	$Q_{reg,a}$	一个循环中可利用的吸附热回热量(J)
$M_e$	蒸发器中制冷剂的质量(kg)	$Q_{cond,load}$	冷凝器冷凝负荷(kJ)
$M_f$	热媒流体质量(kg)	$Q_{cool,load}$	吸附床中间冷却器冷却负荷(kJ)
$M_m$	吸附床金属质量(kg)	$q_{ads}$	单位质量制冷剂的吸附热(J/kg)
$M_w$	单位体积中容纳的吸附剂质量(kg/m <sup>3</sup> )	$q_{fg}$	制冷剂蒸发潜热(J/kg)
$M_{water}$	热水箱水量(kg)	$q_{des}$	单位质量制冷剂的解吸热(J/kg)
$M_z$	单位体积中容纳的支撑载体质量(kg/m <sup>3</sup> )	$q_{st}$	微分吸附/脱附热(J/g)
$m_a$	再生过程空气总质量(kg)	$R$	通用气体常数[J/(mol·K)];半径(m)
$MR$	空气和除湿液质量流量比	$r$	污垢系数;理想吸附剂材料的等温吸附线形状因子;半径(m)
$N$	玻璃面盖层数	$r_0$	管子热阻(m <sup>2</sup> ·K/W)
$n$	吸附工作对吸附特征参数	$RH$	相对湿度
$Nu$	努谢尔特数	$Re$	雷诺数
$p$	压力(Pa)	$R_{mf}$	吸附床金属加流体热容与吸附剂热容之比
$p_c$	冷凝压力(Pa)	$R_f$	吸附床金属热容与吸附剂热容之比
$p_e$	蒸发压力(Pa)	$R_m$	吸附床流体热容与吸附剂热容之比
$Pr$	普朗特数	$R_p$	吸附剂颗粒直径(m)
$p_s$	饱和压力(Pa)	$S$	表面积比(管外表面积/管内表面积);有效辐照度(W/m <sup>2</sup> );壳体与吸附床间的接触面积(m <sup>2</sup> );两真空管间的光照面积(m <sup>2</sup> )
$P_{ref}$	制冷功率(kW)	$s$	比熵[J/(kg·K)]
$Q, q$	热量(J)		

$swp$	单位吸附床质量(包括金属与吸附剂)的制冷功率(kW/kg)	$V$	制冷剂液体占注吸附剂微孔容积( $m^3$ )
$SC$	液体干燥剂贮能密度( $J/m^3$ )	$V_d$	液体干燥剂体积( $m^3$ )
$SCP$	单位质量吸附剂制冷功率(W/kg)	$v$	速度(m/s)
$SHP$	单位质量吸附剂供热功率(W/kg)	$V_0$	吸附剂微孔总容积
$SP$	除湿/再生装置模型气流通道宽度(m)	$W$	吸附剂的吸附率[ $kg(水分)/kg(吸附剂)$ ];耗电量(kW·h)
$SWP$	单位质量吸附器制冷功率(W/kg)	$W_{me}$	机械功(kJ)
$T, t$	温度(K, $^{\circ}C$ )	$w$	体积吸附率( $l/kg$ );速度(m/s)
$T_a$	环境温度( $^{\circ}C$ )	$w_0$	最大体积吸附率( $l/kg$ )
$T_{a1}$	初始吸附温度( $^{\circ}C$ )	$\overline{w}_g$	吸附床内制冷剂蒸汽的流速(m/s)
$T_{a2}$	吸附温度( $^{\circ}C$ )	$w_{ref}$	机组运行瞬态制冷功率(W)
$T_b$	吸附床温度( $^{\circ}C$ )	$w_{ta}$	机组运行瞬态输入电功率(W)
$T_c$	冷凝温度( $^{\circ}C$ )	$w_{heat}$	机组运行瞬态输入热功率(W)
$T_e$	蒸发温度( $^{\circ}C$ )	$x$	吸附率(kg/kg)
$T_f$	热媒流体温度( $^{\circ}C$ )	$x_{dil}$	解吸态吸附率(kg/kg)
$T_{gl}$	开始解吸温度( $^{\circ}C$ )	$x_{conc}$	吸附态吸附率(kg/kg)
$T_{g2}$	解吸温度( $^{\circ}C$ )	$x_0$	饱和压力 $p_s$ (对应温度 $T_s$ )下吸附率(kg/kg)
$T_p$	太阳能集热器平均温度( $^{\circ}C$ )	$x_{\infty}$	平衡吸附率(kg/kg)
$T_s$	制冷剂饱和温度( $^{\circ}C$ )	$Y$	空气的含湿量(kg水分/kg干空气)
$T_0$	水箱充注水温度( $^{\circ}C$ )	$Z$	气体压缩因子;坐标(m)
$T_{ew}$	蒸发器中冷媒水平平均温度( $^{\circ}C$ )	$\alpha$	吸收率,换热系数[ $W/(m^2 \cdot K)$ ],热扩散系数( $m^2/s$ );角度( $^{\circ}$ )
$T_{f,ads,in}$	吸附床热媒流体进口温度( $^{\circ}C$ )	$\beta$	亲和系数;角度( $^{\circ}$ )
$T_{f,ads,out}$	吸附床热媒流体出口温度( $^{\circ}C$ )	$\gamma$	汽化潜热(kJ/kg);角度( $^{\circ}$ )
$t_{cycle}$	循环周期(s)	$\omega$	转轮转速(rad/s);喷射系数
$t_{reg}$	回热时间(s)	$\delta$	厚度(m)
$T_{heat-s}$	热源温度( $^{\circ}C$ )	$\lambda$	导热系数[ $W/(m \cdot K)$ ]
$T_{cool}$	冷却水温度( $^{\circ}C$ )	$\lambda_{eff}$	有效导热系数[ $W/(m \cdot K)$ ]
$T_{reg}$	回热结果的吸附床的温度( $^{\circ}C$ )	$\theta$	无量纲吸附床温度;角度( $^{\circ}$ )
$\Delta T_m$	吸附床热交换器两端的平均温差( $^{\circ}C$ )	$\epsilon$	吸附势(J/mol);吸附剂的孔隙率;材料的发射率
$\Delta \dot{T}_2$	单位时间内固体吸附剂侧的温度变化率( $^{\circ}C/s$ )	$\epsilon_{ev}$	蒸发冷却效率
$u$	速度(m/s);集热器损失系数	$\epsilon_d$	除湿效率
$U_b$	太阳能吸附集热器底部传热系数[ $W/(m^2 \cdot K)$ ]	$\mu$	化学势(J/mol);动力粘度(Pa·s)
$u_f$	热媒流体速度(m/s)	$\nu$	运动粘度(Pa·s)
$U_t$	太阳能吸附集热器表面传热系数[ $W/(m^2 \cdot K)$ ]	$\rho$	密度( $kg/m^3$ )
$U_c$	冷凝器的传热系数[ $W/(m^2 \cdot K)$ ]	$\rho_d$	液体干燥剂密度( $kg/m^3$ )
$U_e$	蒸发器与冷媒水之间的换热系数[ $W/(m^2 \cdot K)$ ]	$\tau$	穿透率,时间(s)
		$\xi$	单位吸附剂横截面气流流通面积比

