

文章编号:0253-4339(2023)01-0104-10
doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2023.01.104

CaCl₂/石墨烯复配对活性炭-甲醇工质对吸附解吸特性的影响

公绪金 王君竹 董玉奇

(哈尔滨商业大学能源与建筑工程学院 哈尔滨 150082)

摘要 为同步增强活性炭-甲醇吸附制冷系统的热质传递能效,本文在压块活性炭制备工艺中引入炭素先驱体原位CaCl₂浸渍嵌合与石墨烯复配过程,制备了中、微孔同步发达的新型炭材料CA-GC及石墨烯复配炭SC-GC;并对其吸附/解吸特性、导热系数及制冷特性进行对比研究。结果表明:CaCl₂浸渍嵌合显著提升了炭表面及炭骨架内部的钙氧化物吸附点位丰度(灰分达到19.38%),从而显著提升了CA-GC的Sokoda & Suzuki平衡吸附量((533.38±6.97) mg/g)和导热系数((1.058±0.77) W/(m·K))。石墨烯的复配过程进一步强化了复合炭材料SC-GC的导热系数((2.61±0.15) W/(m·K))和平衡吸附量((712.84±30.66) mg/g)。当解吸温度为100℃,循环时间60 min时,基于SC-GC构建的吸附制冷床连续制冷循环脱附量、制冷量和制冷功率分别达到(533.10±14.17) mg/g、(486.95±9.79) kJ/kg和(973.86±15.28) kJ/(kg·h)。

关键词 吸附制冷;活性炭;甲醇;导热系数;制冷功率

中图分类号:TB61⁺1;TB64;TQ424

文献标识码:A

Effects of CaCl₂ Impregnation and Graphene Blending on Adsorption Refrigeration with Activated Carbon-Methanol Working Pair

Gong Xujin Wang Junzhu Dong Yuqi

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

Abstract In-situ CaCl₂ impregnation/chimerization of carbon precursors and graphene blending were introduced into the preparation process of agglomerated activated carbon to simultaneously enhance the heat and mass transfer efficiency of the activated carbon-methanol adsorption refrigeration system. Two types of innovative carbons—CA-GC and SC-GC—were prepared in this study, with synchronously developed meso-pores and micro-pores. This study includes a comparative study of the adsorption/desorption characteristics, thermal conductivity, and refrigeration characteristics of the new carbon-methanol working pair. In-situ CaCl₂ impregnation/chimerization resulted in significant improvement in terms of the abundance of calcium oxide adsorption sites on the carbon surface and inside the carbon framework (ash content reached 19.38%). The Sokoda & Suzuki equilibrium adsorption capacity ((533.38±6.97) mg/g) and thermal conductivity ((1.058±0.77) W/(m·K)) of CA-GC were significantly improved. The blending process of graphene further enhanced the thermal conductivity ((2.61±0.15) W/(m·K)) and equilibrium adsorption capacity ((712.84±30.66) mg/g) of the composite carbon material SC-GC. When the desorption temperature was 100℃ and the cycle time was 60 min, the desorption capacity, refrigeration capacity, and refrigeration power of the continuous refrigeration cycle of the adsorption refrigeration bed constructed by SC-GC reached (533.10±14.17) mg/g, (486.95±9.79) kJ/kg, and (973.86±15.28) kJ/(kg·h), respectively.

Keywords adsorption refrigeration; activated carbon; methanol; thermal conductivity; refrigeration power

活性炭-甲醇吸附式制冷是以环境友好型制冷剂 and 低品位热能为基础的绿色节能型制冷技术,但制冷效率偏低一直是制约吸附式制冷技术广泛应用的瓶颈问题^[1]。相关研究证实,实现活性炭-甲醇吸附式制冷系统高能效的关键在于真空条件下活性炭-甲醇工质对的吸附/脱附循环的高效性及稳定性^[2-3]。因此,提升吸附制冷能效的核心在于同步增

强吸附制冷床传质和传热特性,关键途径包括吸附制冷材料性能增强与吸附制冷工艺系统改进两个层面^[4]。

从吸附材料性能增强层面出发,强化制冷床传质特性的研究重点在于有效提升甲醇蒸气在炭材料孔结构中的扩散速率及炭表面吸附点位丰度;常用的方法包括活性炭材料优选、物理/化学吸附剂耦合和吸

基金项目:国家自然科学基金(51708162)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51708162).)

