文章编号:0253-4339(2013) 06-0012-06
doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2013.06.012

氯化钙/膨胀硫化石墨复合吸附剂非平衡吸附性能

宋分平　江 龙　王丽伟　王如竹　高 鹏

(上海交通大学制冷与低温工程研究所　上海　200240)

摘　要　研究中采用膨胀硫化石墨作为基质,研制了一种新型氯化钙复合吸附剂,研究中测试了氯化钙复合吸附剂的非平衡吸附性能。研究表明:当冷凝温度由 25℃变化到 35℃,蒸发温度由 -10℃变化到 15℃时,密度为 400kg/m^3、质量分数为 80% 的氯化钙复合吸附剂样品的吸附量变化范围是 0.4015kg/kg ~ 0.4585kg/kg,与采用膨胀石墨为基质的复合吸附剂相比,吸附量变化不大。实验中氯化钙/膨胀硫化石墨的吸附/解吸时间约为 3300s,与采用普通膨胀石墨相比,循环时间缩短了 33%。在冷凝温度为 30℃条件下,密度为 400kg/m^3、质量分数为 80% 氯化钙复合吸附剂最大 SCP(单位质量吸附剂制冷功率)为 65.75 W/kg,与采用普通膨胀石墨相比,SCP 提高了 48%。

关键词　吸附式制冷;复合吸附剂;吸附量;SCP

中图分类号:TB64; TB61　　**文献标识码**:A

Non-equilibrium Adsorption Performance of Consolidated Composite $CaCl_2$/ENG-TSA Adsorbent

Song Fenping　Jiang Long　Wang Liwei　Wang Ruzhu　Gao Peng

(Institute of Refrigeration and Cryogenics Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China)

Abstract　A new type of consolidated composite adsorbent for $CaCl_2$ is developed by the matrix of ENG-TSA (Expanded natural graphite treated by the sulphuric acid). Adsorption performance of consolidated composite $CaCl_2$ was tested, and the results showed that for the sample with the density of 400kg/m^3 and salt mass ratio of 80%, adsorption quantity ranges from 0.4015kg/kg to 0.4585kg/kg while the cooling temperature ranges from 25 to 35℃ and evaporating temperature ranges from -10 to 15℃, respectively. The cycle adsorption quantity of consolidated $CaCl_2$ with ENG-TSA as matrix is similar with that of consolidated $CaCl_2$ with ENG as matrix, whereas the addition of ENG-TSA can greatly reduce cycle time as well as improve the specific cooling performance per kilogram adsorbent (SCP). The cycle time for the composite adsorbent of $CaCl_2$/ENG-TSA is around 3300 seconds, which is 33% reduced if compared with that for the adsorbent of $CaCl_2$/ENG. When the condensing temperature is 30℃, the maximum SCP for the adsorbent of $CaCl_2$/ENG-TSA is 65.75W/kg which is increased by 48% if compared with the adsorbent of $CaCl_2$/ENG.

Keywords　adsorption; consolidated composite adsorbent; adsorption quantity; specific cooling power

吸附式制冷作为一种可以利用低品位热能驱动的绿色环保型技术越来越受到研究者的重视,吸附循环中的吸附/解吸速率以及吸附制冷量在很大程度上都取决于吸附床的传热传质性能[1]。为了提高复合吸附剂的导热率,研究者在这方面做了很多的工作,近年来,人们对石墨的研究较多,Andrew 等[2-3]将石墨用于相变材料的传热传质强化;Mauran 等[4]首次进行了以膨胀石墨为添加剂制备氯化钙新型混合吸附剂的相关研究;王丽伟等[5-6]研究了将活性炭和膨胀石墨相混合,使混合物具有较好的导热率和渗透率,相对于纯的吸附剂,该复合吸附剂的导热率提高了 7 ~ 50 倍;Tamainot-Telto 和 Critoph [7]采用块状活性炭使导热率提高到 0.44W/(m·K);王凯等[8]研究出采用氯化钙与膨胀石墨相混合的新型复合吸附剂,使氯化钙导热率提高了 36 倍;江龙等[9]测试了八种不同氯化物与膨胀石墨混合后的导热率和渗透率,并且分析了复合吸附剂的不同特点;目前国内外所得到的复合吸附剂的最高导热系

