

混合工质成分对自复叠冷冻干燥装置降温速率的影响

王勤¹, 陈福胜¹, 夏鹏², 陈光明¹

(1. 浙江大学制冷与低温研究所, 310027, 杭州; 2. 上海工程技术大学机械工程学院, 201620, 上海)

摘要: 首次对以精馏型自复叠制冷系统为冷源的冷冻干燥装置降温过程进行了准稳态数值模拟, 发现在混合工质成分和循环压比给定时, 循环单位容积制冷量随压力位变化有峰值存在, 具有与纯工质循环不同的特征. 通过定成分和变成分下循环制冷量的优化, 深入分析了混合工质成分对降温过程中各温度位循环制冷量的影响规律, 从而可以为各种不同降温速率要求的冻结工艺设计混合工质的成分, 为冻结工艺所要求的降温速率控制提供便利. 借助于总单位温降时间和单位温降时间两个新概念, 对物品热容量与搁板蒸发器热容量相比很小时的特例进行了深入分析. 设计和制作了一台以精馏型自复叠制冷系统为冷源的冷冻干燥装置, 实现了 $-60\sim-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温区的稳定运行, 实验结果初步验证了理论分析所得到的结论.

关键词: 混合工质; 自复叠; 精馏; 冷冻干燥; 优化

中图分类号: TB64 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)11-0037-06

Influence of Mixture Composition on Cooling Rate of a Freeze-Dryer with an Auto-Cascade Refrigerating System

WANG Qin¹, CHEN Fusheng¹, XIA Peng², CHEN Guangming¹

(1. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. College of Mechanical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 200336, China)

Abstract: A quasi-steady state simulation was conducted on the cooling process of a freeze-dryer with an auto-cascade refrigerating system using a rectification column. It is found that, unlike the system with a pure refrigerant, a peak value of the volumetric refrigerating capacity occurs as the cycle pressure level varies at a specified mixture composition and a pressure ratio. Optimization of the cycle refrigerating capacity was also performed at the different mixture compositions and the influence of the mixture composition on the cycle refrigerating capacity at different temperature levels in the cooling process was analyzed. The two new concepts, total unit cooling time and unit cooling time, were applied for the detailed analysis on a special case in which the heat capacity of a freeze-drying sample was much smaller than that of the shelf evaporator. An experimental freeze-dryer with an auto-cascade refrigerating system using a rectification column was designed and it operated steadily from $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. The simulation results are in consistency with the experimental data.

Keywords: mixed refrigerant; rectification; auto-cascade; freeze-dryer; optimization

由于冷冻干燥制品具有稳定性高、保存时间长和复水性能好等优点, 冷冻干燥法已广泛应用于医药、食品和生物制品工业. 近年来, 随着冷冻干燥法应用范围的扩大, 对冻干速率、冻结终温和捕水器冷

凝温度有了越来越高的要求. 例如在中药冻干中, 要求捕水器冷凝温度在 $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 以冻结升华过程中挥发出来的乙醇蒸气, 目前广泛应用的两级压缩制冷系统已不能适应实际的需求, 而传统复叠式制

2 制冷系统降温速率优化

综合考虑混合工质各组元的正常沸点、凝固点和对大气臭氧层的破坏性等因素,本文采用 R14、R23 和 R600a 三组元进行研究. 由于目前缺乏准确的多元混合工质热力学性质和传递性质关系式,难以用常规的动态模拟方法去准确模拟精馏型自复叠制冷系统的动态降温过程. 本文采用准稳态模拟方法,对降温过程中的若干温度位进行循环稳态数值模拟,通过这些温度位的循环制冷量分析混合工质成分对降温过程的影响. 混合工质的热物性用 REFPROP7.0^[17]数据库中的子函数计算实现.

2.1 假定条件

循环计算假设如下.

(1)混合工质的组元给定.

(2)高温热源(室温)温度 t_H 为 30 °C,低温热源(搁板)温度 t_L 分别为 20、10、0、-10、-20、-30、-40、-50、-60 °C.

