

文章编号: 0253-4339(2012)03-0030-05

doi: 10.3969/j.issn. 0253-4339. 2012. 03. 030

凹凸-氯化钙复合吸附剂的制冷性能

万意 李全国 芮正球 崔群 陈海军 王海燕 姚虎卿

(南京工业大学化学化工学院 南京 210009)

摘要 采用凹凸棒粘土和氯化钙为主要原料,用溶解-混合法制备了复合吸附剂;采用正压重量法测量了复合吸附剂对氨的吸附等温线;并测定了吸附剂-氨工质对的制冷特性。结果表明:吸附温度30℃下,复合吸附剂对氨的平衡吸附量为1.1kg/kg,与氯化钙对氨的平衡吸附量相当。在装填密度为600kg/m³,吸附温度为30℃、蒸发压力为0.25MPa、解吸温度为300℃条件下,对氨的吸附量达到0.89~0.92kg/kg,循环吸附量为0.55~0.58kg/kg,是纯氯化钙的1.7倍;复合吸附剂-氨工质对制冷量可达761.84kJ/kg,比氯化钙-氨工质对提高了70%。而且,复合吸附剂具有良好的吸附解吸稳定性能。

关键词 工程热物理;复合吸附剂;吸附量;制冷量;凹凸

中图分类号: TQ025.3

文献标识码: A

Adsorption Refrigeration Characteristic of Attapulgite Based Calcium Chloride Composite Adsorbents

Wan Yi Li Quanguo Rui Zhengqiu Cui Qun Chen Haijun Wang Haiyan Yao Huqing

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, 210009, China)

Abstract The composite absorbent is mainly consisted of attapulgite and CaCl₂ as the resources, which were prepared by the dissolution-mixed method, and the content of attapulgite in composite absorbent is 10%. Adsorption isotherms of ammonia on absorbents were determined by positive gravimetric method. Adsorption-desorption cycle performance and cooling characteristics of composite absorbent -ammonia working pairs was evaluated by self-made adsorption-desorption measuring device. Experimental results show that the equilibrium capacity of ammonia on the composite absorbent is up to 1.1kg/kg at 30℃, which is equal to that of CaCl₂. The conditions of loading density 600kg/m³, adsorption temperature 30℃, ammonia evaporation pressure 0.25 MPa, desorption temperature 300℃, adsorption capacity of ammonia in the composite absorbent and its cyclic adsorption capacity is 0.89~0.92 kg/kg and 0.55~0.58 kg/kg, respectively, which is 1.7 times than that of CaCl₂-ammonia working pairs. The cooling capacity is up to 761.84kJ/kg, which is increased by 70% compared to CaCl₂/ ammonia. What's more, composite absorbent has excellent adsorption and desorption stability.

Keywords Engineering thermophysics; Composite adsorbent; Adsorption capacity; Cooling capacity; Attapulgite

固体吸附式制冷是利用多孔固体吸附剂对制冷剂的吸附作用实现制冷过程。可直接以工业余热、太阳能作为驱动热源,且不使用如CFCs和HCFCs对臭氧层造成破坏的制冷剂,具有环保和节能两大优势^[1],该技术已成为新型绿色制冷方式之一。在固体吸附式制冷过程中,由制冷剂工质与吸附剂组成的吸附制冷工质对所起的作用相当于压缩制冷过程中压缩机的作用^[2]。吸附工质对的性能关系到吸附制冷场合的选择、制冷循环方式的采用以及制冷系统的设计和一次性投资^[3],是改善吸附制冷系统性能的关键之一,寻找和开发高效工质对成为研究的热点。

氨作为吸附制冷工质具有汽化潜热大、可正压运行等优点,可与氯化钙组成吸附工质对^[4]。氯化钙对氨吸附量较大,但吸附时易膨胀,经过长时间反复吸附-脱附循环后,易结块、碎裂,

吸附与解吸性能逐渐减弱^[5],为解决氯化钙吸附膨胀导致循环过程出现性能衰减的问题,许多专家学者提出将氯化钙等吸湿性盐类植入多孔介质以制备复合吸附剂,这些吸附剂展示出较好的吸附制冷性能。如蒋宇,王国庆^[6]等人以分子筛为载体通过浸泡CaCl₂溶液的方法制备复合吸附剂。该复合吸附剂具有良好的吸附、解吸性能,最大吸附量46.93%,系统COP达0.25;俄罗斯的Tokarev^[7]等

基金项目: 国家自然科学基金(20876074)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No.20876074).)

