

化学热泵系统研究

北京航空航天大学 林贵平* * 袁修干

【摘要】 介绍了化学热泵系统的工作原理, 对不同工作方式下的性能进行了热力学分析。着重研究了化学热泵系统代替蒸汽压缩式循环系统的可能性, 指出了系统的 COP 和单位反应器体积或单位质量吸收剂的功率是两个决定性的因素。讨论了为改善化学热泵系统性能可供采取的技术途径。分析结果表明, 化学热泵系统作为蒸汽压缩循环系统的替代物是很有可能性的。

主题词: 热泵 化学 传热 传质

分类号: O642.4

在传统的蒸汽压缩式制冷和热泵系统中, 广泛使用氟里昂 (CFC) 作工质。氟里昂的使用会导致诸如臭氧层破坏、温室效应等一系列的环境问题。无污染制冷工质和新型制冷系统的研究, 是解决上述问题的两种途径。利用可逆固气反应的化学热泵系统有如下特点: (1) 具有制冷、加热、储能及提高能量品位等多种功能; (2) 有一系列供选用的工质对^[1], 可以满足不同温度范围内的需求; (3) 使用对环境无污染的工质对; (4) 可使用太阳能或废热等低品位能源。因此, 有可能将来替代蒸汽压缩式循环系统。本文就为替代蒸汽压缩式系统, 化学热泵系统在性能、经济性等方面应具备的条件, 以及为达到这些条件可供采取的技术途径进行讨论。

1 化学热泵系统的工作原理及热力学分析

1.1 化学热泵系统的工作原理

最简单的化学热泵由固气反应器和冷凝器/蒸发器组成, 两者相互连通。在固气反应器中进行的可逆过程为 $S_1 + G(\text{气}) \rightleftharpoons S_2 + \Delta H_{R1}$; 在蒸发器/冷凝器中 $G(\text{液}) \rightleftharpoons G(\text{气}) + \Delta H_{E1}$ 。其中, ΔH_{R1} 、 ΔH_{E1} 分别是化学反应热和蒸发潜热。

化学热泵循环包括两个过程: 吸收过程和分解过程。在分解过程中, 温度为 T_h 的高温热源加热固气反应器, 提供分解反应进行所需的热量。 S_2 分解所产生的气体 G 在冷凝器中在某一适中温度 T_m 冷凝。冷凝过程所放出的热量可用于加热, 但通常排放到环境中去。在吸收过程中, 液体 G 在蒸发器中在某一较低温度 T_l 蒸发, 蒸发所需的热量来自待制冷却的空间和物体 (制冷) 或周围环境 (加热)。蒸发出的气体 G 在固气反应器中被 S_1 重新吸收。吸收反应为一放热过程, 所产生的热量可用于加热。通常假定吸收反应所进行的温度也为 T_m 。

1.2 化学热泵系统的热力学分析

卡诺效率分析。当按热泵方式运行, 可看作是工作在温度 T_h 和 T_m 之间的热机和工作在温度 T_m 和 T_l 之间的热泵的组合。当用于加热时 $COP_{\max, h} = T_m(T_h - T_l) / [T_h / (T_m / T_l)]$; 当用于制冷时 $COP_{\max, c} = T_l(T_h - T_m) / [T_h / (T_m / T_l)]$ 。

当按热变换器方式运行可以看作是工作在温度 T_m 和 T_l 之间的热机和工作在温度 T_m 和 T_h 之间热泵的组合。此时, 化学热泵系统的 COP 为: $COP_{\max, t} = T_h(T_m - T_l) / [T_m / (T_h - T_l)]$ 。

以上的效率是化学热泵系统所能达到的最大效率, 是当热机和热泵均按卡诺循环方式运行时得到的。若不考虑显热损失, 则化学热泵系统按热泵方式及热变换器方式工作时, 实际效率分别为:

$$COP_h = (\Delta H_{R1} + \Delta H_E) / \Delta H_{R1}, COP_c = \Delta H_E / \Delta H_{R1}, COP_t = \Delta H_{R1} / (\Delta H_{R1} + \Delta H_E)$$

通常, $\Delta H_E \approx 0.5 \Delta H_{R1}$ 因此, COP_h 、 COP_c 、 COP_t 分别为: 1.5, 0.5, 0.67。

2 化学热泵系统替代蒸汽压缩式系统的可行性分析

2.1 效率分析

热力发电的效率大约为 1/3, 若假设蒸汽压缩式制冷系统的 COP 为 3, 则整个系统的 COP 约为 1。因此, 化学热泵要想替代蒸汽压缩式系统, 其用于制冷时系统的 COP 须大于 1。而以上分析表明, 系统的 COP 不大于 0.5, 因此必须想办法提高系统的 COP 。提高系统 COP 的途径有结构优化及内部热回收^[2]。

结构优化。用另一固气反应器代替冷凝器/蒸发器, 其中充填另一种不同的固体吸收剂, 此反应器中进行的可逆过程为 $S_3 + G \rightleftharpoons S_4 + \Delta H_{R2}$, 则整个系统由两个交替工作的固气反应器组成, 当其中之一进行的是分解反应时, 另一个进行的是吸收反应。由于此时制冷