(3)循环高压侧压力损失忽略不计,蒸发器压力损失为 5 kPa,各回热器压力损失为 2.5 kPa,压比为 6,高压与低压的界限约束分别为 $p_H \leq 2$ MPa 和 $p_L \geq 100$ kPa.

(4)冷凝器与高温热源之间的夹点温差为 2 °C,蒸发器与低温热源之间的夹点温差为 2 °C,回热器中的冷、热流体之间的夹点温差均为 2 °C,回热器无漏热损失.

(5)压缩过程为非等熵压缩过程,压缩机的总效率为 0.4,输气系数为 0.6,压缩机的吸气温度为高温热源温度.

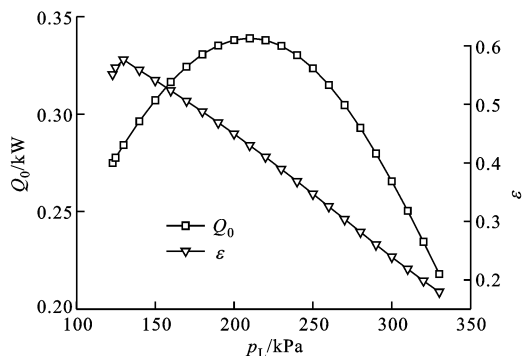
(6)节流过程无漏热损失.

(7)制冷机准稳态运行,循环主流率为 0.7,各状态点的成分不随时间变化.

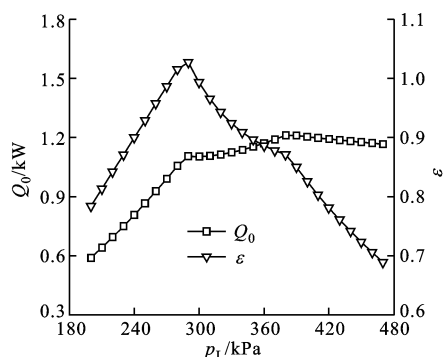
2.2 定成分下的制冷量优化

采用混合工质 a(R14、R23、R600a 的摩尔分数分别为 $z_1=0.1$ 、 $z_2=0.3$ 、 $z_3=0.6$)进行循环计算,可以得到如图 2 所示的两组典型温度位下循环制冷量 Q_0 和性能系数 ϵ 随循环压力位的变化趋势图.

从图 2 可以看出, Q_0 和 ϵ 随压力位的上升,均有一个峰值出现. 文献[10]对 ϵ 随压力位变化及其优化作了详尽的研究,确认 ϵ 峰值的存在. 图 2 中 Q_0 随压力位变化的特征与纯工质循环有所不同,在本文研究范围内的不同成分与温度位中均有此特征存在. 纯工质循环的制冷量一般随压力位的上升,制冷量呈单调增的趋势,其原因可从图 3 中看出.



(a) $t_L = -60$ °C



(b) $t_L = 0$ °C

图 2 混合工质 a 循环的压力位对制冷量和 ϵ 的影响

图 3 给出了混合工质 a 在 -60 °C 温度位的单位制冷量 q_L 、吸气比容 v_1 和单位容积制冷量 q_{ev} 随压力位的变化关系. 从图中可以看出,随着压力位的上升,与纯工质循环类似,混合工质循环的 v_1 单调减小. 虽然纯工质循环的 q_L 随着压力位的上升会稍有减少,但大致保持不变,所以 $q_{ev} = q_L/v_1$ 是单调增的. 对于混合工质循环,由于混合工质在两相区内进行的是等压变温相变,使得 q_L 随着压力位的上升反而减少,所以在循环主流率 f 不变的情况下, q_L 和 v_1 的共同作用最终导致 $q_{ev} = f q_L/v_1$ 出现极大值. 当制冷系统的压缩机给定时,循环制冷量基本取决于循环单位容积制冷量的大小,因此随压力位的上升 Q_0 会发生峰值现象.