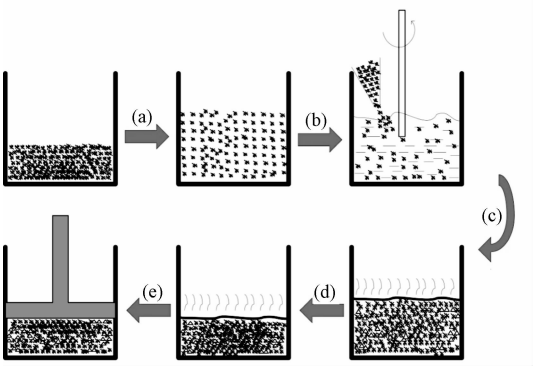
基金项目:国家百篇优秀博士论文 (200947) 和教育部新世纪优秀人才计划(NCET-11-0333)资助项目。(The project was supported by National 100 Outstanding Phd Thesis Foundation in China (No. 200947) and Program for New Century Excellent Talents in University by the Ministry of Education (No. NCET-11-0333).)

收稿日期:2013 年 1 月 22 日

数是我们[10]将活性炭与膨胀硫化石墨相混合,所得到的复合吸附剂的导热系数。其最大的导热率达到了 34.2W/(m·K),同时该吸附剂的渗透率在 1.24×10^{-14} 到 $7.81\times10^{-10}m^2$ 范围内,完全可以满足复合吸附剂用于制冷传质的需求。同时,为提高复合吸附剂的非平衡吸附性能,研究者做了大量的工作,K. Sumath 等[11]研制的活性炭-甲醇制冰机的平板集热面积为 0.92,日产冰量为 0.4 ~ 0.5kg,系统的 COP 为 0.1 ~ 0.12;L. L. Vasiliev 等[12]以活性炭纤维-氨为工质对研究表明,制冷温度为 -5℃时,系统的制冷功率为 300W;Z. Z. Xia 等[13]研制硅胶-水吸附式制冷机,实验结果表明,热源温度,冷却温度以及冷水出水温度分别为 82.5℃,30.4℃以及 11.9℃时,系统的 COP 为 0.338。在这个研究的基础上,本文中我们对这种新型吸附剂的非平衡吸附与解吸性能进行了研究。

1 氯化钙/膨胀硫化石墨吸附剂的制备

实验中膨胀硫化石墨是由法国 Mersen 提供,膨胀硫化石墨制作过程是:首先将膨胀石墨在硫酸溶液中浸泡,从而使硫酸分子插入石墨层中,最后将样品在加热炉中加热使片状石墨脱落,得到膨胀硫化石墨,其密度相比普通膨胀石墨密度大大减小,同时膨胀石墨中的硫酸分子在加热过程脱落[10]。实验中采用高导热率和渗透率的膨胀硫化石墨来提高吸附剂的传热传质性能,同时防止吸附剂在吸附过程中膨胀结块。



(a)烘干膨胀硫化石墨;(b) 烘干氯化钙去结晶水;
(c) 将氯化钙溶于水;(d) 氯化钙溶液与膨胀硫化石墨均匀混合;
(e) 将混合后的吸附剂压制成块状

图 1 氯化钙/膨胀硫化石墨制取过程

Fig. 1 Producing processes of consolidated composite adsorbent of $CaCl_2$/ENG-TSA

图 1 为氯化钙/膨胀硫化石墨吸附剂的制作步骤。首先,将膨胀硫化石墨和氯化钙在 120℃条件下在烘箱中烘干 2 小时,按水和氯化钙质量比为 1∶1比例使氯化钙溶于水,然后使氯化钙溶液与膨胀硫化石墨混合均匀,将混合后的样品在吸附床中固化,最后将固化的复合吸附剂在 150℃条件下在烘箱中烘 4 至 8 小时。

实验中采用氨作为制冷剂,在考虑传热,传质和制冷性能的情况下,复合吸附剂的密度通常要求在 300 ~ 800kg/m^3 范围内[14]。实验中选用的吸附剂密度为 400kg/m^3,复合吸附剂中盐的质量分数分别为 75%,80%,如表 1 所示。

