

# 具有回热的电化学制冷机的性能分析

隆瑞 李保德 谢攀 刘志春 刘伟

(华中科技大学能源与动力工程学院, 武汉 430074)

**摘要** 本文基于有限时间热力学方法对具有回热的电化学制冷机性能进行了研究, 系统的分析了参数对制冷机性能的影响。结果表明: 电池的等温系数和电量密度越大越高, 其性能系数和制冷功率越高, 同时制冷机的工作范围也越广。存在最佳的高低工作温度使制冷机的制冷功率, 但是高性能的回热器不能显著增加制冷机的性能。冷热源温度对之比对最大制冷功率时制冷机的性能系数没有显著的影响, 考虑到实际需求, 制冷机应工作于最大制冷功率与最大性能系数之间。本文对电化学制冷机的设计和改进具有重大指导意义。

**关键词** 电化学制冷机, 性能系数, 制冷功率

**中图分类号:** TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2016)10-2043-05

## Performance Analysis of a Thermally Regenerative Electrochemical Refrigerator

LONG Rui LI Bao-De XIE Pan LIU Zhi-Chun LIU Wei

(School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract** A performance analysis of a thermally regenerative electrochemical refrigerator (TRER) was systematically investigated based on finite time thermodynamics. Results revealed that the larger the isothermal coefficients and specific charge capacity, the higher the coefficient of performance (COP) and larger cooling power. Hence the operating range is wider. There exist appropriate working temperatures of the cell leading to the maximum cooling power. However a better regenerator could not guarantee higher performance of the TRER. The temperature ratio of the hot and cold reservoirs did not impact the COP under the maximum cooling power condition. The performance of the TRER should be located between the maximum cooling power and maximum COP to meet the actual demand. This paper might serve as a guidance to the design and improvement of TRER systems.

**Key words** thermally regenerative electrochemical refrigerator; coefficient of performance; cooling power

## 0 前 言

我国虽然是能源大国, 但是能源人均占有量非常低, 且能源的利用率也不高, 随着经济的发展, 能源生产与消费, 能源与环境之间的矛盾不断增加, 如何提高能源的利用率, 减少对环境的污染, 引起社会的广泛关注。制冷机是我们生活中最常用的设备之一, 其占据平时消耗电能的 15%<sup>[1,2]</sup>。普通的蒸汽压缩式制冷循环广泛应用于空调和冰箱行业中。其工质通常是碳氟化物, 其通常导致臭氧空洞和全球变暖。并且其制冷系数较低。急需寻求新的制冷方式来解决相关问题。现在新的制冷方式主要有吸收式制冷<sup>[3]</sup>, 磁制冷<sup>[4]</sup>, 半导体制冷<sup>[5]</sup>。

最近一种新的电化学循环得到了广泛的关注<sup>[6-10]</sup>。它基于电池在高低温充放电过程的电压

差来对外输出电能。Lee 等<sup>[7]</sup>利用电化学热机来回收低品位热能, 发现当其工作在 10°C 和 60°C 之间时其效率可以达到 5.7%。此外 Yang 等<sup>[8]</sup>提出了一个不需要额外充电的循环, 电池同时在高温和低温放电, 其效率相对较低, 在温度为 20°C 和 60°C 之间时, 其效率为 2.0%。此外有学者采用了新的电池, 当其工作于 15°C 和 55°C 之间时, 其效率达到 3.5%<sup>[11]</sup>。此外也有学者研究利用其回收燃料电池热能<sup>[12]</sup>。

它的逆向循环, 即电化学制冷循环, 也得到了广泛的关注<sup>[13]</sup>。由于它是一个类斯特林循环, 它具有较高的性能系数。文献 [13] 中对其提出了不同的模型, 并对其性能进行了研究。本文基于有限时间热

收稿日期: 2016-01-19; 修订日期: 2016-09-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (No.2013CB228302)

作者简介: 隆瑞 (1989-), 男, 博士生, 从事热力循环的理论分析, 可再生能源及余热资源回收利用和节能技术研究。通信作者: 刘伟, 教授, 博士生导师, w\_liu@hust.edu.cn