收稿日期: 2011年9月28日

人将蛭石与 BaCl_2 混合制得复合吸附剂, 制冷循环时间为100~300s时, 制冷功率达到680~860W/kg; 李廷贤^[8]等人将膨胀石墨和 MgCl_2 固化成复合吸附剂, 研究发现膨胀石墨的添加有效防止了吸附剂的结块和吸附性能的衰减, 复合吸附剂吸附量高达0.47kg/kg。

凹凸棒粘土(简称凹土, 英文名称为Attapulgite或Palygorskite)作为一种多孔材料, 具有类似沸石分子筛的微孔结构, 其比表面积可达100~300 m^2/g , 在吸附剂粘结剂和干燥等领域获得了一定应用^[9-12]。

以渔船发动机尾气中的废热为热源, 吸附式制冰为目的, 氯化钙和凹凸棒粘土为主要原料制备了凹土/氯化钙复合吸附剂; 用正压重量法测定吸附剂对氨的吸附等温线, 研究温度对吸附等温线的影响; 重点考察了复合吸附剂-氨工质对多次吸附-脱附循环性能, 以及在制冰工况下, 复合吸附剂-氨工质对的制冷特性, 为吸附制冷技术的应用开发提供基础参数。

1 实验

1.1 主要原料和试剂

实验主要原料为凹土(粉状, 盱眙博图凹土高新技术开发有限公司)和氯化钙(AR, 南京中东化玻仪器有限公司)。

对凹土原粉进行了化学成分分析: 参考国标“粘土化学分析方法”(GB/T 16399—1996)中的“盐酸一次脱水滤液比色法”对凹土原粉进行了二氧化硅含量测定; 对上述分析方法得到的滤液采用电感耦合等离子发射光谱(ICP, 型号为Optima 2000 DV)进行金属离子含量的测定。凹土原粉的主要化学成分为: SiO_2 39.95%, Al_2O_3 18.71%, MgO 14.27%, Fe_2O_3 9.55%, CaO 6.35%, 烧失量为11.17%(质量分数, 已进行归一化处理)。因此, 实验使用的凹土原料的主要成分为 SiO_2 , MgO , Al_2O_3 和 Fe_2O_3 。

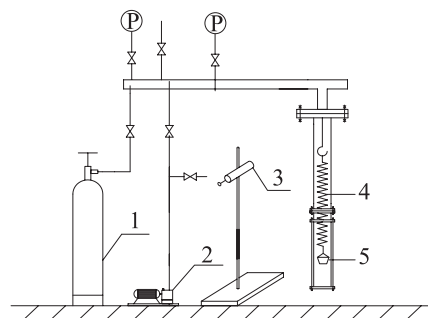
1.2 复合吸附剂的制备

采用溶解—混合法制备凹土/氯化钙复合吸附剂, 先用蒸馏水将氯化钙溶解, 然后添加凹土原粉, 混合均匀、成型, 经烘干、焙烧, 制得凹土含量为10%(质量百分数)的复合吸附剂, 用“CA_{ads}-AT-10”(Composite Adsorbent, “CA_{ads}”, Attapulgite, “AT”, 表示凹土含量“10%”)表示。

将吸附剂试样用研钵充分研磨成粉末, 干燥后取适量粉末装到玻璃样品板上, 压实, 隔离空气后进行X射线衍射仪扫描, 扫描角度范围 2θ 为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。

1.3 吸附剂对氨的吸附等温线测定

吸附剂对氨的吸附等温线测定在正压重量法测定装置^[13]上进行, 实验系统流程见图1。测量管下部用石英玻璃制成, 其余均采用不锈钢制作, 测量管内装有石英弹簧及试样篮。用测高仪读取吸附时弹簧伸长量, 获得吸附量参数。测高仪分辨率为0.02mm, 采用压力变送器测定系统压力, 通过恒温水浴控制吸附温度。



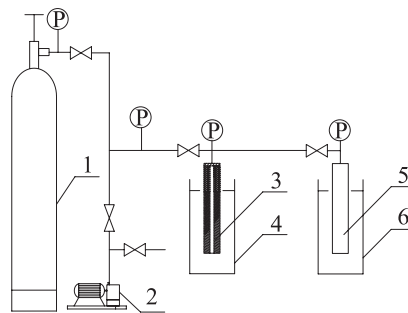
1 氨气钢瓶 2 冷藏室 3 测高仪 4 石英弹簧 5 样品篮

图1 吸附等温线测定装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of adsorption isotherm device