$\sigma$	玻尔兹曼常数, 为 $5.67 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$	$\Delta$	高斯正态分布的半宽度
$\Phi$	无量纲流体温度	$\Delta x$	吸附态与解吸态吸附率之差 (kg/kg) $\Delta x = x_{\text{conc}} - x_{\text{dil}}$
$\varphi$	坐标, 弧度	$\Delta Y$	空气含湿量变化
$\Theta$	无量纲吸附床温度	$\Gamma$	固体表面单位面积吸附量 ( $\text{mol}/\text{m}^2$ )
$\eta$	集热效率; 除湿效率	$\eta_0$	板翅式换热器肋面效率
$\eta_{\text{solar}}$	太阳能加热热效率		

# 前 言

随着世界能源消费量的急剧增加和地球环境的日益恶化,人们对环境保护和能源的有效利用的认识有了进一步的提高,推进了一系列新技术的开发。固体吸附式制冷作为一种可有效利用低品位能源且没有环境破坏性的制冷技术,受到了国内外越来越多的关注。

固体吸附式制冷的原理是:固体吸附剂(如沸石、活性炭等)对某些制冷剂(如水、甲醇等)蒸气具有吸附能力,吸附能力的大小与吸附工质对、吸附温度和吸附压力等紧密相关。加热吸附剂可使得吸附剂中的制冷剂解吸,解吸出的蒸气在冷凝器中放出热量凝结成液体;冷却吸附剂可使得吸附剂重新恢复吸附能力,吸附作用使得蒸发器中的制冷剂液体蒸发,从而实现制冷。吸附式制冷可以利用较低温度的工业废热、太阳能等作为驱动热源,在能量回收及节能方面能发挥重要作用,同时它采用非氟氯烃类物质作为制冷剂,适合当前环保要求。固体吸附式制冷还具有结构简单、无运动部件、无噪声、抗震性好及几乎不受地点限制等一系列优点,具有广泛的应用前景和价值。

近 20 年来,国内外陆续开展了对固体吸附式制冷和热泵的研究工作,从吸附工质对性能、吸附床的传热传质和系统循环及结构等方面推动了吸附制冷的发展。但与压缩式及吸收式制冷相比,吸附式制冷还不太成熟,主要问题在于:固体吸附剂为多微孔介质,比表面积大,导热性能很低,因而吸附/解吸所需时间长,单位质量吸附剂的制冷功率较小,使得吸附制冷机尺寸较大;吸附制冷虽然可以采用回热,然而仍有大量的热量损失,使得系统 COP 值不够高。然而有一点已经肯定,就是吸附式制冷是太阳能利用和其它低品位热源利用的最有效工具,随着对吸附制冷认识的深入,以及各种新型吸附工质对的出现和工艺的创新,和新型高效循环的提出,吸附制冷作为一种完全环境友好的制冷方式将在 21 世纪制冷技术中发挥重要作用。

