

文章编号:0253-4339(2020)05-0048-10  
doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2020.05.048

# 孔结构分布对活性炭-甲醇工质对吸附制冷特性的影响

公绪金 董玉奇

(哈尔滨商业大学能源与建筑工程学院 哈尔滨 150028)

**摘要** 本文通过前体物复配、催化炭化、CO<sub>2</sub> 接触氧化与梯度催化活化相结合的改进工艺,对压块活性炭的孔结构进行原位调控,制备了中微孔同步发达的 GHUM 型与中孔发达的 SX-100 型活性炭;以微孔炭 GDWK-02 为参比,研究了孔结构分布调控对活性炭-甲醇工质对的吸附/脱附特性及制冷性能的影响。结果表明:中微孔同步发达的 GHUM 炭孔结构促进了对制冷剂的凝聚与扩散作用,对甲醇的吸附量((368.04±4.64) mg/g)、脱附量((375.92±7.38) mg/g)及表面扩散系数(299.32±123.16)较 SX-100 和 GDWK-02 均有所提升;且脱附温度为 100 °C 时, GHUM 型吸附床内部传热温差高达 50 °C,制冷室平均温度维持在(23±1) °C,系统制冷量和制冷功率分别可达 286.12 kJ/kg、357.65 kJ/(kg·h),满足夏季制冷送风空调系统维持室内恒温的需求,且显示了良好的传热和制冷性能。

**关键词** 吸附式制冷;吸附工质对;活性炭-甲醇;孔结构分布;制冷性能

中图分类号:TB61<sup>+</sup>6;TB64

文献标识码:A

## Effect of Pore Structure Distribution on Adsorption Refrigeration with Activated Carbon-Methanol Working Pair

Gong Xujin Dong Yuqi

(School of Energy and Civil Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin, 150028, China)

**Abstract** Pore structure in-situ-regulation of activated carbons for adsorption refrigeration is conducted via an innovative procedure involving precursor blending, catalytic carbonization, CO<sub>2</sub> oxidation, and multi-step activation. New carbon higher total pore volume(GHUM) simultaneously realized well-developed mesopores (0.881 9 cm<sup>3</sup>/g) and micropores (0.295 5 cm<sup>3</sup>/g) with a high total volume (1.177 4 cm<sup>3</sup>/g). After depth-activation in SX-100, higher volume of mesopores (1.183 2 cm<sup>3</sup>/g) was observed with higher total volume (1.183 2 cm<sup>3</sup>/g). The effects of pore structure distribution regulation on the adsorption/desorption and refrigeration efficiency of activated carbon-methanol working pairs were examined and compared with those on microporous carbon GDWK-02. The results indicated that condensation and diffusion of refrigerants can be well-promoted by carbons with simultaneously well-developed mesopores and micropores with GHUM. Adsorption and desorption capacities of GHUM for methanol were (368.04±4.64) mg/g and (375.92±7.38) mg/g, respectively. Furthermore, GHUM (299.32±123.16) realized higher surface diffusion coefficient ( $15D_{so}/R_p^2$ ) than SX-100 (242.18±149.33) and GDWK-02 (0.338 7±0.125). When the desorption temperature was 100 °C, the temperature difference of heat exchange in GHUM type adsorption bed was as high as 50 °C. Hence, the average temperature of refrigeration room was maintained at (23±1) °C. Furthermore, the system reached a refrigeration capacity (286.12 kJ/kg) and refrigeration power (357.65 kJ/(kg·h)) that can maintain the indoor constant temperature of the cooling air-conditioning system in summer and exhibit good heat transfer and refrigeration performance.

**Keywords** adsorption refrigeration;adsorption working pair;activated carbon-methanol;pore structure distribution;refrigeration performance

吸附式制冷技术可以利用太阳能、地热能、工厂废热等低品位热源驱动,符合节能环保的发展趋势,逐渐在制冷行业中占据重要位置<sup>[1]</sup>。制冷能效偏低一直是吸附式制冷技术亟待解决的问题<sup>[2-3]</sup>。研究证实,吸附式制冷材料的吸附性能及传热传质性能强

化是实现制冷能效提升的关键途径<sup>[4-7]</sup>。以活性炭材料为核心的吸附式制冷工艺中,炭材料的孔结构分布与表面化学特性对吸附式制冷工质对的吸附容量、吸附/脱附速率、制冷循环周期及制冷能效均有显著影响<sup>[8-9]</sup>。微孔结构(<2 nm)凝聚作用对促进炭材

料吸附制冷剂气体具有重要影响;而中孔(2~50 nm)结构对制冷剂气体在孔道内的扩散速率的影响更为显著。因此,制备同步发育良好的中孔及微孔结构的新型高效的吸附制冷用活性炭材料,对于提升制冷工质对吸附/脱附能效有着积极的推动,亦是提升吸附式制冷能效的有效途径<sup>[10]</sup>。但受到活性炭产业化现状等因素的影响,目前应用于吸附式制冷工艺的成品炭主要是微孔型活性炭。本文在压块活性炭制备工艺的基础上,提出前体物复配、催化炭化、CO<sub>2</sub> 接触氧化与梯度催化活化相结合的改进工艺,对活性炭的

中、微孔结构进行调控,并探讨了孔结构分布对活性炭-甲醇工质的吸附/脱附特性及制冷能效的影响。

## 1 材料及方法

### 1.1 活性炭材料制备与表征

本文通过木质与煤质炭素前体物复配、KOH 催化炭化、CO<sub>2</sub> 接触氧化与梯度催化活化相结合的改进工艺,对常规压块活性炭制备工艺进行了改进,制备了两种新型活性炭 GHUM 和 SX-100。具体制备过程如图 1 所示。