从图 2 还可以看出, ϵ 的峰值均出现在本文设定的高、低压界限之内,而图 2a 中 Q_0 的峰值出现在设定的高、低压界限之内,图 2b 中 Q_0 的峰值出现在设定的高、低压界限之外. 因此,本文首先在定成分下,对某一特定温度位的制冷量进行了如下的优化,作为下一步降温速率优化中该温度位的名义制冷量.

(1)对于 Q_0 峰值落在设定的高、低压界限内的情形,取该峰值制冷量.

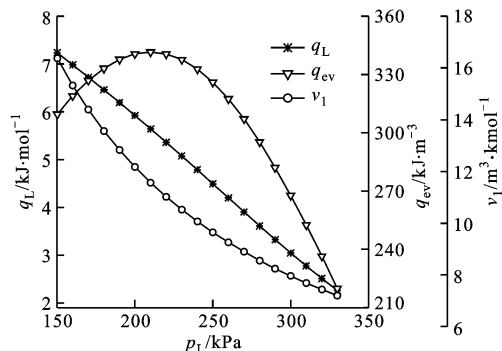


图3 混合工质 a 循环的 q_L 、 v_1 和 q_{ev} 随压力位的变化关系

(2) 对于 Q_0 峰值落在设定的高压、低压界限外的情形, 取高压界限上限时的制冷量。

2.3 不同成分下降温速率优化

图4给出了低温热源温度为 $20 \sim -60$ °C 时, 混合工质 a 循环和混合工质 b ($z_1=0.1, z_2=0.5, z_3=0.4$) 循环的名义制冷量变化曲线。

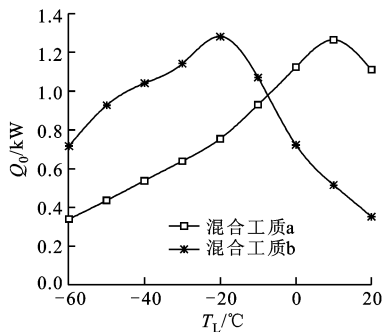


图4 混合工质 a 和 b 循环在不同温度位的名义制冷量变化趋势

从图4可以看出, 混合工质 a 循环和混合工质 b 循环的 Q_0 均有一峰值出现, 但所在的温度位不同。由于混合工质 a 中低沸点组元的比例较少, 因而 Q_0 峰值出现在较高的温度位约 10 °C 处。反之, 由于混合工质 b 高沸点组元的比例较大, Q_0 峰值出现在较低的温度位约 -20 °C 处。在中间的某一温度位, 约在 -10 °C 处, 两者的 Q_0 线相交, 说明此时有相同的制冷量。在较高的温度位, 混合工质 a 循环制冷量较大; 在较低的温度位, 混合工质 b 循环制冷量较大。因此, 混合工质的成分对降温过程中各温区的制冷量有明显的影。

为了较为准确地描述不同温度位名义制冷量对降温速率的影响, 还必须考虑被冷却物热容量的影响。设在某一温度位 T , 微元温度变化 dT 所需要的时间为 $d\tau$ 。由能量平衡可得

$$Q_0 d\tau = CdT \quad (1)$$

式中: Q_0 为该温度位的制冷量; C 为该温度位被冷却物的热容量。

由式(1)可得降温速率和总降温时间

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{Q_0}{C} \quad (2)$$

$$\tau = \int_{T_L}^{T_H} \frac{C}{Q_0} dT \quad \text{或} \quad \tau = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{Q_{0i}} \Delta T_i \quad (3)$$

式中: Q_{0i} 和 C_i 分别为第 i 个温度位的制冷量和被冷却物的热容量。

式(2)、(3)分别表征了从 T_H 到 T_L 的某一温度位的降温速率和总降温时间, 由此可以根据冻结过程工艺的降温速率要求, 优化混合工质的成分。

例如, 当降温过程中冷冻干燥物品的量较少时, 其热容量与搁板蒸发器的热容量相比很小, 因而被冷却物的热容量可近似等同于蒸发器搁板的热容量。搁板蒸发器由紫铜做成, 其热容量可近似作为常数。当取 $\Delta T_i = \Delta T_0$ 并为常数时, 式(3)可简化为

$$\tau = C \Delta T_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{Q_{0i}} \quad (4)$$

