

氨-水和氨-水-溴化锂在吸收式制冷机 中的对比实验研究

禹志强, 吴铁晖, 吴裕远, 赵海臣

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 通过吸收式制冷实验, 对比研究了溴化锂对于氨水吸收式系统性能的影响, 包括浓溶液发生过程气-液相平衡特性和系统性能系数的变化. 测定了氨-水-溴化锂三元吸收式系统发生过程中的温度-压力关系, 计算了系统的性能系数. 温度范围从 15 °C 到 80 °C, 压力达 1.5 MPa. 实验采用了 3 组溶液: A($X(\text{NH}_3) = 48\%$), B($X(\text{NH}_3) = 51.8\%$, $X(\text{LiBr}) = 42\%$), C($X(\text{NH}_3) = 58.7\%$, $X(\text{LiBr}) = 42\%$). 对比发现, 溶液 B、C 的发生压力分别比相同氨含量的二元溶液下降了约 21% 和 30%, 且发生温度越高, 发生压力降幅就越大. 采用溶液 A 时系统的性能系数为 0.242, 而采用溶液 B、C 时性能系数分别为 0.293 和 0.334, 分别提高了 17.2% 和 33.6%. 因此, 在氨水吸收式制冷机中加入溴化锂可以明显提高机组的性能系数.

关键词: 氨-水-溴化锂; 气-液相平衡; 吸收式系统; 性能系数

中图分类号: TB651 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)03-0046-04

Experimental Comparison Between Ammonia-Water and Ammonia-Water-Lithium Bromide in Absorption Chiller

YU Zhiqiang, WU Tiehui, WU Yuyuan, ZHAO Haichen

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Absorption refrigeration experiment was conducted to find the influences of lithium bromide on the performance of an absorption system with ammonia-water working pair, including variation of vapor-liquid equilibrium property and coefficient of performance (COP) of the system. The relationship between temperature and pressure of the ternary ammonia-water-lithium bromide solution in generation process and COP of the system were determined in the range of 15-80 °C and up to 1.5 MPa. Three types of solutions, A($X(\text{NH}_3) = 48\%$), B($X(\text{NH}_3) = 51.8\%$, $X(\text{LiBr}) = 42\%$), and C($X(\text{NH}_3) = 58.7\%$, $X(\text{LiBr}) = 42\%$), were adopted in the experiment. The results showed that the generation pressure of the solutions B and C decreased by 21% and 30%, respectively, compared with that of the binary solution with the same NH_3 concentration. The pressure reduction increased with the increase of the generation temperature. In addition, the COP of the system with B and C was 0.293 and 0.334, 17.2% and 33.6% greater than that with A, respectively.

Keywords: ammonia-water-lithium bromide; vapor-liquid equilibrium; absorption system; coefficient of performance

吸收式制冷作为广泛使用的制冷方式之一, 具有耗电少、能源适应性强、制冷工质对环境无影响等

优点^[1],近年来以其环保、节能的优势得到了人们的普遍认可. 氨-水作为最早应用的吸收式制冷工质对,在使用过程中表现出了诸多的优点. 然而,由于氨水溶液的平衡压力高,将使得氨水吸收式系统在高压下运行,所以设备投资大,安全性差,且与溴化锂-水系统相比,氨-水吸收式系统的性能系数仍然不高^[2].

目前,诸多研究者试图通过在氨水溶液中添加一种物质,形成三元溶液以改善其使用性能. Foote 研究了氨-水-硫氰酸铵的气相压力,证明气相压力明显降低^[3]. Davis 等人测量了氨-水-硝酸锂的气相压力,结果证明硝酸锂可以作为氨的吸收剂^[4]. 他们还 对氨水溶液中分别加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaI 、 CaCl_2 、 NH_4NO_3 和 NH_4CNS 等进行了实验研究,结果表明加入 NH_4NO_3 和 NH_4CNS 的氨水溶液对铁和钢有强烈的腐蚀性. 另外,Inomata 等人对氨水溶液中分别加入氢氧化钠、甲醇也进行过研究^[5]. 然而,在氨水溶液中加入溴化锂的研究文献目前并不多见.

笔者在氨水溶液中加入溴化锂,试图通过溴化锂的作用来改变氨水溶液的相平衡特性,从而改善其使用性能. 在自行设计的新型吸收式系统中进行了三元溶液使用性能的实验研究,测定了工质对发生过程的气-液相平衡特性和系统的性能系数,并与氨水溶液的特性进行了比较. 发生过程的温度范围从 15 ℃ 到 80 ℃,压力达 1.5 MPa. 实验表明,加入溴化锂可以明显降低氨水溶液的平衡压力,提高氨水吸收式系统的性能系数.