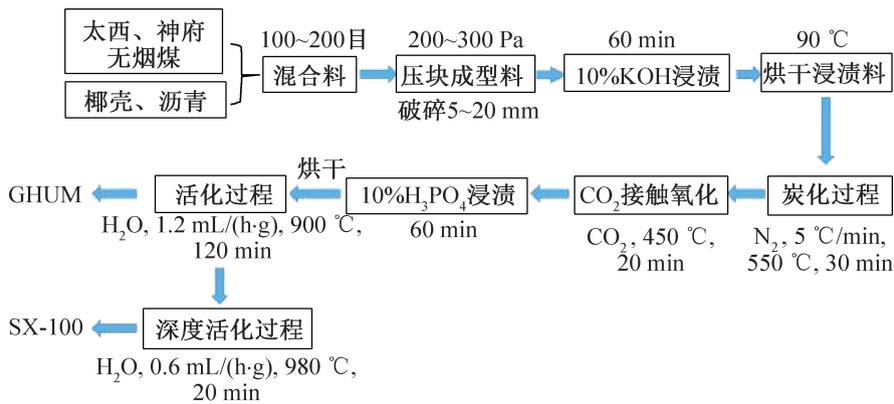


图 1 活性炭孔结构调控过程

Fig.1 Pore structure regulation procedure of activated carbons

1) 炭素前体物压块成型: 选用优质太西无烟煤(35%)和神府无烟煤(40%)进行比例混合、破碎、研磨后过 200 目筛;在无烟煤粉末中加入 200 目的椰壳粉末(20%)和沥青(5%);将混合料充分混匀后,置于干法成型设备中(200~300 Pa)压块成型,然后破碎至 5~20 mm 的破碎状。2) KOH 催化炭化:将压块破碎料在 10%的 KOH 溶液中浸渍 60 min;炭水分离并经过低温烘干后(90 °C),在 N<sub>2</sub> 保护环境下进行炭化,炭化升温速率为 5 °C/min,炭化终温为 550 °C,保温时间为 30 min。3) CO<sub>2</sub> 接触氧化过程:炭化炉中改用 CO<sub>2</sub> 气体,调整炉温至 450 °C 进行 CO<sub>2</sub> 活化 20 min。4) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 催化活化:将步骤 3) 的产物在 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中浸渍 60 min;炭水分离后置于斯列普活化炉中,以 15 °C/min 的升温速率提升炉温至 900 °C;以流量为 1.2 mL/(h·g)的水蒸气进行活化,保温时间为 120 min。5) 活化后的炭材料经过清洗和烘干后,标记为 GHUM。

本文制备的另一种新型炭 SX-100 的制备过程是在 GHUM 的基础上,增加深度活化过程:继续提升活化温度至 980 °C,使用 0.6 mL/(h·g)的水蒸气活化 20 min 后,得到 SX-100。采用微孔型煤质活性炭 GDWK-02(宁夏广华奇思)为研究参比炭样。

活性炭样品的孔结构分布特性采用 ASAP2020 的全自动分析仪表征,基于液氮吸附-脱附等温线,通过 *t*-Plot、Brunaure-Emmet-Teller (BET)、Barrette-Joyner-Halenda (BJH) 和 Horvath-Kawazoe (H-K) 等模型,对活性炭样品的孔结构及表面积进行计算分析<sup>[11]</sup>。

### 1.2 吸附式制冷工质对吸附/脱附特性表征

#### 1.2.1 吸附/脱附量的测定方法

吸附/脱附特性是评价吸附式制冷工质对能效的重要指标,本文采取图 2 所示带有辅助传质的吸附/脱附量测定装置测定活性炭-甲醇工质对的吸附/脱附速率及容量<sup>[12]</sup>。

如图 2 所示,测试系统主要由吸附床、液位蒸发器、真空泵及真空隔膜阀等组成。吸附床由内径为 110 mm 的不锈钢筒体构建,高度为 530 mm,炭床填充高度为 280 mm,炭床内部设置有 9 排翅片。吸附床内部设置有 U 型循环水路(DN20)、主传质管(DN20)和辅传质管(DN15)。液位蒸发器有效容积为 1 300 mL,液位量程为 0~1 000 mL。系统抽真空采用 OLF750AF 二级真空泵。

吸附/脱附量实验包含加热脱附和冷却吸附过程,实验步骤如下:

1) 排空过程:将待测活性炭填装至吸附床,甲醇

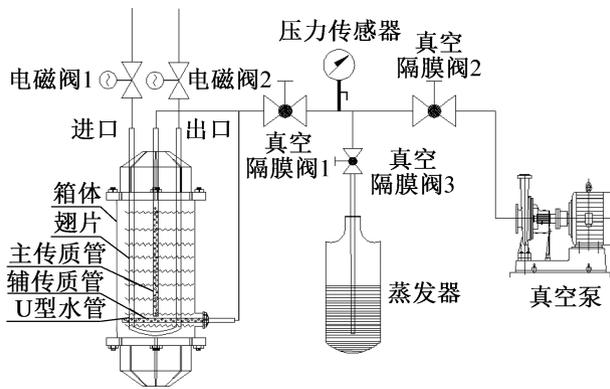


图 2 液位法测定吸附剂吸附/脱附量实验装置

Fig.2 Experimental device for measuring the adsorption/desorption amount of adsorbent by liquid level method

充注至液位蒸发器;确认吸附式制冷系统阀门处于设定状态后,开启热水循环系统,通过 U 型循环水路对吸附床进行加热升温(70 °C),直至吸附床压力稳定;开启真空隔膜阀 1、2,利用真空泵对系统进行抽真空;关闭热水循环系统,开启真空隔膜阀 3,待吸附床和管路内的压力降至设定压力时,关闭真空隔膜阀 1、2 和真空泵,记录液位蒸发器内甲醇的初始体积为  $V_0$ (mL)。

2) 冷却吸附:开启冷水循环系统,通过 U 型循环水路对吸附床进行冷却;开启真空隔膜阀 1 和 3;当液位蒸发器内甲醇液面稳定时(1 800 s),记录液位体积为  $V_1$ (mL)。通过  $Q_{\text{吸}} = \frac{\rho_{\text{甲醇}}(V_0 - V_1)}{M_{\text{AC}}}$  计算活性炭样品对甲醇的吸附量  $Q_{\text{吸}}$ (mg/g),其中  $\rho_{\text{甲醇}}$  为甲醇的密度, g/mL;  $M_{\text{AC}}$  为吸附所用活性炭的质量, g。

3) 加热脱附:关闭冷水循环系统,开启热水循环系统对吸附床进行加热脱附;吸附床加热脱附后释放出的甲醇蒸气在液位蒸发器中冷凝;当液位蒸发器内甲醇液面稳定时(1 800 s),记录液位体积为  $V_2$ (mL);通过  $Q_{\text{脱}} = \frac{\rho_{\text{甲醇}}(V_2 - V_1)}{M_{\text{AC}}}$  计算脱附量。实验过程中填充活性炭质量为 1 350 g,甲醇为 600 g,吸附/脱附的循环时间均为 1 800 s,循环一次时间为 1 h;控制脱附温度为 100 °C,冷却温度为(25±2) °C。

### 1.2.2 方程及模型

采用 Sokoda A-Suzuki M 方程对活性炭-甲醇工质对的吸附/脱附曲线进行拟合,计算吸附速率常数等参数<sup>[13]</sup>,方程如下:

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q^* - Q) \quad (1)$$

式中:  $Q$  为  $t$  时刻甲醇吸附/脱附量, mg/g;  $t$  为时间, s;  $Q^*$  为平衡吸附/脱附量, mg/g; 对式(1)积分得

到吸附/脱附量随时间变化方程:

$$Q(t) = Q^* - (Q^* - Q_{\text{ini}})e^{-kt} \quad (2)$$

应用 Langmuir 方程和 D-A 方程对活性炭-甲醇的吸附等温线进行拟合<sup>[14]</sup>。

Langmuir 方程:

$$Q_L = \frac{k_L Q_L^* \frac{P}{p_0}}{1 + k_L \frac{P}{p_0}} \quad (3)$$

式中:  $Q_L$  为吸附/脱附量, mg/g;  $k_L$  为 Langmuir 常数;  $Q_L^*$  为基于 Langmuir 计算的最大吸附/脱附量, mg/g;  $p$  为气体压力, Pa;  $p_0$  为饱和状态气体压力, Pa。