1.4 吸附剂循环吸附和制冷性能测定

复合吸附剂对氨的吸附-脱附性能测定在如图2所示实验装置上进行。



1 氨气钢瓶 2 真空泵 3 吸附柱 4 恒温槽 5 收集器 6 冷却室

图2 吸附制冷性能测定装置示意图

Fig. 2 Diagram of menstruated device of adsorption performance

实验系统由吸附柱, 氨气钢瓶, 真空泵, 恒温装置组成。先加热吸附柱, 抽真空, 对其中吸附剂进行预处理, 然后降温至吸附温度; 打开氨钢瓶, 使氨气进入吸附柱, 在一定压力下吸附, 吸附结束后, 称量吸附柱质量(M_1); 在一定温度下脱附, 脱附结束后, 称量吸附柱质量(M_2), 解吸出

的氨气经过冷却, 收集于储液罐; 再进入下一循环的吸附过程。根据吸附、脱附前后吸附柱质量变化, 得到吸附-脱附循环的吸附量, 由该循环吸附量计算复合吸附剂-氨工质对的吸附制冷量。

2 结果讨论

2.1 吸附剂的XRD分析

从XRD图谱可知, 纯的凹土和氯化钙都出现明显的特征峰, 为防止样品吸水, 在样品外部覆盖隔绝空气的保鲜膜, 因此三种样品谱图中均出现了石英的特征峰, 有部分来源于玻璃样品板和隔离材料。纯凹土在 $2\theta=10^\circ$ 左右时, 有明显的特征峰, 但是在复合吸附剂由于其含量较少, 因此并没有出现凹土的特征谱峰。 $2\theta=20^\circ$ 和 30° 时, 显示的是氯化钙的衍射峰。对比纯氯化钙的峰值, 说明两者混合后没有反应而变性^[12]。但是, 相对于纯氯化钙, 复合吸附剂中氯化钙的特征峰有一定的弱化, 这种弱化是由于凹土具有丰富的外表面和内孔表面, 在氯化钙粉末中能高度分散, 但由于吸附剂中较小的凹土含量, 复合吸附剂仍然主要显示氯化钙的特性。

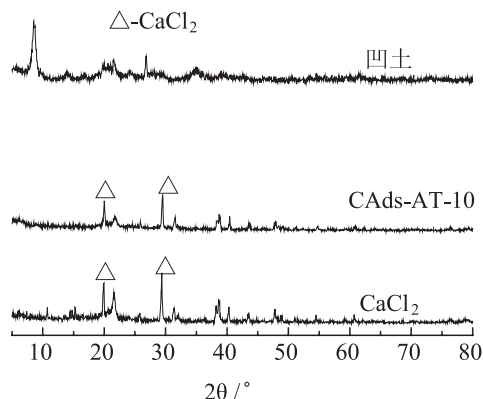


图3 不同吸附剂的XRD图

Fig.3 Diagram of X-ray diffraction of material

2.2 复合吸附剂对氨的吸附等温线

测定CAAds-AT-10复合吸附剂、氯化钙对氨的吸附等温线如图4所示。由下图可知, 氨在CAAds-AT-10复合吸附剂上吸附等温线的形状与其在氯化钙上的吸附等温线基本相同, 呈现氯化钙对氨吸附特征^[14]。吸附温度为 30°C 时, 当系统压力小于 0.05MPa 时, CAAds-AT-10和氯化钙吸氨量很小, 但当压力大于 0.1MPa 时, 吸附量基本维持恒定, 从 $0.05\text{MPa}\sim 0.1\text{MPa}$ 压力范围内, 吸附量分别增至 1.195 kg/kg 和 1.1 kg/kg , 之后即出现吸附平台, 为典型的化学吸附。

氨在CAAds-AT-10上的吸附等温线受吸附温度影响显著, 随着吸附温度的升高, 达到吸附平衡的压力向高压方向移动; 在相同压力下, 吸附温度提高, CAAds-AT-10对氨的平衡吸附量(在达到吸附平衡之前)显著降低。在吸附温度为 62°C 时, 平衡吸附量 0.85 kg/kg 。可以满足工程应用的要求, 这对于采用变温吸附过程的吸附制冷循环有利。