表 1 氯化钙复合吸附剂的主要参数

Tab. 1 Characteristic parameters of adsorbents

样品	1	2	3
添加剂	ENG-TSA	ENG-TSA	ENG
氯化钙质量分数/%	80	75	80
质量/g	192.45/48.23	180.25/60.21	192.45/48.23
密度/(kg/m^3)	400	400	400
氯化钙密度/(kg/m^3)	320	300	320

2 实验测试装置及实验过程

图 2 为实验测试系统,系统主要组成部件有一个吸附床,一个蒸发冷凝器,一个压差液位计,四个恒温箱,铂电阻温度计,阀门和数据采集器等。蒸发冷凝器在不同工作过程中可以分别作为蒸发器和冷凝器,蒸发/冷凝温度由管路中循环流动的乙二醇来控制。

吸附床可以通过高温恒温槽和低温恒温槽中的导热油循环流动来加热和冷却,蒸发温度和冷凝温度通过两低温恒温槽中循环流动的乙二醇来控制,实验中吸附床温度变化范围为 40 ~ 120℃,蒸发温度和冷凝温度的变化范围分别为 -10 ~ 15℃,25 ~ 35℃,温度变化梯度 5℃。测试系统的工作过程如下:

1)吸附床冷却吸附过程:吸附床温度通过低温恒温槽 1 中的导热油循环流动从 120℃降至 40℃,导热油流量控制在 6L/min。蒸发温度由低温恒温槽 2

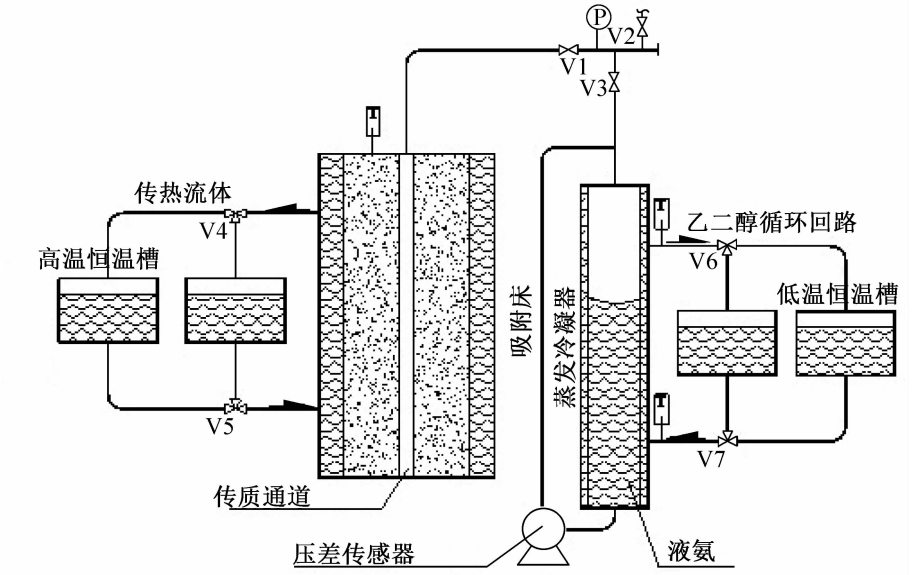


图 2 非平衡吸附性能测试装置

Fig. 2 Non-equilibrium adsorption refrigeration test unit

中的乙二醇循环流动来控制。在冷却开始时,阀门 1 打开,阀门 3 关闭,吸附床内部压力不断下降,当吸附床压力下降至蒸发器温度所对应的饱和压力时,打开蒸发器与吸附床之间的阀门 3,吸附过程开始发生。

2)吸附床加热解吸过程:吸附床温度冷却至 40℃时,关闭吸附床与蒸发器之间的阀门 3。吸附床由高温恒温槽加热,控制高温恒温槽中导热油温度在 130℃,导热油流量为 10L/min。冷凝温度通过低温恒温槽 3 来控制。在加热过程中,吸附床内部压力不断升高,当吸附床内部压力达到冷凝温度所对应的饱和压力时,打开吸附床与冷凝器之间的阀门 3,解吸过程开始发生。