D-A 方程:

$$Q_{\text{D-A}} = Q_{\text{D-A}}^* e^{-\left(\frac{E}{E}\right)^n}$$

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_0}{p} \quad (4)$$

式中:  $Q_{\text{D-A}}$  为吸附/脱附量, mg/g;  $Q_{\text{D-A}}^*$  为基于 D-A 方程计算的最大吸附/脱附量, mg/g;  $p$  为气体压力, Pa;  $p_0$  为饱和状态气体压力, Pa;  $\varepsilon$  为吸附势, J/mol;  $E$  为特征吸附功, J/mol, 由吸附体系能量特性决定;  $n$  取 2~6 之间的实数。

为进一步研究孔结构分布对吸附式制冷工质对吸附/脱附速率的影响,采用图 2 所示装置测定了不同温度下吸附/脱附速率常数  $k$ , 并采用式(5)对实验结果进行拟合,求解参数  $15D_{\text{so}}/R_p^2$  和  $E_a/RT$ 。

$$k = \frac{15D_{\text{so}}}{R_p^2} e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5)$$

式中:  $k$  为吸附速度常数,  $\text{s}^{-1}$ ;  $D_{\text{so}}$  为表面扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $E_a$  为表面扩散活化能, J/mol;  $R_p$  为吸附剂颗粒平均直径, m;  $T$  为开尔文温度, K。

为研究不同工质对的制冷能效,采用式(6)、式(7)在不同脱附温度及制冷时间下,分别计算不同工质对的制冷量及制冷功率。

$$Q_{\text{ref}} = \frac{V\Delta H_{\text{ev}}}{W_{\text{ad}}} \quad (6)$$

$$N_{\text{ref}} = \frac{Q_{\text{ref}}}{t_{\text{ad}}} \quad (7)$$

式中:  $Q_{\text{ref}}$  为单位质量吸附剂的制冷量, kJ/kg;  $V$  为吸附剂的脱附工质(制冷剂)量, mL;  $\Delta H_{\text{ev}}$  为制冷剂在蒸发温度下的汽化潜热, 722.53 J/mL;  $W_{\text{ad}}$  为吸附剂用量, g;  $N_{\text{ref}}$  为吸附剂制冷功率, kJ/(kg·h);  $t_{\text{ad}}$  为吸附剂制冷时间, h。

### 1.3 吸附式制冷系统

采用图 3 所示吸附式制冷系统研究孔结构分布

对活性炭-甲醇吸附制冷特性的影响。实验系统由吸附床 1、吸附床 2、热水箱、冷却水箱、冷凝器、蒸发器、质量流量计、节流阀、电磁阀、真空隔膜阀和温度探测器等构成。吸附床 1 和吸附床 2 采用相同结构,通过内部 U 型管进行冷却/加热;采用主传质管和辅助传质管相结合的形式进行甲醇扩散。温度探头安装在吸附床中心、蒸发器、冷凝器表面及制冷室中心,采用温度采集仪进行温度监控。各组件参数如表 1 所示。

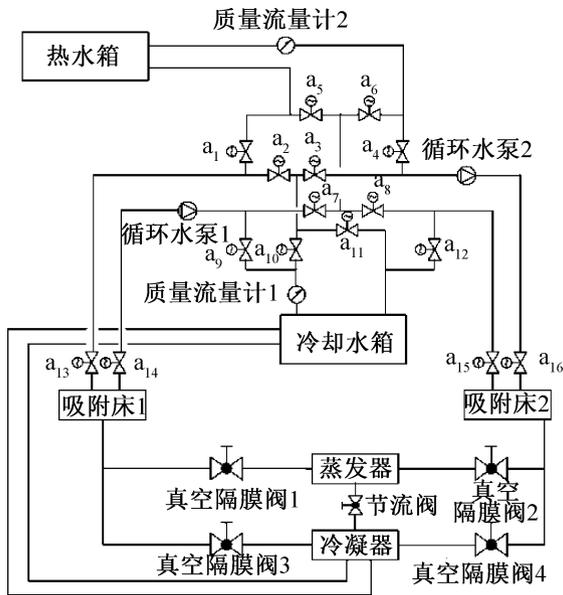


图 3 吸附式制冷系统

Fig.3 Adsorption refrigeration system

表 1 系统组件参数

Tab.1 Parameters of the system component

组件	型号	尺寸	数量
蒸发器	—	430 mm×95 mm×163 mm	1
冷凝器	—	372 mm×55 mm×160 mm	1
制冷室	—	200 cm×100 cm×100 cm	1
质量流量计	LWGYC	DN20	2
循环水泵	ORSxx-8G	130 mm×120 mm×130 mm	2
电磁阀	160-15	DN20	16
节流阀	ASP530F-03-08S	DN20	1
真空隔膜阀	鸿森 KM	DN20	4

实验步骤:1) 吸附床 1、2 中分别填装 1 350 g 活性炭材料;蒸发器充入 1 200 g 甲醇制冷剂,此时环境温度为  $(28 \pm 2)^\circ\text{C}$ ;开启冷却水箱及热水箱,控制热水箱温度为  $100^\circ\text{C}$ ,冷却水箱温度为  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。开启电磁阀 a1、a3、a6、a7、a10、a12、a13、a14、a15、a16;循环水泵 1、2;真空隔膜阀 2、3 和节流阀;关闭电磁阀 a2、a4、a5、a8、a9、a11;真空隔膜阀 1、4;使吸附床 1 处

于加热脱附、吸附床 2 处于冷却吸附状态;循环时间设定为 1 800 s。2) 开启电磁阀 a2、a4、a5、a8、a9、a11、a13、a14、a15、a16;循环水泵 1、2;真空隔膜阀 1、4 和节流阀;关闭电磁阀 a1、a3、a4、a6、a7、a10、a12;真空隔膜阀 2、3;使吸附床 1 处于冷却吸附状态、吸附床 2 处于加热脱附状态;循环时间设定为 1 800 s。3) 循环过程中,每间隔 1 min 分别采集吸附床、蒸发器、冷凝器、制冷室温度。其中,温度探头采用 PT-100KE 型热电偶。