由式(4)可知, $1/Q_{0i}$ 实质上是单位被冷却物热容量在第 i 个温度位产生单位温降所需的时间, 可简称为单位温降时间, 单位温降时间越小, 搁板蒸发器温度越容易通过该温度位。 $\sum_{i=1}^n \frac{1}{Q_{0i}}$ 实质上是单位被冷却物品热容量在所有温度位产生单位温降所需的总时间, 可简称为总单位温降时间。总单位温降时间是各温度位的单位温降时间的总和, 反映了整个降温过程中所需的总时间, 各温度位的制冷量对减少总降温时间的贡献通过单位温降时间反映出来。所以单位温降时间 $1/Q_{0i}$ 比 Q_{0i} 更为直接和准确地反映出了各温度位的制冷量对减少总降温时间的贡献。

图5给出了 $z_1=0.1, z_2, z_3$ 不同时, $1/Q_{0i}$ 随温度位的变化趋势。从图5可以看出, 混合工质 a 循环和混合工质 b 循环的单位温降时间随温度位的下降均有一谷值出现, 但所在的温度位不同, 且交于约 -10 °C 处, 这与图3相对应。混合工质 c ($z_1=0.1, z_2=0.1, z_3=0.8$) 循环的单位温降时间却随温度位的下降单调增, 没有谷值或峰值出现。混合工质 a 循环和混合工质 b 循环的单位温降时间在整个降温过程中变化不大, 混合工质 c 循环则变化较大, 在 20 °C 温度位处最小, 而在 -60 °C 温度位处最大。这是由于混合工质 c 的高沸点组元比例最大, 导致了其

在高温度位有最大的制冷量,在低温度位制冷量急速地减少,从而使被冷却物在高温度位有最小的单位温降时间,在低温度位时单位温降时间则迅速增大.由此可见,不同的混合工质成分将会给降温速率的控制提供不同的控制范围,从而为不同的冻结工艺要求提供多样化的选择.

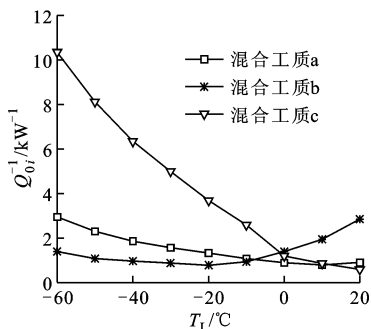


图 5 不同工质成分下 $1/Q_{0i}$ 随温度位的变化趋势

例如,如果以总降温时间最小作为混合工质成分优化的目标,由式(4)可知,可用总单位温降时间

$\sum_{i=1}^n \frac{1}{Q_{0i}}$ 作为衡量的依据.图 6 给出了当 $\Delta T_0 = 10$ °C、 $n=9$ 时,在 $z_1=0\sim 0.2$ 、 $z_2=0.1\sim 0.5$ 成分范围内总单位温降时间随混合工质成分的变化曲线.

从图 6 可以看出,总单位温降时间的最小值分别出现在 $z_1=0$ 、 $z_1=0.1$ 、 $z_1=0.2$ 曲线的 $z_2=0.5$ 、 $z_2=0.4$ 、 $z_2=0.3$ 处,而且比较相近.这说明不同 z_1 的混合工质均可以实现相近的最小总单位温降时间,但随着 z_1 的增加,最小总单位温降时间对应的成分中 z_2 相应减少.