循环吸附量可通过蒸发冷凝器两端液氨和饱和氨蒸汽压差变化量来测量,循环吸附量的计算公式[15]如下:

$$\Delta x = \frac{1}{m_{\text{salt}}} \cdot \Delta\left[\left(1 - \frac{v'(T_e)}{v''(T_e)}\right) \cdot \frac{A_c}{g} \cdot \Delta p + \frac{V}{v''(T_e)}\right] \tag{1}$$

式中:Δx 为循环吸附量,kg/kg;v'、v'' 分别为饱和液氨和饱和氨蒸汽的比体积,m^3/kg;A_c 为蒸发冷凝器中氨传质通道的有效面积,m^2;V 是蒸发冷凝器的体积,m^3;Δp 为蒸发冷凝器两端氨液与氨蒸汽的压差,Pa;m_{salt} 是 $CaCl_2$ 的质量,kg;g 为重力加速度,取 9.8m/s^2。

3 实验结果

表 2 为实验中氯化钙复合吸附剂的吸附性能测试结果,实验结果显示,随着蒸发温度升高和冷凝温度降低,复合吸附剂吸附量升高,复合吸附剂中盐的质量分数对循环吸附量影响不大。在氯化钙质量分数为 80% 的氯化钙/膨胀硫化石墨复合吸附剂中,当蒸发温度为 15℃,冷凝温度为 25℃时,循环最大吸附量可以达到 0.4585kg/kg;蒸发温度为 -10℃时,最小循环吸附量为 0.4015kg/kg,在氯化钙质量分数相同的复合吸附剂中,氯化钙/膨胀硫化石墨复合吸附剂的吸附量略高于氯化钙/膨胀石墨复合吸附剂的吸附量。图 3 为在冷凝温度为 30℃条件下,循环吸附量随着蒸发温度升高的变化。实验结果显示,在复合吸附剂中盐的质量分数相同的情况下,吸附量变化不大;复合吸附剂中盐的质量分数越高,循环吸附量越大。

图 4 为在冷凝温度为 30℃条件下,吸附时间随着蒸发温度升高的变化曲线,与以膨胀硫化石墨作为基质的复合吸附剂相比,以膨胀石墨为基质复合吸附剂的吸附时间更长,复合吸附剂的吸附时间在 2000 ~3100s 之间。实验结果表明,在盐的质量分数不同的条件下,氯化钙复合吸附剂的吸附时间变化不大。与氯化钙/膨胀石墨相比,氯化钙/膨胀硫化石墨复合吸附剂的吸附时间缩短了 33%。

图 5 为在冷凝温度为 30℃条件下,解吸时间随着蒸发温度升高的变化曲线,与以膨胀硫化石墨作为基质的复合吸附剂相比,以膨胀石墨为基质复合吸附剂的解吸时间更长。实验结果表明,在盐的质量分数不同的条件下,氯化钙复合吸附剂的解吸时间变化不大。与氯化钙/膨胀石墨相比,氯化钙/膨胀硫化石墨复合吸附剂的解吸时间缩短了 33%。

表 2 氯化钙复合吸附剂的循环吸附量

Tab. 2 Adsorption performance of consolidated composite $CaCl_2$

样品	冷凝温度/℃	蒸发温度/℃					
		15	10	5	0	−5	−10
1	25	0.4585	0.4517	0.4466	0.4363	0.4234	0.4111
	30	0.4386	0.4369	0.4324	0.4212	0.4102	0.4046
	35	0.4451	0.43346	0.4224	0.4201	0.4139	0.4015
2	25	0.4402	0.4312	0.4286	0.4142	0.4095	0.3954
	30	0.4335	0.4322	0.4206	0.4142	0.4044	0.3948
	35	0.4299	0.4179	0.4013	0.3945	0.3812	0.3754
3	25	0.4457	0.4421	0.4324	0.4263	0.4121	0.3901
	30	0.4331	0.4342	0.4324	0.4262	0.4114	0.3987
	35	0.4255	0.4034	0.3944	0.3798	0.3765	0.3642