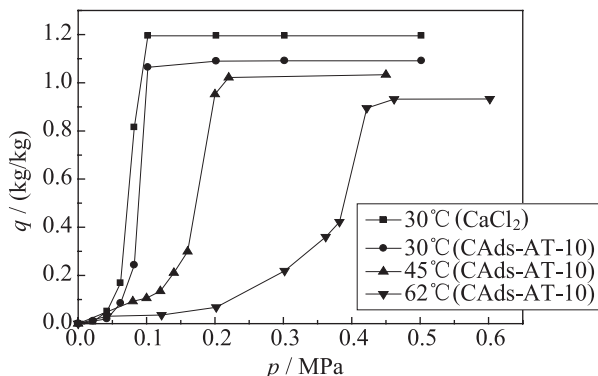


图4 CAAds-AT-10和氯化钙对氨的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of NH_3 on CAAds-AT-10 and CaCl_2

2.3 复合吸附剂CAAds-AT-10的制冷性能

参照企业规定渔船制冰工况的工艺条件, 吸附温度为 30°C 、吸附压力为 0.25MPa 、解吸温度为 300°C 和循环时间为 30min 。复合吸附剂和氯化钙的装填密度均为 600 kg/m^3 , 分别测定了氯化钙和CAAds-AT-15对氨的吸附量和工质对的制冷性能随着的吸附-脱附循环次数的变化, 如图5所示。

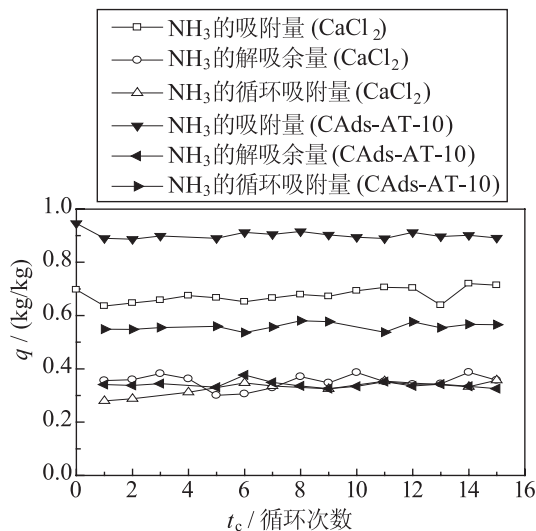


图5 CAAds-AT-10和氯化钙的吸氨量随吸附-脱附循环的变化
Fig.5 Adsorption and desorption cycle performance of NH_3 on CAAds-AT-10 and CaCl_2

经过3~5次吸附-脱附循环后, 氯化钙和CAAds-AT-10对氨的吸附-脱附过程趋于稳定, 图中数据波

动点主要由于测试过程是间断进行引起的。如图5可知,复合吸附剂的吸附量明显高于氯化钙,其分别为0.89~0.92kg/kg和0.67~0.72kg/kg。由于氯化钙吸附性能主要受到吸附床内传热,传质性能的共同制约,而凹土晶体结构比较稳定,具有丰富的孔结构,有一定的粘结能力,能有效限制氯化钙的膨胀粉化,故系统的吸附性能得到有效改善^[15]。解吸阶段,由于床层压力较高,两种吸附剂传质相差不明显,且两个床层装填密度都比较高,传热性能较好,故复合吸附剂和氯化钙解吸后剩余吸附量均在0.35kg/kg左右。

由上述测定对氨的循环吸附量,通过式(1)就可以计算氯化钙和CA_{ds}-AT-10的制冷量随循环次数的变化,如下图6所示

$$Q_{\text{ref}} = \gamma_{\text{am}} \cdot \Delta q \quad (1)$$

式中: Q_{ref} —制冷量, kJ/kg; γ_{am} —氨的汽化潜热, kJ/kg; Δq —循环吸附量, kg/kg。

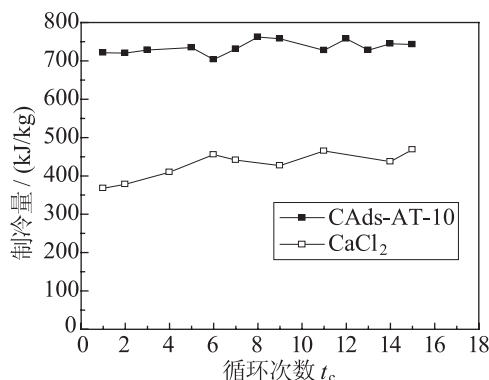


图6 CA_{ds}-AT-10和氯化钙制冷量随循环次数变化

Fig.6 Cooling capacity performance of NH₃ in CA_{ds}-AT-10 and CaCl₂

由图6可知,在制冷性能方面,复合吸附剂CA_{ds}-AT-10的制冷量明显大于纯氯化钙的制冷量,其制冷量分别为709.3~761.84kJ/kg和394.06~459.73 kJ/kg。CA_{ds}-AT-10的制冷量比纯氯化钙的制冷量提高了70%,说明凹土能有效抑制氯化钙膨胀粉化,强化了氯化钙的制冷性能,有利于氯化钙-氨化学吸附制冷系统性能提高。