当采用合适浓度的二元混合工质时,总的降温时间可以最小.在 $z_1=0$ 的曲线中,当 z_2 太小时,总单位温降时间急剧增大,原因在于其在较低温区的循环制冷量非常小,降温速率非常慢.在 $z_1=0.2$ 的曲线中, $z_2=0.5$ 处总单位温降时间非常大,原因在于虽然该成分的工质循环在较低温区有最大的制冷

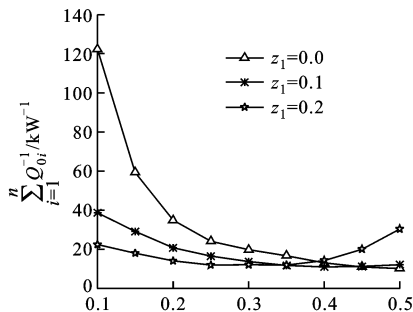


图 6 不同工质成分对 $\sum_{i=1}^n \frac{1}{Q_{0i}}$ 的影响趋势

量,但由于工质中高沸点组元浓度太小,导致在高温区循环制冷量非常小,同样导致降温速率非常缓慢.随着工质成分中 z_2 的减少,较高温区的循环制冷量增加,从而使得总单位温降时间快速下降.由于工质成分中 z_1 较大,所以与 $z_1=0$ 的曲线不同, z_2 的减少对总单位温降时间影响较小,即使在 $z_2=0.1$ 处,总单位温降时间仍然增加不多. $z_1=0.1$ 曲线的总单位温降时间变化特征基本上介于 $z_1=0$ 曲线和 $z_1=0.2$ 曲线之间.

3 实验结果

在采用单级压缩精馏循环的实验装置上实现了一 $60\sim -80$ °C 温区的稳定运行,并进行了初步的降温速率实验,实验中采用 R14、R23 和 R600a 为组元的混合工质.搁板蒸发器表面温度采用铜-康铜热电偶温度计测量,并采用美国 Agilent 公司的 34970A 多功能数据采集器为二次测量仪器.热电偶均进行过标定,温度测量的不确定度为 0.1 °C.混合工质的成分采用上海精密科学仪器公司的 GC112A 气相色谱仪测量,各组分浓度测量的不确定度为 0.001.降温过程中,搁板蒸发器表面未放冷冻干燥物品,搁板蒸发器加热丝不加热.图 7 是在两种不同摩尔分数的混合工质下搁板蒸发器表面的降温曲线.

由图 7 可以看出,混合工质 d ($z_1=0.198$, $z_2=0.336$, $z_3=0.465$) 中低沸点组元的比例较小,中间沸点组元的比例较大,其循环制冷量在降温开始时较大,降温速率较快,但随温度下降至 -30 °C 以下,降温速率减慢,接近 -60 °C 时速率非常小,而混合工质 e ($z_1=0.244$, $z_2=0.276$, $z_3=0.48$) 中低沸点组元的比例较大,虽然其循环制冷量在降温开始时较小,降温速率较慢,但随温度的下降,能一直保持大致相同的速率,最终比混合工质 d 先到达了一 60 °C,两个循环的总降温时间比较接近,这与图

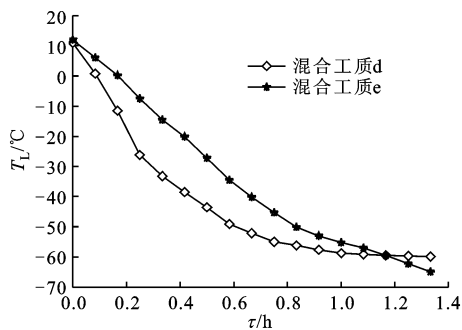


图 7 搁板蒸发器表面降温曲线

6 中的分析结果是基本一致的。

4 结 论

本文以 R14、R23 和 R600a 为组元的混合工质为例,采用准稳态模拟方法,首次对精馏型自复叠制冷系统为冷源的冷冻干燥装置降温过程进行了数值模拟。深入分析了混合工质成分对降温过程中各温度位的循环制冷量的影响,发现在给定的混合工质成分和压比下,循环单位容积制冷量随压力位变化有峰值存在,此特征与纯工质循环不同。通过定成分和变成分下循环制冷量的优化,对循环制冷量随混合工质成分的变化规律有了深入的了解,从而可以为各种不同降温速率要求的冻结工艺设计混合工质的成分,为冻结工艺所要求的降温速率控制提供便利,以满足实际需要。