由于吸附制冷技术的重要性正在被制冷界所接受,自从 1992 年巴黎国际吸附式制冷会议以来,1994 年东京、1996 年蒙特利尔、1999 年慕尼黑都分别举行了吸收/吸附式热泵会议,而且每次会议均有上百篇吸附制冷论文,已经与吸收制冷研究平分秋色。从 1996 年开始确定以后每 3 年举行一次国际吸收/吸附热泵大会,1999 慕尼黑会议确定了 2002 年将在中国上海举行。

我国在吸收制冷方面已经形成了年销售 2500 台左右的吸收式制冷系统,居国际第二位,形成了如远大、江苏双良、大连三洋、上海一冷—开利等著名溴化锂吸收式制冷机生产企业。吸附式制冷虽然尚未形成产业,但其重要性已为大家所认识,形成了上海交通大学、华南理工大学、西安交通大学、中科院工程热物理研究所、北京工业大学、西北工业大学、中科院广州能源研究所、大连理工大学、北京航空航天大学等研究群体。

吸附式制冷至今在国际上尚未有系统书籍出版,这对于众多研究者来说是很不方便的。出一本系统介绍吸附制冷原理、研究思想、应用前景的参考书对于我国的吸附制冷教学和科研就显得更为迫切。



上海交通大学自 1993 年开始研究吸附式制冷以来,已完成了上海市科委启明星基金二轮资助、上海市教委曙光计划项目、霍英东教育基金会科研基金、教育部跨世纪人才基金、以及美国联合技术研究中心及开利公司连续 4 个项目的支持,并继续有多个应用型项目正在执行之中。2000 年 4 月由华贲教授、过增元院士为首席科学家的国家重大基础研究项目(973)“高效节能中的重大科学问题”获得批准,作者作为 973 项目主要建议人之一,近几年来所从事的吸附制冷/热泵工作也被列为其中重要研究内容,这是与近年来上海交通大学和国内其它科研单位所从事的具体工作分不开的。

上海交通大学所从事完成的吸附式制冷研究成果有两项被鉴定为国际先进、一项被鉴定为国际领先,有关“吸附式制冷循环机理和实验研究”获得了 1999 年上海市科技进步三等奖(基础类),发明成果“太阳能热水器冰箱复合机”获得了 2000 年上海市科技进步三等奖(发明类),并有 70 余篇论文在国内外杂志上发表,其中由作者所著“Adsorption Refrigeration Research in Shanghai Jiao Tong University”被《Renewable and Sustainable Energy Review》发表在 2001 年第 5 期 1~37 页,作为专题发表。目前已形成了二十余名从事吸附制冷研究的队伍,已培养出博士后 3 人、博士生 6 人、硕士生 14 人。出这本书的目的正是建立在我们研究中的大量心得,以第一手的资料和成果奉献给读者,期望本书能开拓读者的思路,扩大知识面,对吸附制冷的未来发展起一个铺垫作用。本书作者有王如竹、吴静怡、代彦军、王文、姜周曙。王如竹著有第 1 章、第 2 章(2、3 节)、第 3 章、第 4 章和第 11 章,吴静怡著有第 5 章,代彦军著有第 6 章和第 7 章及第 9 章第 2、3 节,王文著有第 8 章及第 2 章(1、4、5 节),姜周曙著有第 10 章、第 9 章第 1 节及第 2 章第 6 节。

本书的研究工作得益于国家 973 重大基础科学研究规划项目“高效节能中的重大科学问题”的支持,得益于教育部首届“高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划”的支持。上海市科委青年科技启明星计划及其跟踪计划、上海市学科带头人计划、教育部跨世纪人才基金计划、上海市教委曙光计划、霍英东教育基金会科研基金、美国联合技术公司荣茵基金、教育部骨干教师基金等都对本书的立意和内容起到了重要作用,在此一并表示致谢!

值得一提的是许煜雄高级工程师在吸附式制冷研究工作中作出了显著贡献,博士生滕毅、谭志超、李明、曲天非、归宇斌、李春华、卢允庄,硕士生杨利明、汪前彬、施雯、程坚、孙旭等作为研究群体的成员,他们的学位论文对本书内容的完善也起到了重要作用。

作者在构思本书时得到了上海理工大学华泽钊教授、浙江大学陈国邦教授和上海交通大学陈芝久教授的大力推荐,也受到 973 项目首席科学家华南理工大学华贲教授和清华大学过增元院士的鼓励,在此深表谢意!另外我也要感谢机械工业出版社高水平著作出版基金、科技部专著出版基金以及上海交通大学“985”重点学科建设项目经费对本书出版的支持。