力学方法, 考虑传热温差及时间, 对电化学制冷机进行了系统的研究。分析了各种参数对制冷机性能系数和制冷功率的影响, 并对制冷机工作范围进行了分析, 以此来指导电化学制冷机的设计和改进。

## 1 系统的热力学分析

本文所采用的回热的电化学制冷机循环的系统图如图 1 所示: 1-2 为电池向低温热源吸收热量, 于此同时电池发生充电过程。2-3 为电池的开路升温过程; 3-4 为电池向环境 (高温热源) 放热过程, 于此同时电池对外放电; 4-1 为电池冷却过程。为了提高系统的性能, 在电池的开路升降温过程中采用了回热装置。由于本文采用了负温度系数的电化学反应, 电池的充电电压高于放电电压。循环所需要的能量即充电和放电过程的能量差由外界提供。

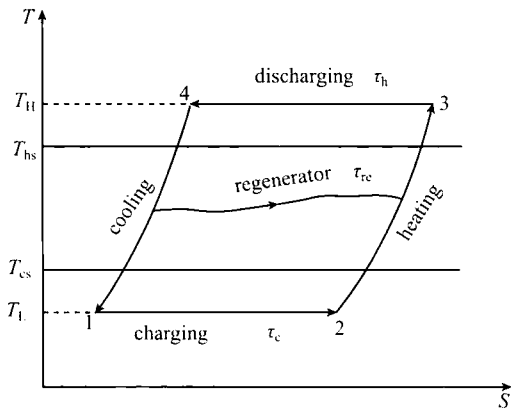


图 1 电化学制冷机的  $T-S$  图

Fig. 1  $T-S$  diagram of the thermally regenerative electrochemical refrigerator

电池向高温热源放出的热量为:

$$Q_H = T_H \Delta S_H = m \alpha_c T_H q_c \quad (1)$$

其中,  $\Delta S_H$  为放热过程中可逆熵变,  $q_c$  为电量密,  $\alpha_c$  为电池电化学反应的等温系数:

$$\alpha_c = \left( \frac{\partial V_{oc}}{\partial T} \right)_{iso} \quad (2)$$

同理, 向低温热源的吸热量为:

$$Q_L = T_L \Delta S_L = m \alpha_c T_L q_c \quad (3)$$

其中  $\Delta S_L$  为放热过程中可逆熵变。

充电放电的电流分别为:  $I_{dis} = m q_c / \tau_h$  和  $I_{ch} = m q_c / \tau_c$ , 其中  $\tau_h$  和  $\tau_c$  为充电、放电时间。考虑到电池内阻的影响, 由内阻产生的损耗为:

$$E_{loss} = I_{dis}^2 R_{int} \tau_h + I_{ch}^2 R_{int} \tau_c \quad (4)$$

其中  $R_{int}$  为充、放电过程的内阻。

在一个循环中外界所输入的工为:

$$W = Q_H - Q_L + E_{loss} \quad (5)$$

电池的吸热、放热量也可以表示为:

$$Q_H = K_h (T_H - T_{hs}) \tau_h \quad (6)$$

$$Q_L = K_c (T_{cs} - T_L) \tau_c \quad (7)$$

其中,  $K_h$  和  $K_c$  分别为电池与电池与高温热源换热的热导为环境温度。

在回热过程中由于不完全回热造成的损失为:

$$\Delta Q_{re} = c_p m (1 - \eta_{re}) (T_H - T_L) \quad (8)$$

其中  $c_p$  为比热容;  $\eta_{re}$  为回热系数; 我们假设回热过程的时间正比于回热温差有:

$$\tau_{re} = \beta (T_H - T_L) \quad (9)$$

于是电化学制冷机的制冷功率 ( $R$ ) 为:

$$R = \frac{Q_L - \Delta Q_{re} - I_{ch}^2 R_{int} \tau_c}{\tau_h + \tau_c + \tau_R} \quad (10)$$

性能系数 (COP) 为:

$$\varepsilon = \frac{Q_L - \Delta Q_{re} - I_{ch}^2 R_{int} \tau_c}{Q_H - Q_L + E_{loss}} \quad (11)$$