3 结论

1) 添加10%凹土的复合吸附剂(CA_{ds}-AT-10)对氨的吸附等温线出现了明显的吸附平台,仍为典型的化学吸附;在30℃下,CA_{ds}-AT-10对氨的平衡吸附量为1.1kg/kg,与纯氯化钙对氨的平衡吸附量相当。

2) 在装填密度为600kg/m³,解吸温度为300℃

条件下,CA_{ds}-AT-10对氨的循环吸附量稳定在0.55kg/kg左右,CA_{ds}-AT-10有较好的吸附-解吸稳定性。

3) 根据渔船发动机尾气中的废热为热源,吸附制冰工况条件。在吸附温度为30℃、吸附压力为0.25MPa、解吸温度为300℃时,CA_{ds}-AT-10复合吸附剂-氨工质对的制冷量比纯氯化钙-氨工质对的制冷量提高了70%。

参考文献

- [1] 陆紫生,王如竹,夏再忠,等. 太阳能吸附空调的全性能实验研究及其应用[J]. 制冷学报, 2010, 2(31): 1-6. (Lu Zisheng, Wang Ruzhu, Xia Zaizhong, et al. Experiment on Performance of Solar Adsorption Air Conditioning[J]. Journal of Refrigeration, 2010, 2(31): 1-6.)
- [2] Cui Qun, Tao Gang, Chen Haijun, et al. Environmentally benign working pairs for adsorption refrigeration[J]. Energy, 2005, 30(2-4): 261-271.
- [3] 崔群, 陈海军, 姚虎卿. 吸附制冷用复合吸附剂原料配比优化及吸附机理探讨[J]. 制冷学报, 2004, 2: 30-34. (Cui Qun, Chen Haijun, Yao Huqing. Proportion Optimization and Adsorption Mechanism of Composite Adsorbents for Adsorption Refrigeration[J]. Journal of Refrigeration, 2004, 2: 30-34.)
- [4] Critoph R E, Thorpe R N. Isothermal sorption characteristics of the BaCl₂-NH₃ pair in a vermiculite host matrix[J]. Applied Thermal Engineering, 2007, 27(2): 2455-2464.
- [5] 陈砺, 王丽, 王红林, 等. 化学吸附制冷用氯化锶复合吸附剂的制冷性能[J]. 化工学报, 2008, 4(59): 836-842. (Chen Li, Wang Li, Wang Honglin. Refrigeration performance of strontium chloride composite adsorbents for chemisorption refrigeration[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2008, 4(59): 836-842.)
- [6] 蒋宇, 王国庆, 吴锋, 等. 一种太阳能吸附制冷用复合吸附剂的研究[J]. 制冷学报, 2004, 3: 34-37. (Jiang Yu, Wang Guoqing, Wu Feng, et al. Study on Composite Adsorbent for Solar Adsorption Refrigeration[J]. Journal of Refrigeration, 2004, 3: 34-37.)
- [7] Veselovskaya J V, Tokarev M M. Novel ammonia sorbents "porous matrix modified by active salt" for adsorptive heat transformation: 4. Dynamics of quasi-isobaric ammonia sorption and desorption on BaCl₂/vermiculite[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31: 566-572.
- [8] 李廷贤, 王如竹, 陈恒, 等. 采用固化复合吸附剂的热化学吸附式低温冷冻系统的性能[J]. 化工学报, 2008, 59(S2): 192-198. (Li Tingxian, Wang Ruzhu, Chen Heng, et al. Performance of thermochemical sorption deep-freezing system using consolidated composite sorbent[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China),