1 实验设备及方法

1.1 新型无泵吸收式制冷系统

考虑到氨的毒性和可燃性等不安全因素,实验过程中必须保证氨无泄漏,而常规吸收式系统中由于存在溶液泵等运转部件,很难保证绝对密封. 为此,笔者设计了一种新型无泵吸收式制冷系统. 该系统采用双发生器结构设计,可以省去溶液泵. 由于系统中不再存在运转部件,因此大大降低了氨泄漏的可能性.

因缺乏三元溶液的相关数据,本系统以氨-水二元溶液的物性数据进行设计. 部分设计参数见表 1,系统结构简图如图 1 所示.

与常规吸收式系统相比,该系统中设置了 2 个发生器,运行中溶液在二者中交替发生,当一个发生出冷剂蒸气时,另一个储存吸收后的浓溶液,而后二者角色转换,从而实现无泵双向周期运转.

表 1 新型无泵吸收式制冷机设计参数

设计参数	设计值	设计参数	设计值
热源温度/℃	92	稀溶液氨质量分数	0.46
冷凝温度/℃	39	加热量/kW	5.97
蒸发温度/℃	5	制冷量/kW	1.5
浓溶液氨质量分数	0.50	性能系数(COP)	0.25

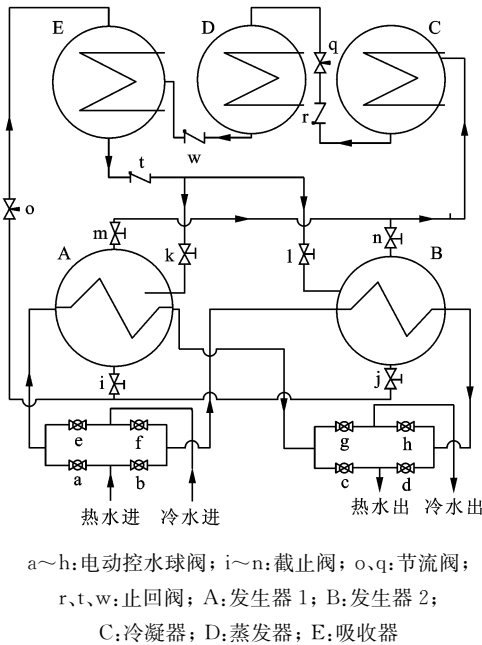


图 1 无泵吸收式制冷系统示意图

假定开始运行前浓溶液存在于发生器 1 中,系统的工作流程分为如下几个阶段.

(1)发生器 1 受热发生阶段. 加热发生器 1 中的浓溶液,发生出冷剂蒸气进入冷凝器冷凝并暂时储存于冷凝器中. 发生过程不断进行,发生器 1 中的溶液浓度不断降低,直至达到设计值 ξ_a .

(2)蒸发制冷阶段. 打开节流阀,同时打开发生器 1 的出口截止阀,冷凝器中的冷剂进入蒸发器蒸发制冷,而后进入吸收器,在吸收器中被来自发生器 1 的稀溶液吸收,浓度升高后流入发生器 2 中储存,供下一周期使用.

(3)发生器 2 受热发生阶段. 关闭节流阀,同时关闭发生器 1 下部的溶液阀. 加热发生器 2 中的浓溶液,发生出冷剂蒸气进入冷凝器冷凝并暂时储存于冷凝器中. 发生过程不断进行,发生器 2 中的溶液浓度不断降低,直至达到设计值 ξ_a .

(4)蒸发制冷阶段. 开启节流阀,同时开启发生器 2 的出口截止阀,冷凝器中的冷剂进入蒸发器蒸

发制冷,而后进入吸收器,在吸收器中被来自发生器 2 的稀溶液吸收,浓度升高后流入发生器 1 中储存,供下一周期使用.

1.2 数据采集系统

本实验的目的是考察在氨水溶液中加入溴化锂对其使用性能的影响,研究的内容包括三元溶液发生过程的气-液相平衡特性(饱和温度-压力关系)与氨-水二元溶液的区别,以及溴化锂对氨水吸收式系统性能系数的影响.测量的数据包括发生过程中溶液的温度、压力,热源的出、入口温度和流量,冷媒水的出、入口温度和流量.温度的测量范围为 $-10\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$,压力达 1.5 MPa .

温度测量采用铜-康铜热电偶作为感温元件.为了确保实验结果的准确性,所使用的热电偶全部自行制作,并针对实际使用环境进行了标定.铜-康铜热电偶的温度测量范围可达 $-200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,测量精度高,灵敏度高,稳定性好^[6],非常适合本研究的使用工况,温度测量的绝对误差不超过 $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

压力测量采用 DBKY 系列扩散硅压力变送器,精度等级为量程的 $\pm 0.5\%$,测量范围为 $0\sim 2.5\text{ MPa}$.