## 2 实验结果与讨论

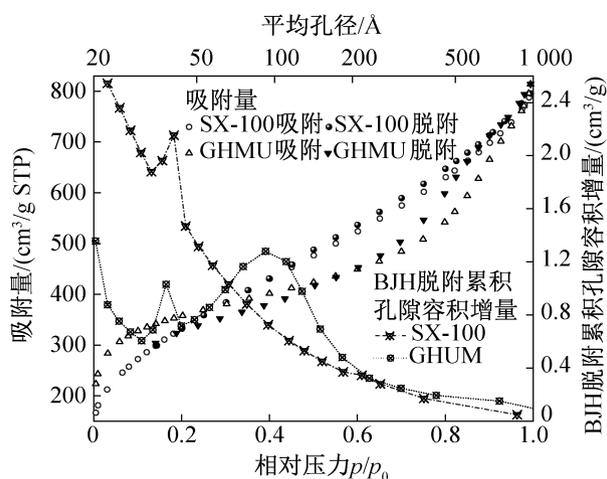
### 2.1 新型炭孔结构分布特性表征

图 4 所示为通过改进工艺制备的新型活性炭 GHUM 和 SX-100 的  $\text{N}_2$  吸附/脱附等温线及孔结构分布特性曲线。

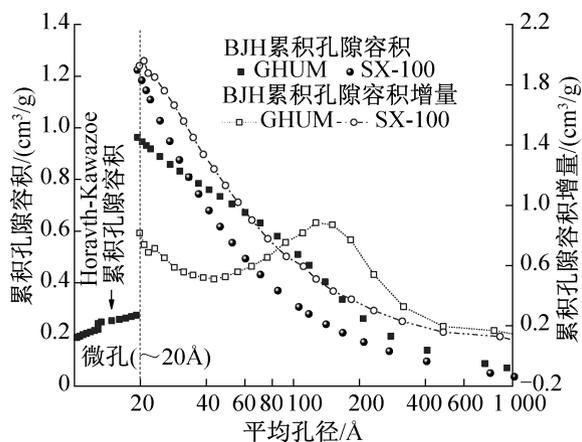
由图 4(a) 可知,新型炭 GHUM 和 SX-100 均呈现带有回滞曲线的 IV 型  $\text{N}_2$  吸附/脱附等温线, $\text{N}_2$  吸附量分别可达  $814、795 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ ;基于 BET 模型计算的比表面积分别达到  $1 243、1 238 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由图 4(b) 可知, GHUM 和 SX-100 的总孔容积分别可达  $1.177 4、1.183 2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。从上述指标的对比分析可知, SX-100 制备工艺中增加的深度活化过程促进了总孔容积的提升,但伴随着微量的  $\text{N}_2$  吸附量和比表面积的降低。这主要是由深度活化阶段造成的高表面烧蚀作用,在促进孔道形成及扩张过程中,同时造成了更高的表面烧蚀率引起比表面积的降低。

活性炭孔结构特性参数如表 2 所示。进一步分析两种新型炭的孔结构分布特性可知,新型炭 GHUM 比 SX-100 具有更好的微孔结构发育;其中,对于 GHUM 型炭基于  $t$ -Plot 和 Horvath-Kawazoe 方法计算的 GHUM 微孔容积分别为  $0.261 6、0.295 5 \text{ cm}^3/\text{g}$  (图 4(b) 微孔部分)。图 4(a) 中 GHUM 的吸附等温线在相对压力小于 0.3 的范围内表现出更好的吸附量增加趋势,亦证实了其微孔结构的发育程度高于 SX-100。SX-100 的微孔结构则在深度活化的扩孔作用下转化成更高容积的中孔结构,基于 BJH 模型计算吸附及脱附孔容积分别达到  $1.223 8、1.356 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,均高于 GHUM 对应的数值 ( $0.963 3、1.107 0 \text{ cm}^3/\text{g}$ )。

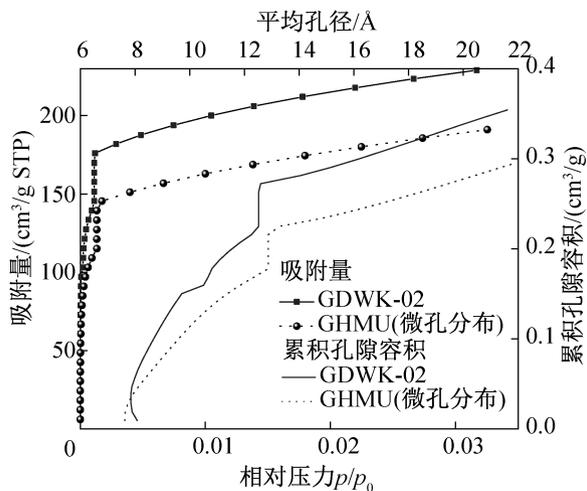
图 4(a) 所示的脱附  $dV/d\log(D)$  曲线则进一步表明, SX-100 在  $35 \sim 50 \text{ \AA}$  范围出现波峰; GHUM 则在更宽的范围内出现峰值,主要分布于  $30 \sim 50 \text{ \AA}$  和  $50 \sim 200 \text{ \AA}$ 。图 4(b) 所示的吸附  $dV/d\log(D)$  曲线亦证实, GHUM 在  $60 \sim 300 \text{ \AA}$  范围的孔隙容积增加幅度更为显著,这与其孔容累积曲线的变化趋势相同;



(a) 等温线及BJH脱附孔隙容积曲线



(b) 孔结构分布特性 $dV/d\log(D)$ 曲线



(c) GHMU及GDWK-02微孔结构分布曲线

图 4  $N_2$  吸附/脱附等温线及孔结构分布特性

Fig.4  $N_2$  adsorption/desorption isotherm and pore structure distributions

SX-100 则在 30 Å 出现峰值。

通过上述分析可知, GHMU 和 SX-100 在中孔结构分布层面的显著性区别在于, GHMU 的中孔结构主要由 30~300 Å 范围内的孔结构贡献, 而 SX-100

的中孔容积则主要由小于 50 Å 的孔结构所贡献。结合两者中孔容积的差异可知, SX-100 制备过程中增加深度活化过程, 促进了催化活化过程中形成的丰富的微孔结构的扩孔过程, 这部分微孔结构在深度活化的表面烧蚀作用下, 促进了微孔孔壁塌陷、合并, 并由微孔结构转化至孔径分布范围较窄的介孔结构。

表 2 活性炭孔结构特性参数

Tab.2 Characteristic parameters of pore structure of activated carbons

表面特性	炭样		
	GHMU	SX-100	GD-WK02
吸附量( $N_2$ )/( $cm^3/g$ STP)	814	795	212
BET 比表面积/( $m^2/g$ )	1 243	1 238	965
总孔容积/( $cm^3/g$ )	1.177 4	1.183 2	
$t$ -Plot 微孔容积/( $cm^3/g$ )	0.261 6		
$V$ -BJH $_{Ads}^*$ /( $cm^3/g$ )	0.963 3	1.223 8	
$V$ -BJH $_{Des}^{\#}$ /( $cm^3/g$ )	1.107 0	1.356 3	
平均孔径/Å	37.904	38.230	
Horvath-Kawazoe 微孔容积/( $cm^3/g$ )	0.295 5		0.354 2
(Saito-Foley) $^{\&}$ 微孔孔径/Å	11.272		10.803

注: \* BJH 吸附累积孔隙容积孔径范围: 17.000~3 000.000 Å; # BJH 脱附累积孔隙容积孔径范围: 17.000~3 000.000 Å; & 最大孔隙容积的相对压力为: 0.032 545 831; 吸附量相对压力为: 0.031 70。

由上述分析可知, SX-100 呈现出典型的中孔活性炭特性。由表 2 和图 4(c) 可知, 商品微孔炭 GD-WK-02 具有狭窄的微孔结构分布, 微孔平均半径仅为 10.803 Å, 其微孔容积达到 0.354 2  $cm^3/g$ 。与 GDWK-02 相比, GHMU 在保持了较高水平的微孔容积(0.295 5  $cm^3/g$ )的同时, 通过工艺调控实现了对中孔结构发育程度的促进。GHMU 良好的微孔和中孔同步发育归因于 KOH 催化炭化过程中形成了更加丰富的初始微孔结构基础, 而  $H_3PO_4$  强化活化则进一步促进了丰富微孔结构的扩孔过程。