王如竹 2001 年 1 月  
于上海交通大学

# 目 录

## 主要符号说明

## 前言

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 吸附现象 .....	2
1.2 吸附式制冷基本原理 .....	2
1.3 吸附式制冷的历史发展 .....	3
1.4 固体吸附式制冷的研究现状 .....	5
参考文献 .....	11
<b>第 2 章 吸附式制冷的热力学基础</b> .....	17
2.1 物理吸附与化学吸附 .....	17
2.2 吸附相平衡和吸附率方程 .....	20
2.3 吸附热与脱附热 .....	33
2.4 平衡吸附及吸附速率 .....	39
2.5 吸附和解吸过程 .....	43
2.6 吸附式和吸收式制冷的比较 .....	47
参考文献 .....	50
<b>第 3 章 吸附制冷工质对及其物理特性</b> .....	52
3.1 吸附剂 .....	52
3.2 制冷剂 .....	54
3.3 吸附制冷工质对 .....	56
参考文献 .....	60
<b>第 4 章 吸附式制冷循环</b> .....	63
4.1 基本型吸附式制冷循环 .....	63
4.2 连续回热型吸附式制冷循环 .....	66
4.3 基本型和回热型吸附式制冷循环的热力计算示例 .....	70
4.4 回质循环与回热回质循环 .....	76
4.5 热波循环 .....	79
4.6 对流热波循环 .....	92
4.7 复叠循环 .....	99
4.8 多级循环 .....	103

4.9 分步再生循环 .....	104
参考文献 .....	104
<b>第 5 章 吸附床与吸附式制冷系统设计</b> .....	107
5.1 吸附床的设计 .....	107
5.2 吸附器的传热计算 .....	111
5.3 吸附床的传热增强 .....	112
5.4 金属热容和热媒流体热容对吸附制冷系统的影响 .....	114
5.5 蒸发器的设计 .....	117
5.6 冷凝器与冷却器的设计 .....	119
5.7 流量控制元件 .....	121
5.8 吸附式制冷系统运行控制 .....	122
5.9 吸附式制冷系统的动态特性 .....	129
参考文献 .....	146
<b>第 6 章 开式吸附制冷</b> .....	149
6.1 干燥剂材料 .....	149
6.2 蒸发冷却 .....	153
6.3 干燥剂除湿 .....	154
6.4 固体干燥冷却系统 .....	159
6.5 液体干燥剂除湿 .....	162
6.6 液体干燥冷却系统 .....	168
6.7 混合式干燥冷却系统 .....	170
参考文献 .....	174
<b>第 7 章 太阳能吸附制冷</b> .....	177
7.1 太阳能资源与应用 .....	177
7.2 太阳能吸附制冷系统的基本特征 .....	179
7.3 平板式太阳能吸附式制冷系统 .....	182
7.4 真空管吸附集热器 .....	192

7.5 其它类型的太阳能吸附制冷系统 .....	197	9.3 太阳能液体干燥剂化学潜能 储存 .....	237
7.6 太阳能供热与制冷复合系统 .....	201	参考文献 .....	240
7.7 太阳能吸附式空调 .....	204	<b>第 10 章 吸附式热泵</b> .....	242
参考文献 .....	209	10.1 概述 .....	242
<b>第 8 章 吸附式制冷在余热利用中的     应用</b> .....	212	10.2 吸附式热泵的型式 .....	243
8.1 吸附式制冷与余热利用 .....	212	10.3 吸附式热泵的工质 .....	244
8.2 吸附式制冷余热利用实例 .....	218	10.4 吸附式热泵应用实例 .....	244
参考文献 .....	223	参考文献 .....	253
<b>第 9 章 与其它制冷方式复合的吸附     制冷循环</b> .....	225	<b>第 11 章 低温吸附式制冷机</b> .....	254
9.1 吸附—吸收复叠式多效制冷 循环 .....	225	11.1 二级 80K/140K 吸附式低温制 冷机 .....	255
9.2 太阳能固体吸附—喷射制冷 联合循环 .....	233	11.2 2W, 137K 吸附式制冷机 .....	256
		11.3 25K 吸附式制冷机 .....	257
		11.4 10K 间断式氢吸附低温制冷机 .....	258
		参考文献 .....	259

## 第1章 绪 论

人口、能源与环境的和谐发展，是全人类共同的追求。回顾产业革命以来世界经济发展情况，以及最近亚洲地区经济的高速发展过程，可以看出，伴随经济增长的能源消耗增加与环境保护并未做到两全其美。寻求经济发展、能源及环境（Economy, Energy, Environment 所谓 3E）的相互协调，实现可持续发展战略的观念，正成为各国政府和人民的共识。

保护臭氧层是一个迫切的问题。制冷机广泛采用的氯氟烃类制冷剂（简称 CFC, HCFC），由于对臭氧层的显著耗散作用，削弱了对太阳光紫外线的阻挡，直接威胁人类健康。根据哥本哈根会议对《蒙特利尔议定书》的修订意见，对 CFC 物质，过渡物质 HCFC 等提出了禁用期限，我国政府也于 1991 年 6 月在协定书上签字，并于 1993 年 2 月制定了《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》<sup>[1]</sup>。

温室效应问题不容忽视。《气候变化框架公约》要求缔约国采取严格的措施减少二氧化碳的排放量。每年用于取暖的大量燃油和烧煤所释放的二氧化碳，是一个不容忽视的方面，而 CFC 也同属于温室效应气体。