1.3 实验方法

本研究选取 1 种氨水溶液和 2 种配比不同的氨-水-溴化锂溶液进行实验.

首先配制所需的溶液,对系统整体抽真空后利用负压将溶液吸入发生器 1 中.关闭发生器 1 与其他设备的连接阀门,对发生器 1 进行加热,进入发生过程.此时发生器 1 与其他设备不连通,气-液平衡过程仅在发生器 1 的较小空间内进行,有利于快速达到平衡和数据的准确测量.在发生过程中随着溶液温度的升高,采集溶液的温度、压力数据以及热源的出、入口温度和流量数据,直到溶液的温度达到预定温度,而后开启相关阀门进行冷凝、蒸发制冷和吸收,记录冷媒水的出、入口温度及流量等相关数据.吸收后产生的浓溶液流入发生器 2 中储存.

根据热源及冷媒水的流量和出、入口温度,计算系统的加热负荷、制冷负荷,求得系统的性能系数.

对 3 种的溶液分别进行实验,比较二元和三元溶液发生特性的区别以及采用不同溶液时系统性能系数的变化情况.

2 实验结果

实验所采用的 3 种不同溶液分别用字母 A、B、

C 表示,其配比分别为: A ($X(\text{NH}_3) = 48\%$); B ($X(\text{NH}_3) = 51.8\%$, $X(\text{LiBr}) = 42\%$); C ($X(\text{NH}_3) = 58.7\%$, $X(\text{LiBr}) = 42\%$).为叙述方便,以下均以字母指代溶液.

溶液中 NH_3 和 LiBr 的含量均是以溶液中水的质量为共同参照的质量分数,采用如下的定义式

$$X(\text{NH}_3)=\frac{m(\text{NH}_3)}{m(\text{NH}_3)+m(\text{H}_2\text{O})}\tag{1}$$

$$X(\text{LiBr})=\frac{m(\text{LiBr})}{m(\text{LiBr})+m(\text{H}_2\text{O})}\tag{2}$$

2.1 发生过程中的温度-压力关系

氨-水二元溶液 A 在发生过程中的温度-压力数据如表 2 所示.为了检验系统的可靠性和数据采集的准确性,表中同时提供了制冷剂物性查询软件 REFPROP 7.0 给出的数据作为参照.

表 2 二元溶液 A 在发生过程中的温度-压力值

温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/kPa	参照压力/kPa	相对误差/ $\%$
22.75	271	268	1.11
50.43	643	656	-1.98
62.78	891	923	-3.45
69.92	1 089	1 110	-1.89
70.95	1 100	1 139	-3.42
77.69	1 321	1 341	-1.49

氨-水-溴化锂三元溶液 B、C 在发生过程中的温度-压力值见表 3 和表 4.为了体现出溴化锂的加入对发生特性的影响,表中同时给出了相同氨含量的氨-水二元溶液的相应值作为参照.

表 3 三元溶液 B 在发生过程中的温度-压力值

温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/kPa	参照压力/kPa	压力降幅/ $\%$
28.70	313	402	22.1
42.00	487	612	20.4
56.04	745	913	18.4
65.22	922	1 160	20.5
69.02	1 017	1 275	20.2
74.04	1 123	1 439	22.0
77.04	1 191	1 544	22.9
77.13		1 548	
78.06		1 581	

表 4 三元溶液 C 在发生过程中的温度-压力值

温度/℃	压力/kPa	参照压力/kPa	压力降幅/%
15.83	214	347	38.3
34.70	443	645	31.3
48.42	662	959	31.0
55.75	792	1 167	32.1
65.82	1 011	1 501	32.6
68.10	1 076	1 586	32.2
71.65	1 175	1 723	31.8
71.85	1 192	1 731	31.1
72.19		1 745	
73.54		1 800	

2.2 系统性能系数

采用不同溶液时系统性能系数的实验数据如表 5 所示.

表 5 采用不同溶液时系统的性能参数实验数据

性能参数	溶液 A	溶液 B	溶液 C
热源进口温度/℃	87.9	84.2	85.0
热源出口温度/℃	75.5	68.4	69.3
冷媒水进口温度/℃	15.3	19.4	20.6
冷媒水出口温度/℃	10.0	10.5	12.3
热源流量/g·s ⁻¹	70.8	70.8	70.8
冷媒流量/g·s ⁻¹	44.5	44.5	44.5
总加热负荷/kW	5.86	5.91	4.64
总制冷量/kW	1.42	1.73	1.55
性能系数	0.242	0.293	0.334
性能系数设计值	0.25	0.25	0.25
性能系数相对增幅/%	-3.2	17.2	33.6

3 实验结果分析及结论

3.1 数据测量的准确性分析

由表 2 可以看出,对于氨质量分数为 48%的二元溶液,发生过程中平衡压力随温度的变化关系与参照值吻合较好,在测量的温度范围内,最大相对误差为 3.45%,大多数不超过 2.0%,符合实验的准确性要求,证明了实验系统的可靠性和数据测量的准确性.