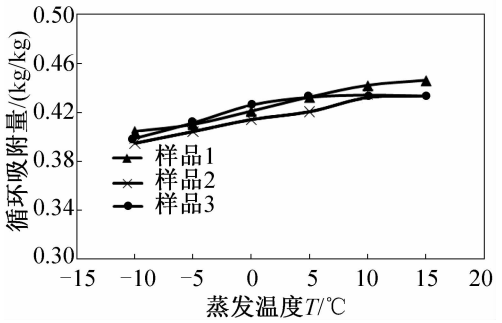


图 3 不同蒸发温度下循环吸附量比较(冷凝温度为 30℃)

Fig. 3 Values of adsorption quantity with rising evaporating temperature (the cooling temperature is 30℃)

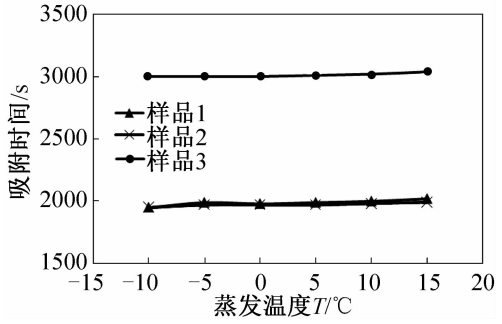


图 4 不同蒸发温度下氯化钙复合吸附剂吸附时间比较(冷凝温度为 30℃)

Fig. 4 Adsorption time change with the rising temperature of $CaCl_2$ composite adsorbent (the cooling temperature is 30℃)

图 6 为吸附床温度随着循环时间增加的变化。与膨胀硫化石墨为基质的复合吸附剂相比,以膨胀石墨为基质的复合吸附剂所需冷却时间更长。

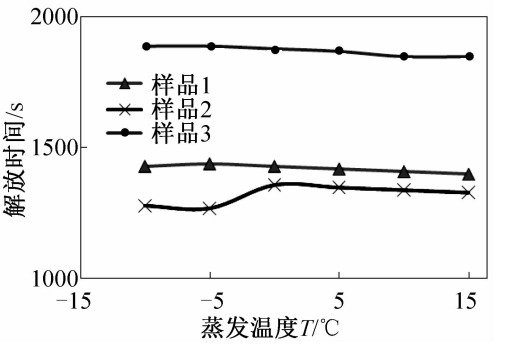


图 5 不同蒸发温度下氯化钙复合吸附剂解吸时间比较(冷凝温度为 30℃)

Fig. 5 Desorption time change with the rising temperature of $CaCl_2$ composite adsorbent (the cooling temperature is 30℃)

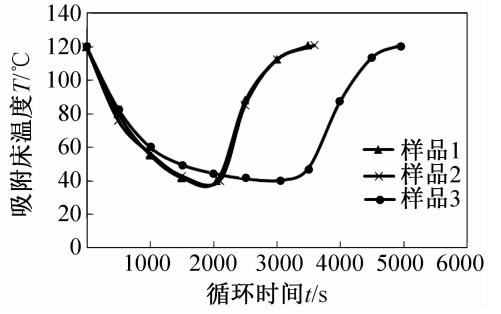


图 6 吸附床温度随循环时间变化比较

Fig. 6 Temperature change with cycle time of $CaCl_2$-ENG-TSA

制冷量的计算公式为:

$$Q_{ref} = M_{CaCl_2}\Delta xL(T_e) - M_{CaCl_2}\Delta xc_p(T_c - T_e) \quad (2)$$

式中:Q_{ref} 为制冷量,kJ;M_{CaCl_2} 为 $CaCl_2$ 的质量,kg;Δx 为循环吸附量,kg/kg;$L(T_e)$ 为饱和氨的汽化

潜热,kJ/kg; c_p 为饱和氨液的定压比热容,4.722kJ/(kg·K);T_c, T_e 分别为冷凝温度,蒸发温度,℃。

单位质量吸附剂制冷功率的计算公式为:

$$SCP = Q_{ref}/(t_c M_{CaCl_2}) \quad (3)$$

式中:SCP 为单位质量吸附剂制冷功率,W/kg;t_c 为循环时间,s。

图 7 为不同氯化钙复合吸附剂样品的 SCP(单位质量吸附剂制冷功率),实验结果表明,SCP 随着蒸发温度升高而增大。对于 400kg/m^3 的氯化钙复合吸附剂,在冷凝温度为 30℃ 条件下,样品 1 的 SCP 相比样品 3 的 SCP 提高了 48%,主要原因是循环时间大大缩短,循环吸附量得到了提高。随着氯化钙质量分数的增加,样品 1 和样品 2 的 SCP 变化不大。