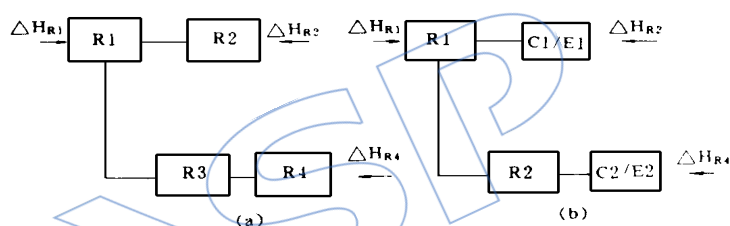


图 1 内部热回收

(a. 反应器—反应器系统 b. 反应器—冷凝器蒸发器系统)

量等于反应器 2 中分解反应所需的热量, 此时系统的效率为 $COP_c = \Delta H_{R2} / \Delta H_{R1} \approx 1$ 。在选择固体吸收剂 S_1, S_3 时, 要考虑它们之间的相互匹配, 必须满足给定的热源及制冷温度的要求。

内部热回收。内部热回收的基本思想是将吸收反应所产生的热量用于驱动另外一级化学热泵, 有两种结构形式: 固气反应器—固气反应器、固气反应器—冷凝器/蒸发器(如图 1 所示)。

对于(a), 系统的 COP 为: $COP_c = (\Delta H_{R2} + \Delta H_{R4}) / \Delta H_{R1} \approx 2$

对于(b), 系统的 COP 为: $COP_c = (\Delta H_{E1} + \Delta H_{E2}) / \Delta H_{R1} \approx 1$

因此, 采用以上两种途径可将化学热泵系统的 COP 提高到 1。

2.2 单位反应器体积、单位质量吸收剂的功率

除了系统的 COP 之外, 另一个影响化学热泵系统实际应用的主要因素是单位时间、单位反应器体积或单位质量吸收剂的制冷量, 如果吸收剂的充填密度一定, 这两者是一致的。由于吸收剂的充填密度本身是一个可优化参数, 单位反应器体积或单位质量吸收剂的制冷量最优时所对应的设计参数值并不一致。在实际应用中, 若空间有限, 则可把单位体积的制冷量作为优化的目标函数。

影响上述指标的主要因素是化学热泵的循环周期, 通常循环周期大约为 15 小时, 其中分解过程所需的时间为 5 小时, 吸收过程所需的时间为 10 小时左右。因此, 单位时间、单位反应器体积或单位吸收剂质量的制冷量往往很小, 无法满足实际应用的要求。为了改善这种状况,

必须缩短循环周期。下面将讨论影响循环周期的因素,然后寻找解决的途径。

影响化学热泵系统循环周期主要因素有:化学反应过程、传热过程、传质过程。一般来说,化学反应进行较快,化学反应所需时间一般在 0.5~1 小时左右。一方面,由于孔状固体吸收剂的导热性能较差,其热传导系数在 $0.1\sim 0.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ 之间;另一方面,固体吸收剂在吸收过程中,体积会发生较大的膨胀,孔隙率很难保证。因此,传热传质过程的速率较慢,是整个过程的控制步。在这 3 个因素中,化学反应的速率仅与工质对以及反应的驱动势有关,而强化传热过程与强化传质过程则是紧密联系且是相互矛盾的,最佳的情况是使两者的速率趋于一致。要缩短化学热泵系统的循环周期,必须强化传热传质过程。

目前,强化传热传质过程的主要途径是采用添加剂、高效换热器的设计和探索吸收剂新的制备工艺,已取得一些满意的效果^[3~6]。很多研究结果表明,达到 $0.51\text{kW}/\text{kg}$ 的制冷量已不困难^[7]。这样,系统的体积和重量将大大减小,达到和蒸汽压缩式系统可比,从而为化学热泵系统的使用奠定了良好的技术基础。

3 结 论

化学热泵很有希望替代传统蒸汽压缩式系统,为了达到这一目的,化学热泵系统必须在性能和经济性两方面具备强有力的竞争力,这主要表现在化学热泵系统的 COP 须大于 1,另外单位时间、单位质量吸收剂的制冷量须达到 $0.5\text{kW}/\text{kg}$ 。研究结果表明,将系统的 COP 提高到 1 以上已无困难。通过改善传热传质效果和对循环的优化设计等技术途径,制冷量达到 $0.5\text{kW}/\text{kg}$ 也是可能的。因此,化学热泵系统在不久的将来代替传统蒸汽压缩式系统是可能的。

参 考 文 献

- 1 Spinner B. Ammonia- Based Thermochemical Transformers. Heat Recovery Systems & CHP, 1993, 23(4): 301- 307
- 2 Neveu P, Castaing J. Solid- Gas Chemical Heat Pumps: Field of Application and Performance of Internal Heat of Reaction Recovery Process. Heat Recovery System & CHP, 1993, 13(3): 233- 251
- 3 Goetz V. The Structure and Performance of Single Effect Solid- Gas Chemical Heat Pumps. Heat Recovery System & CHP, 1993, 13(1): 79- 96
- 4 Groll M. Reaction Beds for Dry Sorption Machines. Heat Recovery System & CHP, 1993, 13(4): 341- 346
- 5 Mauran S, et al. Heat and Mass Transfer in Consolidated Reacting Beds for Thermochemical Systems. Heat Recovery Systems & CHP, 1993, 13(4): 315- 319
- 6 Lin Guiping, Yuan Xiugan. Mass and Heat Transfer Enhancement Chemical Heat Pumps. J. of Thermal Science, 1993, 2(3): 228- 230
- 7 Balat M, Spinner B. Optimization of a Chemical Heat Pumps: Energetic Density and Power. Heat Recovery System & CHP, 1993, 13(3): 277- 285

(责任编辑 杨再荣)