基于前面的公式, 我们有

$$R = \frac{\alpha_c T_L m q_c - c_p m (1 - \eta_{re}) (T_H - T_L) - I_{dis}^2 R_{int} \tau_c}{\frac{\alpha_c T_H m q_c}{K_h (T_H - T_{hs})} + \frac{\alpha_c T_L m q_c}{K_c (T_{cs} - T_L)} + \beta (T_H - T_L)} \quad (12)$$

$$\varepsilon = \frac{\alpha_c T_L m q_c - c_p m (1 - \eta_{re}) (T_H - T_L) - I_{dis}^2 R_{int} \tau_c}{\alpha_c m q_c (T_H - T_L) + m q_c R_{int} \left( \frac{K_h (T_H - T_{hs})}{\alpha_c T_H} + \frac{K_c (T_{cs} - T_L)}{\alpha_c T_L} \right)} \quad (13)$$

## 2 计算结果与分析

根据式 (12)、(13), 对制冷机系能影响的主要参数为: 等温系数, 电量密度, 比热容, 电池内阻, 电池与高低温热源的热导, 回热过程的时间比例系数和回热器的效率, 下面主要分析这些参数对制冷系数与制冷功率的影响。

### 2.1 参数对性能系数的影响

从图 2 和图 4 中可以看到性能系数随着  $T_L/T_H$  的增大而增大。电池的等温系数越大, 性能系数越大。电池的电量密度越大, 性能系数越大, 但是当电量密度较大时, 增加幅度比明显。高电量密度的电池往往带来成本的增加。本文表明没有必要采用高电量密度的电池。在图中也可以看到, 电池比热容的增加不会明显影响电池的性能系数。电池的内阻越大电池的工作范围越窄, 同时性能系数明显下降。电池与高低温热源换热的热导越大电池的性能系数反而越低。这与式 (13) 一致。同时回热器对性能系数的影响很小, 这说明了为了提高制冷机的性能系数, 采用高性能的换热器没有实际意义。

### 2.2 参数对制冷功率的影响

从图 3 和图 4 中可以看到存在最优的  $T_L/T_H$  使制冷机的制冷功率最大。电池的等温系数越大, 最大制冷功率也越大, 同时对应的最佳的  $T_L/T_H$  越小。电池的电量密度越大, 最大的制冷功率也越大。对应