3.2 溴化锂对氨水溶液气-液相平衡特性的影响

由表 3 和表 4 可以看出,氨水溶液及氨-水-溴化锂溶液在发生过程中的压力都随温度的升高而升高,2 种溶液的温度-压力关系的变化趋势基本是一

致的,但三元溶液 B 的压力明显低于相同氨含量的氨-水二元溶液的压力. 表 2 中的数据表明,在实验的温度范围内平衡压力可以降低 20%左右. 三元溶液 C 与相同氨含量的二元溶液相比压力降低的幅度更大,相对降幅可以达到 30%左右. 这说明,溴化锂的加入可以明显降低氨水溶液的相平衡压力,并且这一作用对于氨含量高的溶液更加明显.

表 3 和表 4 还表明,随着温度的升高,气-液平衡压力降低的幅度在增大. 28.7℃时三元溶液 B 的平衡压力比相同氨含量的二元溶液降低了 89 kPa, 77℃时则降低了 353 kPa. 因此,温度高时溴化锂对平衡压力的降低作用更加明显.

3.3 溴化锂对氨水吸收式系统性能系数的影响

由表 5 可以看出,采用二元溶液 A 时系统性能系数的实验值(0.242)与设计值(0.25)较接近,而采用溶液 B 和 C 时系统的性能系数均有明显提高,且都高于设计值. 溶液 B 的氨含量与设计值较接近,系统的性能系数为 0.293,高出设计值 17.2%. 采用溶液 C 时系统的性能系数为 0.334,高出设计值 33.6%. 由于溶液 C 中氨的含量明显高于设计值,因此其对系统性能系数的提高也起到了一定的作用,但由溶液 B 的结果可以看出,溴化锂的作用是毋庸置疑的. 综上所述,在氨水溶液中添加一定量的溴化锂可以明显提高氨水吸收式系统的性能系数.

4 前景展望

氨-水-溴化锂三元溶液是目前 2 种主流吸收式工质对——氨-水和水-溴化锂的结合,它融合了氨-水和水-溴化锂两者的优点而摒弃了两者的缺点. 目前的初步研究表明,在氨水溶液中加入溴化锂可以有效降低气-液平衡压力,有利于降低系统的运行压力,减少设备耗材,降低投资,也使得系统的安全性大大提高. 同时,三元吸收式系统的性能系数高于氨-水二元系统. 另外,借助于溴化锂对水的强烈吸收作用,还可以有效地降低氨-水工质对发生出的冷剂中水蒸气的含量.

鉴于氨-水-溴化锂三元溶液的种种优越性,使得它具有良好的研究价值和明朗的应用前景. 目前已有一些相关报道见诸文献,但要实现实用化仍需要进一步深入研究. 相信在不久的将来,氨-水-溴化锂三元溶液工质定能在吸收式系统中得到广泛应用.

参考文献:

- [1] 徐士鸣. 吸收式制冷循环及制冷工质研究进展(I): 高性能系数吸收式制冷(热泵)循环[J]. 流体机械, 1999, 27(2): 57-58.
XU Shiming. The research progress of absorption refrigeration cycles and refrigerants (I): high coefficient of performance absorption refrigeration (heat pump) cycles [J]. Fluid Machinery, 1999, 27(2): 57-58.
- [2] 王珍涛, 徐士鸣, 陈石, 等. 两级复合吸收式制冷循环研究[J]. 流体机械, 2001, 29(8): 47-49.
WANG Zhentao, XU Shiming, CHEN Shi, et al. Two-stage composite absorption refrigeration cycle research [J]. Fluid Machinery, 2001, 29(8): 47-49.
- [3] FOOTE H W. Equilibrium in the system ammonia-water-ammonium thiocyanate [J]. J Am Chem Soc, 1921, 43(5): 1031-1038.
- [4] DAVIS R O E, OLMSTEAD L B, LANDSURM F O J. Vapor pressure of lithium nitrate ammonia system [J]. J Am Chem Soc, 1921, 43(7): 1575-1580.
- [5] INOMATA H, IKAWA N, ARAL K, et al. Vapor-liquid equilibria for the ammonia-methanol-water system [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1988, 33(1): 26-29.
- [6] 陈燕. $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-LiBr}$ 系统气液相平衡特性及其应用研究 [D]. 西安: 西安交通大学能源与动力工程学院, 2006.

(编辑 葛赵青 荆树蓉)