借助于总单位温降时间和单位温降时间两个新概念,对冷冻干燥物品热容量与搁板蒸发器热容量相比很小时的特例进行了深入分析,以蒸发器搁板的总降温时间最小为目标,优化分析了混合工质的成分。设计和制作了精馏型自复叠制冷系统为冷源的冷冻干燥装置,−60 ℃ 的实验结果初步验证了理论分析所得到的结论。本文的研究方法也可用于其他以降温过程为设计重点的自复叠制冷系统的优化设计。

参考文献:

- [1] PODBIELNIAK W J. Art of refrigeration: USA, 2041725 [P]. 1936-05-26.
- [2] KLEEMENKO A P. One-flow cascade cycle[C] // Proceedings 10th International Congress of Refrigeration. Copenhagen, Denmark: Pergamon Press, 1959: 34-39.
- [3] MISSIMER D J. Control system for low temperature refrigeration: USA, 3698202 [P]. 1972-10-17.
- [4] MISSIMER D J. Self-balancing low temperature refrigeration system: USA, 3768275 [P]. 1973-10-30.
- [5] LITTLE W A. Self-cleaning low temperature refrigeration system: USA, 5617739 [P]. 1997-04-08.
- [6] LITTLE W A, SAPOZHNIKOV I. Self-cleaning cryogenic refrigeration system: USA, 5724832 [P]. 1998-03-10.
- [7] 陈光明,张绍志,王剑锋,等. 低温制冷机: 中国, 99203770.0 [P]. 2000-01-01.
- [8] 陈光明,张绍志,王勤. 深度制冷装置: 中国, 02110664.9 [P]. 2002-08-14.
- [9] 王勤,陈光明. 有限大低温热源混合工质节流制冷循环特性分析[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(2): 181-185.
- WANG Qin, CHEN Guangming. The analyses of characteristics of J-T refrigeration cycles using mixed refrigerants with finite low temperature heat reservoir [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24 (2): 181-185.
- [10] 王勤,陈光明. 多元混合工质精馏循环的优化计算与实验研究[J]. 低温工程, 2003, 133(3): 42-47.
- WANG Qin, CHEN Guangming. Optimization calculation and experimental study on multi-component rectification cycles using mixed refrigerants [J]. Cryogenics, 2003, 133(3): 42-47.
- [11] 曹丹,王勤,陈光明. 一种新型的自动复叠制冷循环[J]. 低温工程, 2003, 135(5): 49-55.
- CAO Dan, WANG Qin, CHEN Guangming. A new auto-cascade refrigerating cycle [J]. Cryogenics, 2003, 133(3): 42-47.
- [12] WANG Q, ZHANG H F, CHEN G M. A thermodynamic optimization of counterflow recuperative-type heat exchangers [C/CD] // Proceedings of the Twentieth International Cryogenic Engineering Conference. Beijing, China: Beijing World Publishing Corporation, 2004: file 13N18.
- [13] 张爱民,陈光明,王勤. 一种小型天然气液化装置的实验研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2008, 42(11): 1973-1976.
- ZHANG Aimin, CHEN Guangming, WANG Qin. Experimental study on a small-scale liquefied natural gas apparatus [J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2008, 42(11): 1973-1976.
- [14] WU J F, GONG M Q, LIU J L, et al. A new type mixture refrigeration auto-cascade cycle with partial condensation and separation reflux exchanger and its preliminary experimental test [J]. Adv Cryog Engrg, 2002, 45: 887-892.
- [15] GONG M Q, WU J F, LUO E G. Performances of the mixed-gases Joule-Thomson refrigeration cycles for cooling fixed-temperature heat loads [J]. Cryogenics, 2004, 44(12): 847-857.
- [16] WANG W. Lyophilization and development of solid protein pharmaceuticals [J]. Int J Pharm, 2000, 203: 1-60.
- [17] LEMMON E W, HUBER M L, McLINDER M O. NIST reference fluid thermodynamic and transport properties database-REFPROP, Version 7.0 [DB]. Maryland, USA: National Institute of Standards and Technology, 2002.

(编辑 荆树蓉)