上述结果表明, 本文提出的改进工艺可以促进孔结构发育程度, 同时定向控制中孔型活性炭和中微孔同步发达的活性炭材料, 为吸附式制冷等领域提供了更为丰富的吸附剂。

## 2.2 新型活性炭-甲醇工质对的吸附/脱附特性分析

### 2.2.1 活性炭-甲醇工质对的吸附/脱附速率

吸附式制冷工质对的吸附/脱附速率是影响吸附

式制冷能效的重要因素<sup>[15]</sup>。采用 1.2.1 节所述吸附/脱附量测试方法,对制备的新型炭对甲醇的吸附/脱附速率及吸附等温线进行了实验研究。图 5 所示为不同类型活性炭-甲醇工质对的吸附/脱附量随时间的变化特性及拟合曲线,拟合参数如表 3 所示。

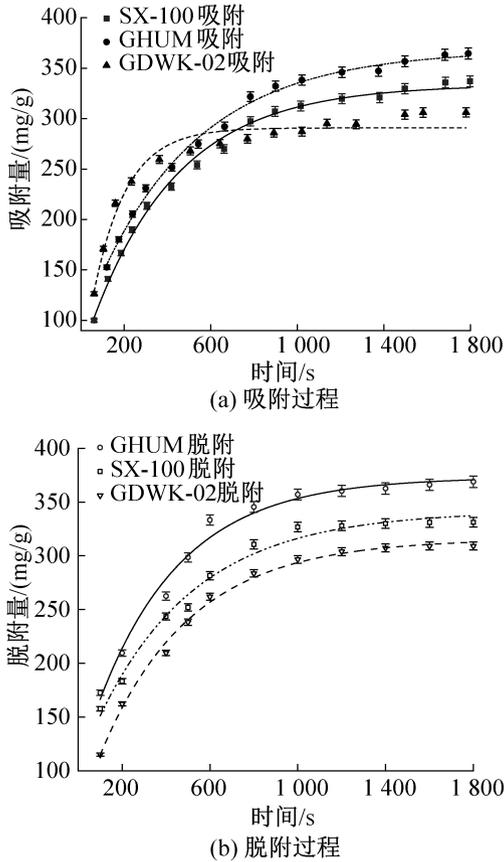


图 5 吸附/脱附量拟合曲线

Fig.5 Fitting curves of adsorption/desorption

结合图 5(a)和表 3 可知,Sokoda A-Suzuki M 方程(式 1)对 3 种活性炭与甲醇组成的工质对的吸附过程的拟合度均大于 0.98。微孔型活性炭 GDWK-02 在 0~500 s 范围内对甲醇气体的吸附量增加幅度高于 GHUM 和 SX-100,但在 600~1 800 s 范围内基本趋于稳定;基于 Sokoda A-Suzuki M 方程计算的吸附

量为  $(290.83 \pm 3.74)$  mg/g。与 GDWK-02 不同,GHUM 和 SX-100 对甲醇气体的吸附量在 600~1 800 s 范围内持续增加,GHUM 的吸附量  $((368.04 \pm 4.64)$  mg/g)总体优于 SX-100  $((333.5 \pm 4.38)$  mg/g)。

基于 Sokoda A-Suzuki M 方程拟合的吸附速率常数顺序为:GDWK-02  $((65.8 \pm 7.14) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) > \text{SX-100} ((24.9 \pm 1.32) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) > \text{GHUM} ((21.2 \pm 1.27) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$ 。上述结果表明,发达的微孔结构容积促进了活性炭在吸附时间小于 500 s 范围内对甲醇气体的毛细凝聚吸附作用;但随着吸附时间的增加,微孔孔道的凝聚吸附作用逐渐减弱,介孔结构的孔道吸附作用成为促进甲醇气体吸附的主要区域。因此,具有丰富微孔的 GDWK-02 在吸附初期的吸附量最高,微孔相对发达的 GHUM 次之。总体上,具有丰富的微孔和介孔结构的 GHUM 对甲醇气体的吸附过程受孔道扩散的限制更小。

与吸附过程不同的是,微孔型炭 GDWK-02 在设定时间内(1 800 s)的脱附量低于 GHUM 和 SX-100。达到 1 800 s 时,基于 Sokoda A-Suzuki M 方程计算脱附量顺序为:GHUM  $((375.92 \pm 7.38)$  mg/g) > SX-100  $((344.49 \pm 7.33)$  mg/g) > GDWK-02  $((316.43 \pm 4.22)$  mg/g);SX-100 的脱附速率常数最小  $((20.8 \pm 2.19) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$  GHUM 次之  $((24.1 \pm 2.57) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$ 。

上述结果表明,与 GHUM 相比,尽管 GDWK-02 狭窄的微孔结构分布所产生的毛细凝聚作用促进了在 600 s 以内对甲醇气体的吸附速度,但同时抑制了甲醇气体的脱附过程。典型中孔炭 SX-100 的脱附过程则并未受到毛细凝聚作用的影响,但 GHUM 同步发达的微孔和中孔结构发育,在提高吸附速度的同时,降低了甲醇气体在孔道内的扩散限制,表现出更高的吸附/脱附量。

### 2.2.2 甲醇气体在炭表面的扩散系数拟合

通过 2.2.1 的分析可知,孔结构分布对吸附速率的影响显著,而在以往的大量研究中,对于表征甲醇气体在活性炭表面的扩散系数的参数多直接采用 E.

表 3 吸附式制冷工质对的吸附/脱附速率常数

Tab.3 Adsorption/desorption rate constants of adsorption refrigerant working pairs

炭样编号	$Q(t) = Q^* - (Q^* - Q_{mi})e^{-kt}$					
	Sokoda-Suzuki (吸附)			Sokoda-Suzuki (脱附)		
	$R^2$	$Q^*/(\text{mg/g})$	$k \times 10^{-4}/\text{s}^{-1}$	$R^2$	$Q^*/(\text{mg/g})$	$k \times 10^{-4}/\text{s}^{-1}$
GHUM	0.996 4	368.04±4.64	21.2±1.27	0.990 7	375.92±7.38	24.1±2.57
SX-100	0.996 5	333.50±4.38	24.9±1.32	0.991 6	344.49±7.33	20.8±2.19
GDWK-02	0.985 9	290.83±3.74	65.8±7.14	0.997 4	316.43±4.22	24.0±1.43

F. Passos 等<sup>[16]</sup>提出的参考值( $15D_{so}/R_p^2 = 7.35 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_a/R = 978 \text{ K}$ )。但在本研究中发现,不同类型活性炭的上述参数差异较大,进一步明确了不同吸附温度条件下甲醇气体在炭表面的扩散程度<sup>[17-18]</sup>;通过在不同吸附温度下的吸附速率常数  $k$  的求解,基于方程(5)计算参数  $15D_{so}/R_p^2$  和  $E_a/R$ ;温度与吸附速率常数  $k$  拟合曲线和表面扩散系数拟合参数分别如图 6 和表 4 所示。