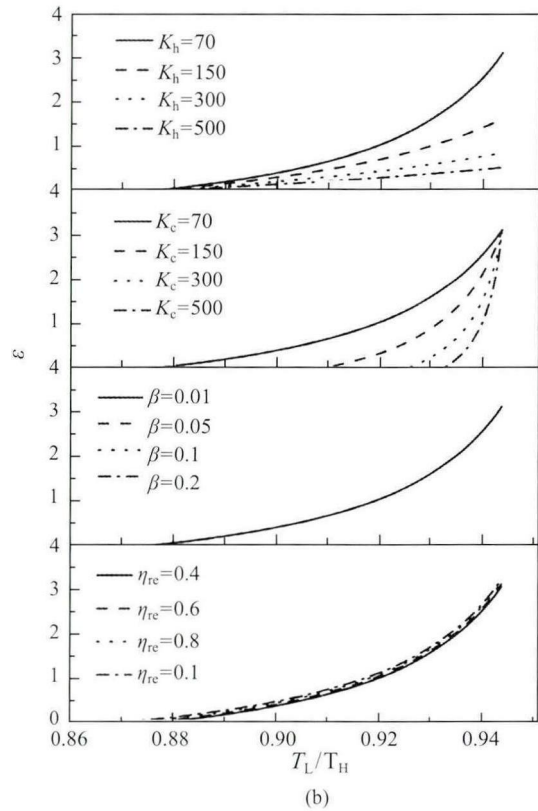
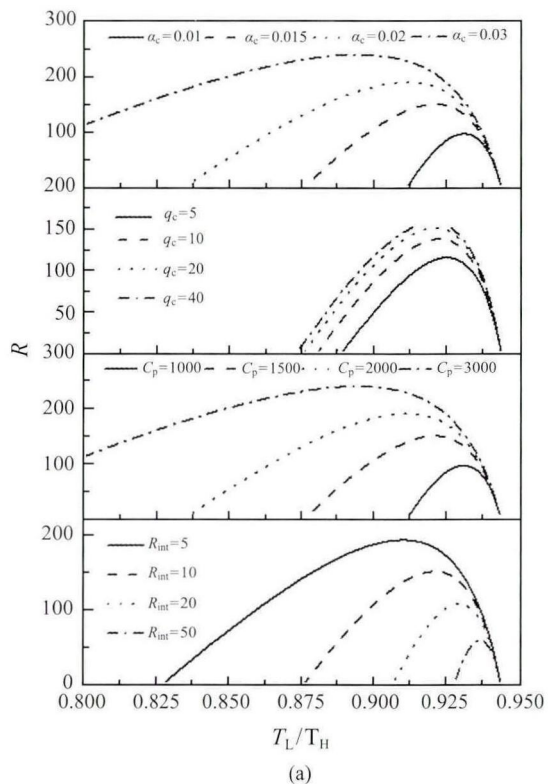
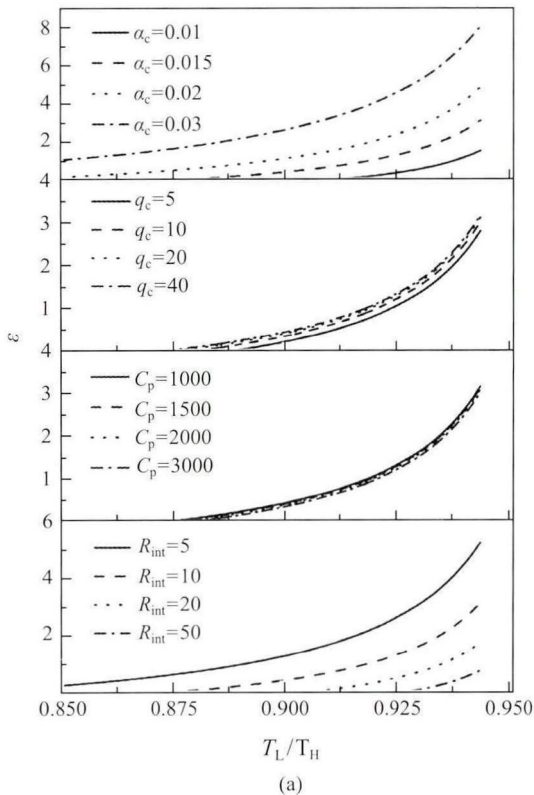


图 2 参数对制冷机性能系数的影响

Fig. 2 Parameters' impacts on the COP of the thermally regenerative electrochemical refrigerator



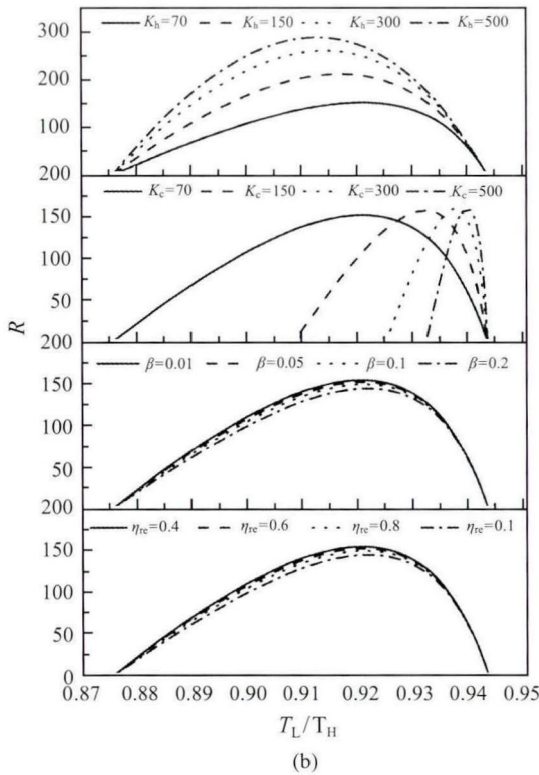


图 3 参数对制冷机制冷功率的影响

Fig. 3 Parameters' impacts on the cooling power of the thermally regenerative electrochemical refrigerator