能源问题是人类发展面临的另一个重大问题。随着人们生活水平的提高，对舒适性空调的需求量不断提高，而作为耗能型产品，对电力的供应将是严峻的考验。据统计，美国每年约 23% 的电力用于生活制冷/空调<sup>[2]</sup>，这种比例在我国也将迅速增加。制冷/空调领域的节能研究意义重大。与此同时，世界范围内的热能利用率约为 40%，大部分以 70~200°C 的废热形式排放掉。我国，每年 100~200°C 的废热排放量折合标准煤达上千万吨；另外，还有大量的太阳能、地热等未能很好利用。如何回收利用这部分能量，成为一个重要课题。日本新能源开发和利用机构（NADO）提出了能源生态学的概念<sup>[3]</sup>，进行广域能源利用规划，考虑将工业区的废热加以回收利用，通过低损失长距离输送到居民区，供民用采暖和制冷。

吸附式制冷的优点吻合了当前能源、环境协调发展的总趋势。固体吸附式制冷可采用余热驱动，不仅对电力的紧张供应可起到减缓作用，而且能有效利用大量的低品位热能。另外，吸附式制冷不采用氯氟烃类制冷剂，无 CFC<sub>s</sub> 问题，也无温室效应作用，是一种环境友好型制冷方式。从 20 世纪 70 年代中期以来，吸附式制冷受到重视，研究不断深化。

和蒸气压缩式制冷相比，它具有结构简单，无运动部件，噪声低，寿命长等特点。和吸收式制冷比较，吸附式制冷不存在结晶和精馏问题，且适用范围广，可用于振动、倾颠或旋转等场所，能有效地利用低品位热源。

从环境保护和能源综合利用的角度看，固体吸附式制冷是一种很有潜力的制冷方式。由于研究尚未深入，其运行性能还很难与其它制冷方式竞争。对吸附式制冷的深入研究，以及提高其运行性能已成为迫切需要解决的课题。

## 1.1 吸附现象

根据气体—固体相互作用有无化学反应，吸附可分为物理吸附和化学吸附。由于物理吸附是气体分子在范德瓦尔斯力作用下向吸附剂运动，在吸附势场作用下压缩而在吸附剂内凝聚成液体的过程，因而也被称为范德瓦尔斯吸附。而在化学吸附中吸附剂和吸附质气体或液体在相互接触时发生了化学反应，吸附剂与吸附质之间形成了化学键，要打破化学键就需要较大的能量，因而化学吸附工质对的解吸往往需要比物理吸附更高的解吸温度。

物理吸附的吸附和解吸主要取决于吸附剂的传热，其次取决于吸附剂中的气体扩散传质。如果需要快速解吸的话，则必须克服传热问题以快速给吸附床提供解吸所需的热量；如果采取特殊措施强化了传热，则吸附床反应速度增快的主要矛盾为吸附剂中的气体扩散，如果吸附剂颗粒越小，则气体扩散速率就越高。从理论上讲还应有反应动力学速率问题，这也会影响解吸或吸附速率。

化学吸附也受吸附剂传热传质的影响，然而由于化学反应，也会带来迟延问题。理论上讲，化学吸附的解吸机理应与物理吸附的解吸机理相同，然而化学吸附中存在明显的迟延问题，因为化学吸附往往在某个温度下解吸，而物理吸附则发生在某个温度范围内。

由于大多数制冷剂气体是极性分子气体，在吸附剂范德瓦尔斯力作用下可以发生物理吸附，吸附范德瓦尔斯力原则上对惰性气体不发生作用。氨、甲醇、碳氢化合物及有机制冷剂都可以被活性炭、分子筛有效地吸附。对应活性炭或硅胶，最大吸附量可达 50% 左右，活性炭纤维对甲醇的吸附量甚至可达 70%。典型的吸附制冷循环中吸附、解吸循环浓度变化量一般在 10%~20%，在化学吸附中吸附、解吸循环浓度变化量则更大。例如对于氯化钙解吸出 2mol 氨，其对应浓度变化量达 31%。

化学吸附制冷循环一般可产生较大的浓度变化，对应可提高制冷量或 COP，然而化学吸附的缺点是化学反应会改变吸附剂物理形态。以氯化钙吸附氨为例，经吸附反应后，氯化钙会膨化，体积显著增大，经多次循环后，氯化钙会形成硬化颗粒，使得氨不易穿透它们的中心。因此氯化钙必须与惰性物质均匀分散混合，以前曾经采用水泥作为惰性物质混合，最近的新进展则是采用石墨，它不仅是一种惰性物质混合物，而且也是传热增强剂。

## 1.2 吸附式制冷基本原理

吸附式制冷原理可以非常方便地以如图 1-1 所示的太阳能吸附式制冰机来展示，其相应热力循环图如图 1-2 所示。

如图 1-1 所示，太阳能吸附式制冷机的组成部分主要有吸附器/发生器、冷凝器、蒸发器、阀门、贮液器，其中阀和贮液器对实际系统来说是不必要的。晚上当吸附床被冷却时，蒸发器内制冷剂被吸附而蒸发制冷，待吸附饱和后，白天太阳能加热吸附床，使吸附床解吸，然后冷却吸附，如此反复完成循环制冷过程。该太阳能制冷机的工作过程简述如下：