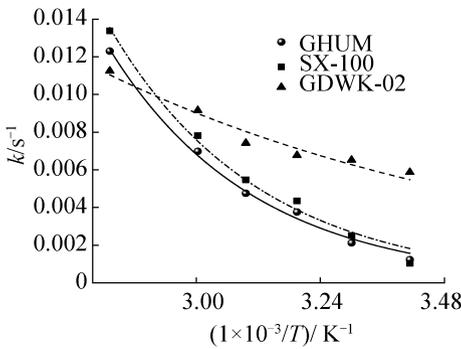


图 6 温度与吸附速率常数  $k$  拟合曲线

Fig.6 Fitting curves of temperature and adsorption rate constant  $k$

表 4 表面扩散系数拟合参数

Tab.4 Surface diffusion coefficient fitting parameters

炭样编号	$k = \frac{15D_{so}}{R_p^2} e^{-\frac{E_a}{RT}}$		
	$R^2$	$(15D_{so}/R_p^2)/\text{s}^{-1}$	$(E_a/R)/\text{K}$
GHUM	0.995 6	$299.32 \pm 123.16$	$3\ 562.58 \pm 10.55$
SX-100	0.989 7	$242.18 \pm 149.33$	$3\ 456.40 \pm 210.32$
GDWK-02	0.961 1	$0.338\ 7 \pm 0.125$	$1\ 208.56 \pm 120.67$

结合图 6 和表 4 可知,吸附温度对吸附速率常数

$k$  的影响较为显著,这与活性炭表面物化吸附的基本规律一致。方程(5)对 3 种活性炭-甲醇工质对的拟合度均大于 0.95;其中,基于拟合曲线获得计算参数  $15D_{so}/R_p^2$  的顺序为:GHUM( $(299.32 \pm 123.16) \text{ s}^{-1}$ ) > SX-100( $(242.18 \pm 149.33) \text{ s}^{-1}$ ) > GDWK-02( $(0.338\ 7 \pm 0.125) \text{ s}^{-1}$ )。对应的表面扩散活化能  $E_a/R$  计算结果表明,中孔结构发达的 GHUM( $(3\ 562.58 \pm 10.55) \text{ K}$ ) 和 SX-100( $(3\ 456.40 \pm 210.32) \text{ K}$ ) 的表面扩散活化能接近,均显著高于 GDWK-02( $(1\ 208.56 \pm 120.67) \text{ K}$ )。

上述结果表明,3 种活性炭对应的  $15D_{so}/R_p^2$  及  $E_a/R$  显著不同。甲醇在中孔发达的 GHUM 和 SX-100 上的表面扩散显著,表明中孔分布在表面扩散中发挥重要优势。因此分析活性炭对甲醇吸附速率时,不仅需要从宏观上分析吸附速率常数  $k$  的变化,更需要从微观上分析甲醇在活性炭上的表面扩散系数常数的变化。同时得出  $15D_{so}/R_p^2$  及  $E_a/R$  计算结果与已有文献报道的参考值之间存在明显差异,因此,对于具体类型的活性炭应当通过实测计算的方式分析表面扩散系数常数  $15D_{so}/R_p^2$  的,以减小计算误差。

### 2.2.3 新型活性炭-甲醇工质对吸附等温线拟合

在对活性炭对甲醇吸附/脱附速率分析的同时,基于 Langmuir 方程(式 3)和 D-A 方程(式 4)分别拟合活性炭-甲醇的吸附等温线<sup>[16]</sup>,拟合数据如表 5 所示。Langmuir 方程对 3 种活性炭工质对拟合度  $R^2$  均大于 0.99;平衡吸附量 GHUM( $(678.72 \pm 27.87) \text{ mg/g}$ ) > SX-100( $(530.59 \pm 20.55) \text{ mg/g}$ ) > GDWK-02( $(412.72 \pm 4.922) \text{ mg/g}$ )。D-A 方程对 3 种活性炭工质对拟合度  $R^2$  均大于 0.98;平衡吸附量 GHUM( $(520.13 \pm 31.17) \text{ mg/g}$ ) > SX-100( $(462.85 \pm 19.26) \text{ mg/g}$ ) > GDWK-02( $(364.78 \pm 8.69) \text{ mg/g}$ )。

表 5 工质对等温线拟合

Tab.5 Fitting of working pairs adsorption isotherms

工质对	Langmuir		D-A	
	$R^2$	$Q_L^*/(\text{mg/g})$	$R^2$	$Q_{D-A}^*/(\text{mg/g})$
GHUM-甲醇	0.996 0	$678.72 \pm 27.87$	0.987 4	$520.13 \pm 31.17$
SX-100-甲醇	0.997 5	$530.59 \pm 20.55$	0.990 2	$462.85 \pm 19.26$
GDWK-02-甲醇	0.991 5	$412.72 \pm 4.922$	0.992 3	$364.78 \pm 8.69$

上述结果结合吸附动力学分析表明:孔结构分布对活性炭-甲醇工质对的平衡吸附量影响显著。微孔结构的毛细凝聚作用在促进初期吸附量增加的同时,其狭窄的孔结构分布限制了制冷剂在孔道内的扩散

过程,造成微孔炭 GDWK-02 的平衡吸附量并不理想;孔结构原位调控过程中引起的中孔结构容积的增加(GHUM 和 SX-100)与平衡吸附量正相关,孔道扩散过程对平衡吸附量的影响程度降低;而 GUHM 所

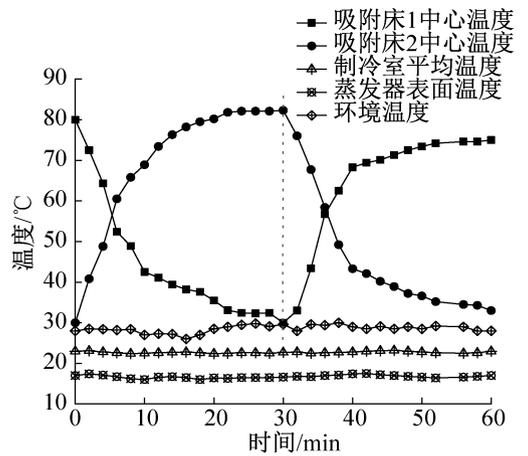
具有的同步发达的中孔及微孔结构容积,结合了微孔毛细凝聚作用的同时提高了孔道扩散速度,促进了平衡吸附量的进一步增加。