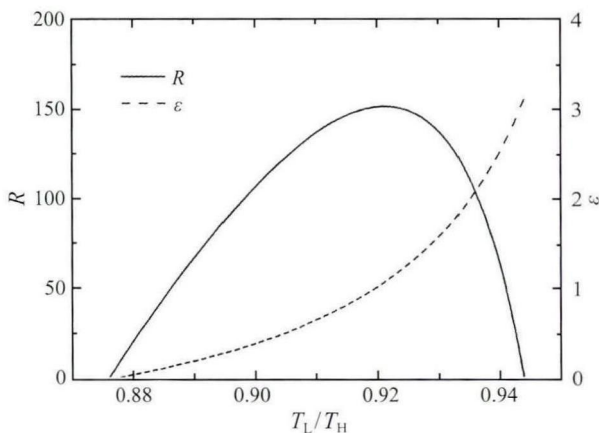


图 4 性能系数和制冷功率随  $T_L/T_H$  的变化关系

Fig. 4 COP and cooling power vs  $T_L/T_H$

的最佳  $T_L/T_H$  越小。比热容对制冷机的影响与前面相同。内阻的影响相反，内阻越小最大制冷功率越大，对应的  $T_L/T_H$  越小。同时我们也可以看到电池的温度系数越大，电量密度越大，比热容越大，内阻越小制冷机的工作范围也越大。在图中还可以看到，电池与高温热源的换热的热导越大，最大制冷功率也越大，但是其不影响电池的工作范围。电池与低温热源的热导越大，制冷机的制冷功率也越大，但是制冷机的工作范围变窄。同时回热器对制冷功率

的影响很小。也不影响制冷机的工作范围。这说明了为了提高制冷机的制冷功率，采用高性能的回热器没有实际意义。

从图 5 中可以看到制冷功率随性能系数的增加先增加后减小。存在一个最优的性能系数对应于最大制冷功率。为了更好地研究制冷机的性能特性，我们比较了在不同冷热源温度比下制冷机的最大制冷功率、最大性能系数和在最大制冷功率时的性能系数的变化关系。如图 6 所示，随着冷热源温度比的增加制冷机的最大性能系数和最大制冷功率也增加。但是在最大制冷功率时性能系数基本保持不变。其远小于最大的性能系数。实际运用中我们不仅要考虑制冷机的性能系数也要考虑制冷机的制冷功率。既要节能也要满足日常需求。在最大制冷功率时性能系数很低，能耗也较大。制冷机应工作于最大制冷功率对应的性能系数和最大性能系数之间。通过平衡两者的关系来满足实际需求。