(1) 制冷循环自每天早上开始。关闭阀门，处于环境温度 ( $T_{a2} = 30^\circ\text{C}$ ) 的吸附床被太阳能加热，此时只有少量工质脱附出来，吸附率近似常数，而吸附床内压力不断升高，直至制冷工质在冷凝温度下的饱和压力，此时温度为  $T_{g1}$  (初始解吸温度)。

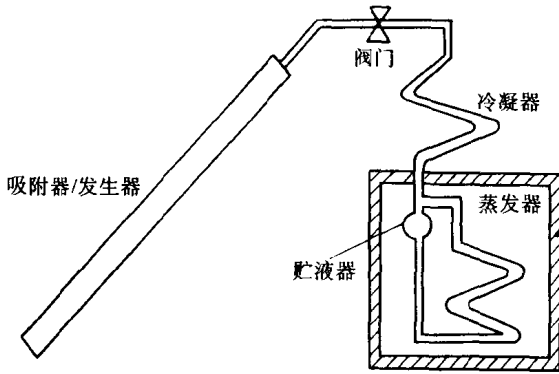


图 1-1 间歇式吸附式制冷系统 (太阳能制冷机)

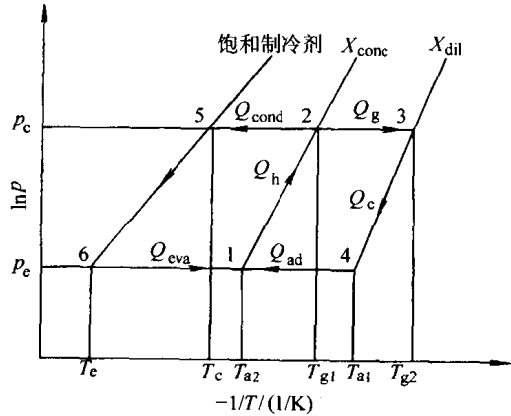


图 1-2 吸附式制冷循环热力图

(2) 打开阀门，在恒压条件下制冷工质气体不断脱附出来，并在冷凝器中冷凝，冷凝下来的液体进入蒸发器，与此同时，吸附床温度继续升高至最大值  $T_{g2}$  (解吸温度)。

(3) 关闭阀门，此时已是傍晚，吸附床被冷却，内部压力下降直至相当于蒸发温度下工质的饱和压力，该过程中吸附率也近似不变，最终温度  $T_{a1}$  (初始吸附温度)。

(4) 打开阀门，蒸发器中液体因压强骤减而沸腾起来，从而开始蒸发制冷的过程，同时蒸发出来的气体进入吸附床被吸附。该过程一直进行到第二天早晨。吸附过程要放出大量的热量，它们由冷却水或外界空气带走，吸附床最终温度为  $T_{a2}$  (吸附温度)。制冷过程一直延续到第二天早晨，然后开始一轮新的循环。

由于吸附式制冷是由加热—解吸—冷凝与冷却—吸附—蒸发制冷两个过程交替进行，因而它是一种间隙式制冷方式，在用作太阳能制冷时具有突出优点。要将吸附式制冷实现连续制冷输出，就必须采用二台或多台吸附器，通过多台吸附器加热/冷却运行状态的切换，实施不断供冷。

### 1.3 吸附式制冷的历史发展

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 20 世纪 20 年代：G. E. Hulse 提出的硅胶—二氧化硫系统 (用于火车制冷)<sup>[4]</sup>和 R. Plank、J. Kuprianoff 在《Die Kleinkaltmaschine》一书中介绍的活性炭—甲醇系统<sup>[5]</sup>。当时这些系统在商业上根本无法与效率高得多、功率大得多的 CFC<sub>s</sub> 系统竞争，因而并未受到足够的重视。

20 世纪 70 年代的能源危机为吸附式制冷技术的发展提供了契机，因为吸附式制冷系统可用低品位热源驱动，在余热利用和太阳能利用方面具有独到的优点<sup>[6~8]</sup>。20 世纪 90 年代全球保护环境的呼声越来越高，CFC<sub>s</sub> 问题困扰着传统的蒸气压缩式制冷技术并且对

其造成的压力越来越大,这为无氟制冷技术——吸附式制冷技术的发展再次提供了良好的机会。吸附式制冷技术在热泵、船舶制冷、汽车空调等场合的应用得到了广泛研究<sup>[9~12]</sup>。同时,由于吸附式制冷系统具有无运动部件、无噪声、抗振性好等优点,在宇航低温制冷领域也得到了较多的应用<sup>[13~16]</sup>。