### 2.3 新型活性炭-甲醇吸附床制冷特性分析

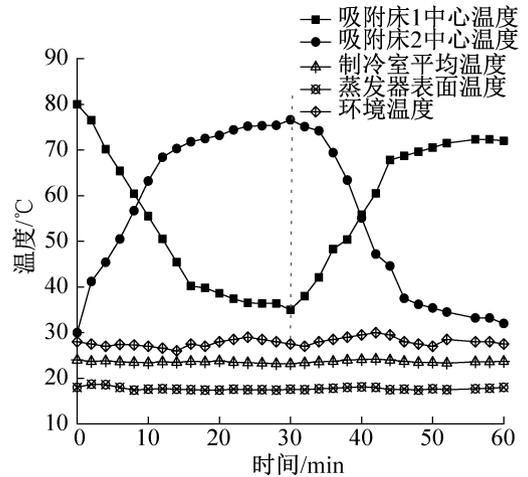
通过图 3 所示实验装置,对 GHUM-甲醇和 SX-100-甲醇工质对的吸附制冷特性进行了对比分析<sup>[19-22]</sup>。图 7 所示为系统稳定运行过程中吸附床中心温度、制冷室的平均温度及蒸发器表面温度的变化曲线。

由图 7(a)可知,当 GHUM-甲醇吸附式制冷系统稳定运行一周期 60 min 时,吸附床 1 在前 30 min 内处于冷却吸附状态,此时吸附床 1 中心温度由 80 °C 降至 30 °C,吸附完成;吸附床 2 处于加热脱附状态,此时吸附床 2 中心温度由 30 °C 升至 82.3 °C,脱附完成。可以看出,两床在前 15 min 内温度上升和下降幅度较大,20~30 min 内两床温度趋于稳定,且维持高温和低温的时间较长。上述结果表明,吸附制冷床与冷热流体之间换热效果及吸附剂的传热性能较好。在上述工况下,制冷室平均温度及蒸发器表面温度分别维持在(23±1) °C 和(17±1) °C。表明该系统可以满足夏季制冷送风空调系统对于维持室内恒温的要求<sup>[23]</sup>。

由图 7(b)可知,SX-100-甲醇吸附式制冷系统运行与 GHUM-甲醇吸附式制冷系统运行过程类似。吸附床 1 在冷却吸附状态时中心温度由 80 °C 降至 35 °C,吸附床 2 在加热解吸状态时中心温度由 30 °C 升至 76.6 °C。两过程温差及升温 and 降温的幅度较 GHUM-甲醇吸附床均有所减小。表明 SX-100-甲醇吸附床与冷热流体之间的换热能力低于 GHUM-甲醇吸附床。制冷室平均温度和蒸发器表面温度维持在(24±1.5) °C 和(18±1.5) °C,表明 SX-100-甲醇吸附式制冷系统亦可满足夏季制冷送风空调系统对于维



(a) GHUM-甲醇运行温度特性曲线



(b) SX-100-甲醇运行温度特性曲线

图 7 温度特性曲线

Fig.7 Characteristic curve of temperature

持室内恒温的要求。

在不同工况下,采用式(6)分别计算出 GHUM-甲醇工质对和 SX-100-甲醇工质对的制冷量及制冷系数,计算结果如表 6 所示。结果显示,在同一脱附温度及制冷时间下,GHUM-甲醇工质对的制冷量和制

表 6 吸附工质对的制冷性能

Tab.6 Refrigeration performance of adsorption working pairs

脱附温度 t/°C	制冷时间 t <sub>ad</sub> /h	GHUM-甲醇			SX-100-甲醇		
		单位脱附量 Q/(mg/g)	制冷量 Q <sub>ref</sub> /(kJ/kg)	制冷功率 N <sub>ref</sub> /(kJ/(kg·h))	单位脱附量 Q/(mg/g)	制冷量 Q <sub>ref</sub> /(kJ/kg)	制冷功率 N <sub>ref</sub> /(kJ/(kg·h))
100	0.8	396	286.12	357.65	358	258.67	323.33
90	0.9	411	296.96	329.96	321	231.93	257.70
85	0.9	337	243.49	270.55	308	222.54	247.27
80	1.0	372	268.78	268.78	352	254.33	254.33
70	1.0	353	255.05	255.05	342	247.11	247.11

注:环境温度为(28±2) °C。

冷功率均优于 SX-100-甲醇工质对。在脱附温度为 100 ℃, 制冷时间为 0.8 h 时, GHUM-甲醇工质对的制冷量及制冷功率分别为 286.12 kJ/kg 和 357.65 kJ/(kg·h); SX-100-甲醇工质对的制冷量及制冷功率分别为 258.67 kJ/kg 和 323.33 kJ/(kg·h)。因此, 在本实验研究条件下, GHUM-甲醇工质对表现出更明显的制冷能效。

### 3 结论

1) 在原位调控改进工艺路线的条件下制备了具有微孔和中孔结构分布的 GHUM 和 SX-100 型活性炭; 吸附/脱附量实验结果表明: GHUM 的吸附量为  $(368.04 \pm 4.64)$  mg/g、脱附量为  $(375.92 \pm 7.38)$  mg/g、表面扩散系数  $15D_{so}/R_p^2$  为  $299.32 \pm 123.16$ 。结果表明, GHUM 型活性炭具有很好的凝聚和扩散作用, 对甲醇的吸附/脱附中具有较大吸附量和较快的吸附速率。

2) 通过吸附式制冷系统实验装置测试了 GHUM-甲醇和 SX-100-甲醇工质对系统在稳定运行 60 min 内的制冷性能。GHUM-甲醇吸附床在前 30 min 内中心传热温差可达 50 ℃, 温度曲线显示换热速率较快, 维持高温时间较长, 制冷室平均温度稳定在  $(23 \pm 1)$  ℃, 表明 GHUM-甲醇吸附床具有较好的传热能力, 且系统可满足室内夏季舒适性空气调节的需求。

3) 在脱附温度为 100 ℃, 制冷时间为 0.8 h 时, GHUM-甲醇达到最大制冷量 (286.12 kJ/kg) 和制冷功率 (357.65 kJ/(kg·h)) 高于 SX-100-甲醇达到的最大制冷量 (258.67 kJ/kg) 和制冷功率 (323.33 kJ/(kg·h)), 制冷效果更好。因此, GHUM 型活性炭的制备可为后续吸附式制冷技术中活性炭吸附剂的选择提供参考。

本文受黑龙江省普通本科高等学校青年创新人才培养计划项目 (UNPYSCT-2018131) 资助。(The project was supported by the Young Innovative Talents Training Program of Heilongjiang Regular Undergraduate Institutions of Higher Learning (No. UNPYSCT-2018131).)

#### 参考文献

[1] 王南南, 刘再冲, 邓立生, 等. 低温驱动沸石-水吸附式制冷机的性能研究[J]. 制冷学报, 2016, 37(1): 65-69. (WANG Nannan, LIU Zaichong, DENG Lisheng, et al. Study on performance of low temperature driven zeolite-water adsorption refrigerator[J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(1): 65-69.)

[2] 刘岩. 基于硅胶基吸附剂的吸附式制冷/净水系统实验

研究[D]. 山东: 山东大学, 2019. (LIU Yan. Experimental study on adsorption refrigeration/water purification system based on silica gel adsorbent[D]. Shandong: Shandong University, 2019.)