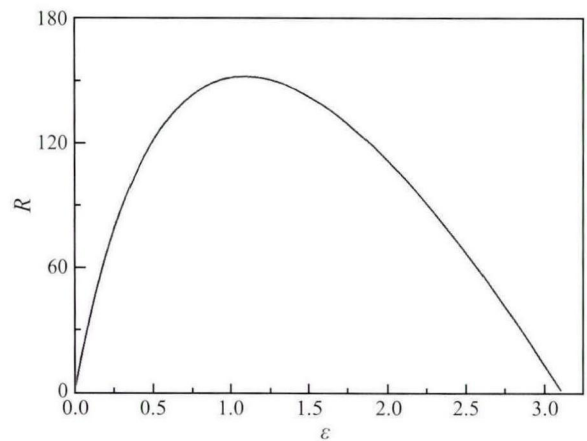


图 5 制冷功率随性能系数的变化关系

Fig. 5 The relation of COP and cooling power

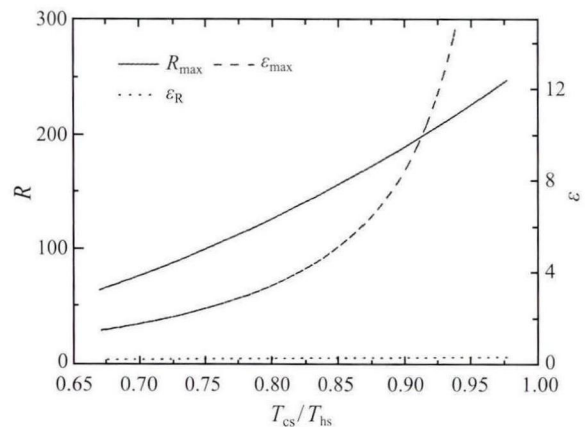


图 6 不用优化标准下性能系数和制冷功率随  $T_{cs}/T_{hs}$  的变化关系

Fig. 6 COP and cooling power vs  $T_{cs}/T_{hs}$  under different optimization criteria

### 3 结 论

本文基于有限时间按热力学分析了制冷机参数对电化学制冷机性能系数和制冷功率的影响。结果表明,

1) 电池的等温系数和电量密度越大越高, 其性能系数和制冷功率越高。同时制冷机的工作范围也越广。

2) 高性能的回热器不能显著增加制冷机的性能。

3) 存在最佳的高低温度工作温度使制冷机的制冷功率最大。

4) 冷热源温度对之比对最大制冷功率时制冷机的性能系数没有显著的影响, 考虑到实际需求, 制冷机应工作于最大制冷功率与最大性能系数之间

### 参 考 文 献

- [1] Gschneidner K A, Pecharsky V K. Thirty Years of Near Room Temperature Magnetic Cooling: Where WE Are Today and Future Prospects [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2008, 31(6): 945-961
- [2] El Fadar A. Thermal Behavior and Performance Assessment of a Solar Adsorption Cooling System With Finned Adsorber [J]. *Energy*, 2015, 83: 674-684
- [3] Sah R P, Choudhury B, Das R K. A Review on Adsorption Cooling Systems With Silica Gel and Carbon as Adsorbents [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 45: 123-134
- [4] Gomez J R, Garcia R F, Catoira A D M, et al. Magnetocaloric Effect: a Review of the thermodynamic Cycles in Magnetic Refrigeration [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2013, 17(1): 74-82
- [5] Bell L E. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems [J]. *Science*, 2008, 321(5895): 1457-1461
- [6] Chum H, Osteryoung R A. Review of Thermally Regenerative Electrochemical Systems, Volume 2 [R]. United States: Radiotekhnika Tecommunications Radio Engineering Radio Engineering, 1981: 332-416
- [7] Lee S W, Yang Y, Lee H W, et al. An Electrochemical System for Efficiently Harvesting Low-Grade Heat Energy [J]. *Nature communications*, 2014, 5: 3942
- [8] Ahmadi P, Dincer I, Rosen M A. Thermodynamic Modeling and Multi-Objective Evolutionary-Based Optimization of a New Multigeneration Energy System [J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 76: 282-300
- [9] Long R, Li B, Liu Z, et al. Performance Analysis of a Thermally Regenerative Electrochemical Cycle for Harvesting Waste Heat [J]. *Energy*, 2015, 87: 463-469
- [10] Long R, Li B, Liu Z, et al. Multi-Objective Optimization of a Continuous Thermally Regenerative Electrochemical Cycle for Waste Heat Recovery [J]. *Energy*, 2015, 93: 1022-1029
- [11] El-Emam R S, Dincer I. Exergy and Exergoeconomic Analyses and Optimization of Geothermal Organic Rankine Cycle [J]. *Applied Thermal Engineering*. 2013, 59: 435-444
- [12] Long R, Li B, Liu Z, et al. A Hybrid System Using a Regenerative Electrochemical Cycle to Harvest Waste Heat From the Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *Energy*. 2015, 93: 2079-2086
- [13] Gerlach D W, Newell T. An Investigation of Electrochemical Methods for Refrigeration [R]. United States: Air Conditioning and Refrigeration Center, College of Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2004: 6-75