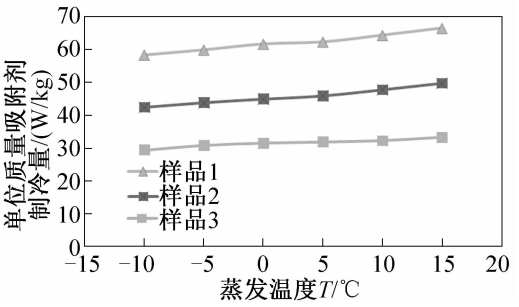


图 7 SCP 随温度变化比较(冷凝温度为 30℃)

Fig. 7 SCP change with the rising evaporating temperature(the cooling temperature is 30℃)

4 结论

研究了氯化钙/膨胀硫化石墨复合吸附剂在不同质量分数下的传热传质性能以及吸附性能,实验中测试了非平衡吸附量,结论如下:

1)氯化钙复合吸附剂的循环吸附量随着蒸发温度的升高,冷凝温度的降低而增大;循环吸附量受吸附剂中盐的质量分数变化不大;相同蒸发温度和冷凝温度下,氯化钙/膨胀硫化石墨吸附量略高于氯化钙/膨胀石墨的循环吸附量。

2)在氯化钙质量分数不同的氯化钙/膨胀硫化石墨复合吸附剂中,吸附时间变化不大。实验中采用膨胀硫化石墨为基质,在保证渗透率变化不大情况下,提高了复合吸附剂的导热率,从而提高了吸附床的传热传质性能,相比氯化钙/膨胀石墨,氯化钙/膨胀硫化石墨吸附/解吸时间缩短了 33%。

3)在 400kg/m^3 的氯化钙复合吸附剂中,由于吸附剂导热率提高且渗透率变化不大,从而使循环时间缩短和吸附量相对提高,当冷凝温度为 30℃ 时,氯化钙/膨胀硫化石墨的 SCP 相比于氯化钙/膨胀石墨的 SCP 提高了 48%,相同密度的氯化钙/膨胀硫化石墨的 SCP 随氯化钙质量分数的变化不大。

参考文献

[1] Mauran S, Prades P, Haridon F L. Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems [J]. Heat Recovery Systems and CHP, 1993, 13(4): 315-319.

[2] Andrew M, Mohammed F, Selman J R, et al. Thermal Conductivity Enhancement of Phase Change Materials Using a Graphite Matrix[J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26(3): 1652-1661.

[3] Andrew M, Ahmet S, Ali K, et al. Thermal Conductivity and Latent Heat Thermal Energy Storage Characteristics of Paraffin/Expanded Graphite Composite Phase Change Materials Energy Storage Material [J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47(2): 303-310.

[4] Mauran S, Coudevylle O, Lu H B, et al. Optimization of porous reactive media for solid sorption heat pumps[J]. Proceedings of the international sorption heat pump conference, 1996, 36(8): 3-8.

[5] Wang L W, Tamainot-Telto Z, Metcalf S J, et al. Anisotropic thermal conductivity and permeability of compact expanded natural graphite[J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(3): 1805-1811.

[6] Jin Z Q, Tian B, Wang L W, et al. Study on the heat conductivities and permeabilities of AC/ENG consolidated composite adsorbents[J]. Journal of Shanghai Jiao tong University, 2011, 45(6): 865-874.

[7] Telto Z T, Critoph R E. Monolithic carbon for sorption refrigeration and heat pump applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2001, 21(9): 37-52.

[8] Wang K, Wu J Y. Effective thermal conductivity of expanded graphite-$CaCl_2$ composite adsorbent for chemical adsorption chillers[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47(8): 1902-1912.