[3] 朱斌祥, 孙李, 喻志强, 等. 太阳能驱动吸收式与吸附式制冷技术的比较分析研究[J]. 流体机械, 2016, 44(1): 81-86. (ZHU Binxiang, SUN Li, YU Zhiqiang, et al. Comparative analysis and research on solar driven absorption and adsorption refrigeration technology[J]. Fluid Machinery, 2016, 44(1): 81-86.)

[4] 金哲权. 吸附/脱附过程中混合吸附剂传热传质性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012. (JIN Zhequan. Study on heat and mass transfer performance of mixed adsorbents in adsorption/desorption process[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.)

[5] 彭佳杰, 葛天舒, 潘权稳, 等. 基于数据中心余热回收的硅胶-水吸附式制冷系统的实验研究[J]. 制冷学报, 2019, 40(4): 59-65. (PENG Jiajie, GE Tianshu, PAN Quanwen, et al. Experimental study of silica gel-water adsorption refrigeration system based on data center waste heat recovery[J]. Journal of Refrigeration, 2019, 40(4): 59-65.)

[6] 江龙, 路会同, 王如竹, 等. 两级吸附式制冷工质对性能实验研究[J]. 制冷学报, 2017, 38(6): 7-11. (JIANG Long, LU Huitong, WANG Ruzhu, et al. Experimental study on performance of two-stage adsorption refrigerant[J]. Journal of Refrigeration, 2017, 38(6): 7-11.)

[7] 陈砺, 余舜辉, 谭盈科. 氨吸附制冷特性的实验研究[J]. 制冷学报, 2000(4): 18-22. (CHEN Li, YU Shunhui, TAN Yingke. Experimental study on ammonia adsorption refrigeration characteristics[J]. Journal of Refrigeration, 2000(4): 18-22.)

[8] 徐喆. 低温热源吸附式制冷系统研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019. (XU Zhe. Research on adsorption refrigeration system with low temperature heat source[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.)

[9] 杨增辉. 不同传质模式下太阳能吸附式制冷系统特性研究[D]. 云南: 云南师范大学, 2017. (YANG Zenghui. Simultaneous interpreting of solar adsorption refrigeration systems under different mass transfer modes[D]. Yunnan: Yunnan Normal University, 2017.)

[10] 公绪金, 董玉奇, 李伟光. 原位载铁中孔活性炭吸附 As 和天然有机物效能[J]. 中国环境科学, 2019, 39(9): 3857-3865. (GONG Xunjin, DONG Yuqi, LI Weiguang. Adsorption of As and natural organic matter by in situ iron-loaded mesoporous activated carbon[J]. Chinese Environmental Science, 2019, 39(9): 3857-3865.)

[11] 吴琦, 马列军, 万意, 等. 改性活性炭-异丁烷吸附制冷性能研究[J]. 制冷技术, 2015, 35(2): 34-38. (WU

- Qi, MA Liejun, WAN Yi, et al. Study on adsorption refrigeration performance of modified activated carbon-isobutane[J]. Refrigeration Technology, 2015, 35(2):34-38.)
- [12] 全耀天, 赵明, 伏世民. 吸附式制冷中对规整复合吸附剂的性能测试[J]. 制冷, 2018, 37(3):19-24. (TONG Yaotian, ZHAO Ming, FU Shimin. Performance test of structured composite adsorbent in adsorption refrigeration[J]. Refrigeration, 2018, 37(3):19-24.)
- [13] PALODK A V, ANUPAM K, ROY Z, et al. High pressure adsorption isotherms of nitrogen onto granular activated carbon for a single bed pressure swing adsorption refrigeration system[J]. Heat and Mass Transfer, 2017, 53(10):3155-3166.
- [14] AMMAR M A H, BENHAOUA B, BOURAS F. Thermodynamic analysis and performance of an adsorption refrigeration system driven by solar collector[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 112(2):1289-1296.
- [15] 赵彦杰, 王如竹, 王丽伟. 吸附制冷系统中固化吸附剂性能的实验研究[J]. 制冷学报, 2016, 37(6):79-84. (ZHAO Yanjie, WANG Ruzhu, WANG Liwei. Experimental study on the performance of solidified adsorbent in adsorption refrigeration system[J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(6):79-84.)
- [16] PASSOS E F, ESCOBEDO J F. Simulation of an adsorptive solar cooling system[J]. Journal of Solar Energy, 1989, 42(2):103-111.
- [17] 李本强, 张吉礼, 马最良. 活性炭-甲醇工质对吸附制冷相关性能研究[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2007, 23(1):71-74. (LI Benqiang, ZHANG Jili, MA Zuiliang. Study on the performance of activated carbon-methanol working pair on adsorption refrigeration[J]. Journal of Harbin Commercial University (Natural Science Edition), 2007, 23(1):71-74.)
- [18] 才爽, 刘泽勤, 赵文元, 等. 解吸温度对吸附式制冷系统性能影响的实验研究[J]. 低温与超导, 2017, 45(8):64-67. (CAI Shuang, LIU Zeqin, ZHAO Wenyuan, et al. Experimental study on the effect of desorption temperature on the performance of adsorption refrigeration system [J]. Cryogenics & Superconductivity, 2017, 45(8):64-67.)
- [19] LU Zishen, WANG Ruzhu, XIA Zaizhong. Experimental analysis of an adsorption air conditioning with micro-porous silica gel-water[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 50(1):1015-1020.
- [20] LIU Yanling, YU Kezhi, WANG Ruzhu, et al. Design and performance test of the silica-gel and water adsorption system[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2012, 33(6):968-974.
- [21] 林勇军, 何兆红, 黄宏宇, 等. 新型吸附式制冷系统吸附床的研究进展[J]. 新能源进展, 2018, 6(5):432-438. (LIN Yongjun, HE Zhaohong, HUANG Hongyu, et al. Research progress of new adsorption refrigeration system adsorption bed[J]. New Energy Progress, 2018, 6(5):432-438.)
- [22] 宋分平, 江龙, 王丽伟, 等. 氯化钙/膨胀硫化石墨复合吸附剂非平衡吸附性能[J]. 制冷学报, 2013, 34(6):12-16,47. (SONG Fenping, JIANG Long, WANG Liwei, et al. Non-equilibrium adsorption performance of calcium chloride/expanded graphite sulfide composite adsorbent [J]. Journal of Refrigeration, 2013, 34(6):12-16,47.)
- [23] 陈传涓, 王如竹, 夏再忠. 太阳能吸附式空调研发进展与展望[J]. 制冷学报, 2008, 29(4):1-7. (CHEN Chuanjuan, WANG Ruzhu, XIA Zaizhong. Development and prospect of solar adsorption air conditioning[J]. Journal of Refrigeration, 2008, 29(4):1-7.)

#### 通信作者简介

公绪金,男,博士,讲师,哈尔滨商业大学大学能源与建筑工程学院,0451-84865266, E-mail:kimkung@126.com。研究方向:吸附式制冷,炭基多功能材料产业化。

#### About the corresponding author

Gong Xujin, male, Ph. D., lecturer, School of Energy and Civil Engineering, Harbin University of Commerce, + 86 451-84865266, E-mail:kimkung@126.com. Research fields: adsorption refrigeration, industrialization of carbon-based multifunctional materials.