- 2008, 59 (S2): 192-198.)
- [9] Yao Xiaoli, Cui Qun, Chen Haijun, et al. Effect of porous additives on properties of the attapulgite-based CaCl_2 composites for cooling applications[J]. Journal of Porous Media, 2011, 14 (4): 353-361.
- [10] 崔群, 朱跃钊, 陈海军, 等. 环保型吸附制冷工质对其制冷性能[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19 (2): 175-180. (Cui Qun, Zhu Yuezhao, Chen Haijun, et al. Studies on Environmentally Benign Adsorption Refrigeration Working Pairs and their Refrigeration Performance[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2005, 19 (2): 175-180.)
- [11] 周济元, 崔炳芳. 国外凹凸棒石粘土的若干情况[J]. 资源调查与环境, 2004, 25 (4): 248-259. (Zhou Jiyuan, Cui Bingfang. Attapulgite clay in the oversea[J]. Volcanology and Mineral Resources, 2004, 25 (4): 248-259.)
- [12] 陈海军, 崔群, 陈修军, 等. 制冷用凹凸-氯化钙复合吸附剂的制备和吸水性能[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23 (2): 290-296. (Chen Haijun, Cui Qun, Chen Xiujun, et al. Preparation and Water Adsorption Performance of Attapulgite Based Calcium Chloride Composite Adsorbents for Cooling and Air Conditioning Applications [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23 (2): 290-296.)
- [13] 陈砺, 余舜科, 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 Shunke, Tan Yingke. An experimental study on the adsorption refrigeration characteristics of the ammonia[J]. Journal of Refrigeration, 2000, 4: 18-22.)
- [14] 王丽, 陈砺, 王红林, 等. 氯化钙复合吸附剂的制冷性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2008, 36 (7): 72-76. (Wang Li, Chen Li, Wang Honglin, et al. Refrigeration Characteristics of Composite Calcium Chloride Adsorbents[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2008, 36 (7): 72-76.)

作者简介

崔群, 女(1957—), 教授, 南京工业大学化工工艺实验室, (025) 83587188, E-mail: cuiqun@njut.edu.cn. 研究方向: 直接再生吸附制冷性能的研究, 低温热能高效吸附剂的制冷性能研究。现在进行的项目有: 国家自然科学基金项目——直接再生吸附制冷工质对特性及制冷过程研究和低温热能高效吸附剂的制冷性能研究。

About the author

Cui Qun (1957—), female, professor, Nanjing University of Technology, 025-83587188, E-mail: cuiqun@njut.edu.cn. Research fields: properties of adsorption refrigeration cycle regenerated directly and efficient cooling performance of adsorbents with low desorption temperature. The author takes on project supported by the National Natural Science Foundation of China: working pair characteristic and refrigeration process of an adsorption refrigeration cycle regenerated directly and low temperature thermal energy efficient cooling performance of adsorbent.

(上接第29页)

- R134a in mobile air conditioning system[J]. Refrigeration Technology (China), 2008, 28 (1): 39-41.)
- [2] Hideo Kajihara, Kazuya Inoue, Kikuo Yoshida, et al. Estimation of environmental concentrations and deposition fluxes of R-1234-YF and its decomposition products emitted from air conditioning equipment to atmosphere[C]//2010 International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Technology. 2010: 1-6.
- [3] 王鑫, 史琳, 朱明善. 日本新一代氢氟醚制冷剂的研究[J]. 制冷与空调, 2006, 3 (5): 51-55. (Wang Xin, Shi Lin, Zhu Mingshan. Researches on new generation refrigerants of hydrofluoroethers in Japan[J]. Refrigeration And Air-conditioning, 2006, 3 (5): 51-55.)
- [4] 王如竹, 丁国良, 吴静怡, 等. 制冷原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2003, 32.
- [5] Yuko Uchida, Masahiko Yasumoto, Yasufu Yamada, et al. Critical Properties of Four HFE+HFC Binary Systems: Trifluoromethoxymethane (HFE-143m) + Pentafluoroethane (HFC-125), + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a), + 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea), and + 1,1,1,2,3,3-Hexafluoropropane (HFC-236ea) [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2004, 49 (6): 1615-1621.
- [6] Hideo OMRI, Suguru YOSHIDA, Katsumi OHISHI. Boiling and Condensation Heat Transfer For New Refrigerants HFE245mc and HFE143m Flowing In Horizontal Tubes [C]//Proceedings of the Asian Conference on Refrigeration and Air Conditioning. Kobe, Japan, 2002: 29-38.
- [7] Yohei Kayukawa. A Study of Thermodynamic Properties for Novel Refrigerants With Rapid and Precise Density Measurement Technique [D]. Tokyo: Keio University, 2002.

作者简介

梁媛媛, 女(1989—), 硕士, 上海交通大学制冷与低温研究所, (021) 34206087, E-mail: yyliang1989@gmail.com. 研究方向: 汽车空调。

About the author

Liang Yuanyuan (1989—), female, Undergraduate, Shanghai Jiao Tong University, (021) 34206087, E-mail: yyliang1989@gmail.com. Research fields: Automotive air condition.