[9] Jiang L, Wang L W, Jin Z Q, et al. Permeability and thermal conductivity of compact adsorbent of salts for sorption refrigeration[J]. Journal of heat transfer, 2012, 134(10): 1045-1057.

[10] Wang L W, Metcalf S J, Thorpe R, et al. Development of thermal conductive consolidated activated carbon for adsorption refrigeration[J]. Carbon, 2011, 50(3): 977-986.

[11] Sumathy K, Li Z F. Experiments with solar-powered adsorption ice-maker[J]. Renewable Energy, 1999, 16(7): 704-707.

[12] Vasiliev L L, Mishkinis D A, Antukh A A, et al. A solar and electric solid sorption refrigerator[J]. International Journal of Thermal Sciences, 1999, 38(3): 220-227.

(下转第 47 页)

度有很大影响。

参考文献

[1] 梁杰荣,李廷勋. 基于 SINDA/FLUINT 平台的 R290 房间空调器仿真[J]. 低温与超导,2011,39(2):42-46. (Liang Jierong, Li Tingxun. R290 room air-conditioner simulation based on SINDA /FLUINT [J]. Cryogenics and Superconductivity, 2011, 39(2):42-46.)

[2] 李廷勋,杨九铭,曾昭顺,等. R290 灌注式替代 R22 空调整机性能研究[J]. 制冷学报,2010, 31 (4):31-34. (Li Tingxun, Yang Jiuming, Zeng Zhaoshun, et al. Experiment on R290 Substituting for R22 in a Room Air-conditioner [J]. Journal of Refrigeration, 2010, 31 (4):31-34.)

[3] 张龙,刘煜. 制冷剂 R32 在空调应用上的理论分析[J]. 制冷与空调,2010,10(3):76-78. (Zhang Long, Liu Yu. Theory analysis about application of refrigerant R32 on air-conditioning [J]. Refrigeration and Air-conditioning, 2010, 10(3):76-78.)

[4] 梅奎,李明,梁路军. R32 和 R410A 循环特性对比研究[J]. 制冷与空调,2011,11(2):56-59. (Mei Kui, Li Ming, Liang Lujun. Comparative research on the cycle performance of R32 & R410A [J]. Refrigeration and Air-conditioning, 2011,11(2):56-59.)

[5] 中国建筑设计研究院. GB 50096—2011 住宅设计规范[S]. 北京:中国建筑工业出版社,2011.

[6] International Electrotechnical Commission. IEC 60335-2-40: 2005. Household and similar electrical appliances-Safety-part 2-40: Particular requirements for electrical heat pumps, air-conditioners and dehumidifiers[S]. Geneva: IEC, 2006.

作者简介

张网,男(1979 -),博士研究生,天津大学机械工程学院,(022)23387219,E-mail: zhangwang@ tfri. com. cn。研究方向:可燃制冷剂火灾危险性及危险化学品火灾特性。

About the author

Zhang Wang (1979 -), male, Tianjin University School of Mechanical Engineering, (022) 23387219, E-mail: zhangwang@ tfri. com. cn. Research fields: research for the fire hazard of flammable refrigerants in air conditioning system; Fire characteristics of hazardous chemicals.

(上接第 16 页)

[13] Xia Z Z, Wang D C, Zhang J C, et al. Experimental study on improved two-bed silica gel-water adsorption chiller[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(2):1469-1479.

[14] Lu H B, Mazet N, Spinner B, et al. Modelling of gas solid reaction coupling of heat and mass transfer with chemical reaction[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(2): 3829-3845.

[15] Hu Y Y, Wang L W, Lu X U, et al. A two-stage deep freezing chemisorption cycle driven by low-temperature heat source[J]. Front Energy, 2011, 5(3):263-269.

作者简介

宋分平,男(1989 -),硕士研究生,上海交通大学制冷与低温工程研究所, 18818212902, E-mail:2856051356@ qq. com。研究方向:吸附式制冷及其应用。

About the author

Song Fenping (1989 -) , male, graduate student, Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, 18818212902, E-mail:2856051356@ qq. com. Research fields: adsorption refrigeration and its application.