在1992年巴黎首届国际固体吸附式制冷大会召开以前,对吸附式制冷技术的研究还比较分散,研究进展也不是很快;大会以后,对吸附式制冷的研究受到了国际制冷界的普遍关注,最近的研究进展也比较快,研究力量相对更加集中。从大量的文献来看,国外的研究由于起步早,总体研究水平比较高。典型的如法国的F. E. Meunier、M. Pons等人<sup>[17~22]</sup>、意大利的G. Cacciola等人<sup>[23~26]</sup>、英国的R. E. Critoph等人<sup>[27~31]</sup>、美国的Shelton等人<sup>[32~36]</sup>,还有白俄罗斯的Leonard L. Vasiliev等<sup>[37~40]</sup>。国内的研究相对起步较晚,跟国外的研究水准相比也还有一定的差距。华南理工大学的谭盈科等<sup>[40~44]</sup>、南京大学的严爱珍等<sup>[45,46]</sup>在20世纪80年代就开始对吸附式制冷进行了研究,是国内比较早的吸附式制冷研究者。其后有许多学者在吸附式制冷方面也作了不少研究工作<sup>[45~52]</sup>。上海交通大学自1993年以来在吸附式制冷研究方面做了大量工作,也取得了一些标志性成果,引起了国内外学术界的普遍关注<sup>[53~63]</sup>。

纵观吸附式制冷研究,可以从研究目标、研究内容和研究手段等方面的变化来概括其发展。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,这方面的很多研究来自于化工、物理领域而非制冷领域,研究的目标在于吸附式制冷应用的可实现性,大多以基本的吸附式制冷系统为对象,主要采用实验研究的方法,理论上主要是继承物理、化学领域的一些比较成熟的结论,在实验中加以应用和改进。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,并使研究工作集中于对一些典型的吸附剂和制冷剂性能的研究<sup>[64,65]</sup>,吸附剂如活性炭、沸石分子筛、硅胶、氯化钙和氢化物等,制冷剂主要以甲醇、氨、水、氢为代表。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<sup>[66,67]</sup>。同时,开发和应用过程中发现的一些问题(如效率太低、功率小、周期长等)也促进了研究工作的全面深入。

早期的研究工作发现,基于基本循环的吸附式制冷系统存在着许多需要改进的地方,主要是吸附式制冷过程是非连续的,吸附剂对制冷剂的吸附和解吸容量、速度与系统内部尤其是吸附床的传热传质特性等相关<sup>[68]</sup>。这些问题正是导致吸附式制冷系统的COP不高、制冷功率不大的主要原因。因此,其后的研究工作主要围绕这些问题的解决而展开。由于这几个方面是互相关联的,所以多数研究者在研究中都兼顾了多个方面。在这一研究阶段中,一些先进的连续的吸附式制冷循环(如连续回热型循环、热波循环<sup>[69,70]</sup>、对流热波循环<sup>[71]</sup>和复叠式循环<sup>[72]</sup>等)的提出及其热力性能的分析,占据了大部分文献的内容。同时,一些吸附制冷性能更好的吸附剂—制冷剂工质对如活性炭纤维—甲醇也在诸多文献中提出<sup>[38,57]</sup>,对吸附剂—制冷剂工质对的吸附制冷性能的评价也不只是从吸附容量的角度,而是已将其与吸附循环的热力分析结合起来。

至1992年的大多数文献,甚至包括其后的不少文献,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<sup>[21,73~75]</sup>。在为数不多的先进循环系统中,一些先进循环得以实现,其优越性和可行性及巨大的潜力得到证实<sup>[76~78]</sup>。

虽然对某些循环（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，也有不少文献从理论上对此问题作了分析<sup>[79~82]</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这一研究阶段的重要内容<sup>[25,77,83,84]</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，使吸附式制冷技术受到更大的重视，同时也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国际共识，对吸附式制冷关键技术的认识已非常明确<sup>[85]</sup>，许多新的思想融入于研究工作中，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。

20世纪90年代欧共体 JOULE 计划列入的对吸附制冷的研究分析项目 (JOULE0046F) 使得吸附式制冷研究达到了新的高潮，由法国 Meunier (分子筛—水)、英国 Critoph (活性炭—氨)、意大利 Cacciola (分子筛—水)、德国 Groll (金属氢化物—氨)、德国 Zigler 和法国 Spinner (氯化镍—氨/溴化锂—水吸附/吸收三效复叠) 等研究小组对吸附式制冷进行了系统全面的研究，研究成果在1999年国际制冷杂志上作为专刊发表<sup>[86]</sup>；国际能源机构 (IEA) 热泵中心公布的热泵规划中早已把吸附式与吸收式并列；1994年在美国 Louisiana 召开的国际吸收式热泵会议上吸附式热泵成为重要议题<sup>[87]</sup>，1996年加拿大 Montreal 召开的国际吸收吸附式热泵会议上，约 1/3 的论文为吸附制冷<sup>[88]</sup>；1999年德国 Munich 吸收吸附式热泵会议上吸附是主要议题之一，论文占 50%<sup>[89]</sup>；1996年在 Montreal 开始将吸收式热泵 (absorption heat pump) 和吸附式热泵 (adsorption heat pump) 合成统一的吸收和吸附式热泵 (sorption heat pump)，所举办的会议名称为 International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC)，而且确定每隔三年举行一次 ISHPC 国际会议，由于中国近年来在吸收和吸附式制冷研究方面的突出进展以及中国学者在国际学术界的积极工作，在 ISHPC1999 会议上确定了 ISHPC2002 会议由上海交通大学举办。

从 UMI 公司各光盘数据库的检索情况来看，法、美、英、意、日、德、中、印、韩、和尼日利亚等国均设立了吸附式制冷专项研究；一些权威机构如 IIR、ASHRAE、ASME 等辖下的刊物和一些著名国际学术杂志上吸附制冷的文献近年显著增多。近三年中上海交通大学已成为国际上吸附式制冷研究领域中最活跃的研究群体。

## 1.4 固体吸附式制冷的研究现状

近20年来，不断有来自美国、法国、日本、英国、德国、意大利和印度等国对固体吸附式制冷和热泵的研究报道，从吸附工质对性能、吸附床的传热传质和系统循环及结构等方面推动了吸附制冷的发展。现在对吸附制冷的研究正不断深入，并已有部分由太阳能或热水驱动的小型冰箱或冷藏箱进入市场。为使吸附制冷技术成为一种实用化的制冷方式，人们在吸附工质对及其吸附机理、吸附制冷的系统结构、改善吸附床传热传质以及各种高级回热循环的热力性质等方面进行了不懈的努力。



## 1. 吸附工质对

吸附式制冷能否得到工业应用很大程度上取决于所选用的工质对,工质对的热力性质对系统性能系数、设备材料、一次性投资等影响颇大。要根据实际热源温度的高低选择适用的工质对,并根据实际的要求选择合适的制冷循环方式,才能有效地发挥系统的作用。对于使用不同的制冷工质对的固体吸附式制冷,其应用范围和工作特性是不同的。已研究的吸附工质对主要有:活性炭—甲醇、沸石—水、硅胶—水、金属氢化物—氢(物理吸附)和氯化钙—氨、氯化镱—氨(化学吸附)等,目前应用较多的是前两者。近期的研究还表明,活性炭—乙醇<sup>[90]</sup>、活性炭纤维—甲醇<sup>[57]</sup>也具有较好的实用前景。

活性炭—甲醇是太阳能吸附制冷中应用最广的工质对,吸附解吸量较大,所需的解吸温度不高(100℃左右),吸附热也较低(约1800~2000kJ/kg),甲醇的低熔点(-98℃),使得系统可用于制冰,活性炭—甲醇工质对的最高解吸温度不能超过150℃,否则甲醇将分解,另外甲醇有毒,不利于其广泛应用。硅胶—水工质对的解吸温度较低,如超过120℃硅胶将被烧毁,且系统的制冷能力低,与沸石相比,硅胶需要三倍的体积。氯化钙—氨工质对的特点是化学吸附量大,1mol氯化钙可吸附8mol氨,氨的自然沸点约为-34℃,制冷机工作于正压状态,工作压力较高,化学吸附经多次循环后吸附性能将会有所下降。

沸石—水工质对的解吸温度范围较宽(70~250℃),吸附热(3200~4200kJ/kg)、蒸发潜热(2400~2600kJ/kg)均较大,沸石—水性质稳定,在高温下不起反应,且经多次吸附—解吸后,吸附性能基本不变,沸石的吸附等温线在超过一定压力后基本水平,随压力变化不大,这样,冷凝温度升高对制冷量和系统COP的影响不大,能使吸附制冷系统在较大的温度范围内冷凝散热而保持高性能,对环境的适应能力强。但该系统蒸发温度大于0℃,不能用于制冰,另外系统是真空系统,对真空密封性要求很高,而蒸发压力低也使得吸附过程较慢。

## 2. 吸附床传热的强化技术

吸附床中的传热强化,可以从改善吸附介质的传热性能和采用先进的吸附床结构这两个方面来考虑。前者的主要研究内容是研制具有高导热性能的复合吸附剂,后者则研究采用具有更好换热效果的换热器。

吸附剂为多孔介质,市场上的吸附剂(如沸石、活性炭等)一般都是粉状或颗粒状的,由其填充成的吸附床的接触热阻大,导热性能差。为增强吸附床导热系数,最简单的方法是将不同大小的吸附剂颗粒混合<sup>[91]</sup>,这样做的效果很有限。还有一种方法是将吸附剂颗粒与导热性能较好的金属粉末或石墨混合<sup>[92]</sup>,但即使添加剂的质量比达到25%,吸附床导热系数的提高仍然不明显,主要原因在于添加剂与吸附剂之间的接触是点一点接触,未形成连续相。此外,金属或石墨的加入也使得吸附床的总热容增加,及单位质量吸附剂的吸附量减少。另一种更为有效的方法是将吸附剂与粘接剂复合,形成固化的复合吸附剂<sup>[93]</sup>。

较简单的复合吸附剂是将粉状或颗粒状的沸石或活性炭与粘结剂复合成块状复合吸附剂。如沸石粉与聚苯胺<sup>[94]</sup>复合吸附剂的导热系数 $\lambda$ 为0.24W/(m·K),最大体积吸附率 $x_0$ 为30%,其导热性能和吸附性能均优于沸石颗粒( $\lambda=0.09$ W/(m·K)、 $x_0=25%$ )。