收稿日期:2022-03-21;修回日期:2022-04-28

附床固化^[2,4-5]。其中,在活性炭材料优选方面,受吸附制冷用活性炭材料产业化现状的影响,以微孔结构为核心的商品活性炭存在吸附速率及吸附容量偏低的问题。虽然活性炭与金属盐化学吸附剂耦合可在一定程度上促进吸附性能提升,但同时存在性能衰减、膨胀、结块、气体渗透性能差及炭材料孔道结构堵塞与比表面积降低等问题^[5]。因此,单纯依靠物理吸附剂与化学吸附剂耦合难以实现吸附制冷的高效性与稳定性。另一方面,针对活性炭材料的吸附床致密化或固化技术^[6-7],在促进传热效率提升的同时常导致制冷剂传质弱化,难以同步实现固化床的传热与传质协同强化,限制了单位炭材料的制冷功率和循环热效率的提升^[8-10]。

为解决上述制约活性炭-甲醇吸附式制冷系统能效提升的关键问题,前期研究^[11-12]开展了适宜活性炭-甲醇吸附制冷系统的高效活性炭孔结构调控研究,提出了以前体物复配、催化炭化、CO₂ 接触氧化与梯度催化活化相结合的压块活性改进工艺。

前期研究结果证实^[12],基于改进工艺制备的 GHUM 型炭材料(表 1)(Granular-carbon made in Harbin University of Commence-model M)的大、中、微孔结构容积及分布范围得到显著的同步发育,促进了制冷剂蒸气在炭材料表面及孔结构内的扩散速率(传质性能),从而保证了活性炭-甲醇工质对的传质高效性^[5],有效提升了甲醇吸附/脱附量和制冷循环时间。但在后续研究中发现,相比于普通商品活性炭, GHUM 型炭材料的导热系数并未获得显著提升。

基于上述分析,为进一步实现基于活性炭材料的吸附制冷床传质与传热性能同步增强,本文继续开展物理/化学吸附剂耦合与高导热材料复配相结合的同步热质传递性能增强研究。相关研究主要以 GHUM 为基底炭材料,进行化学吸附剂 CaCl₂ 和高导热石墨烯的后改性联合复配研究,同时进一步提出了针对炭素前驱体的原位 CaCl₂ 嵌合炭制备及其与石墨烯的复配。本研究旨在探明 CaCl₂ 及石墨烯复配方式对活性炭-甲醇工质对的吸附/解吸特、传热性能与吸附制冷特性的影响。

1 实验材料与方法

1.1 GHUM 型活性炭材料

采用前期研究中制备的 GHUM 型煤质压块活性炭为载体,进行物化吸附剂耦合与石墨烯复配研究。GHUM 型煤质压块活性炭的制备过程^[12]如图 1 所示。主要制备过程包括木质与煤质炭素前体物复配、KOH 催化炭化、CO₂ 接触氧化、H₃PO₄ 催化活化相结

表 1 GHUM 型活性炭特性参数

Tab.1 Characteristic parameters of GHUM

特性参数	数值
N ₂ 吸附量 $Q_N / (\text{cm}^3/\text{g STP})$	814
比表面积 $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2/\text{g})$	1 243
总孔容积 $V_T / (\text{cm}^3/\text{g})$	1.177 4
t-Plot 微孔容积 $V_{\text{mi}} / (\text{cm}^3/\text{g})$	0.261 6
Horvath-Kawazoe 微孔容积 $/ (\text{cm}^3/\text{g})$	0.295 5
中孔容积 $V\text{-BJH}_{\text{Ads}}^* / (\text{cm}^3/\text{g})$	0.963 3
中孔容积 $V\text{-BJH}_{\text{Des}}^\# / (\text{cm}^3/\text{g})$	1.107 0
平均孔径 $D/\text{Å}$	37.904
微孔孔径/Å	11.272
热重质量损失/%	1.4
填充密度/(g/L)	380
四氯化碳值/%	101.5
灰分/%	11.8
Sokoda-Suzuki 甲醇吸附量/(mg/g)	368.04±4.64
Sokoda-Suzuki 甲醇脱附量/(mg/g)	375.92±7.38
表面扩散系数 $15D_{\text{so}}/R_p^2$	299.32±123.16
Langmuir 最大平衡吸附量/(mg/g)	678.72±27.87
D-A 最大平衡吸附量/(mg/g)	520.13±31.17
导热系数 $\lambda / (\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}))$	0.417

注: * BJH 吸附累积孔隙容积孔径范围: 17.000~3 000.000 Å; # BJH 解吸累积孔隙容积孔径范围: 17.000~3 000.000 Å。

合等过程,其孔结构与吸附制冷特性参数如表 1 所示。

1.2 复合炭材料制备方法

1.2.1 基于 GHUM 的复合炭材料制备

1) GHUM-CaCl₂ 复合炭材料制备:将一定量的 GHUM 颗粒置于抽真空设备中,设置加热抽真空 12 h,对 GHUM 进行脱气和脱水。将经过脱气处理的 GHUM 颗粒浸渍于一定比例的 CaCl₂ 溶液中(质量分数为 5%~25%),缓慢搅拌浸渍 48 h 后进行过滤式炭水分离。将浸渍完成后的炭材料置于真空烘干箱内烘干(温度设置为 120~150 ℃),水分完全蒸发干燥后得到 GHUM-CaCl₂ 复合炭材料,经过优选的复合炭材料标记为 GHCA (Granular-carbon in Harbin with CaCl₂ impregnation)。

2) 石墨烯复配炭材料制备:将一定质量的石墨烯分散于水中,搅拌均匀后加入一定质量经过脱气处理的 GHUM 颗粒;充分搅拌混匀 2 h 后进行炭水分

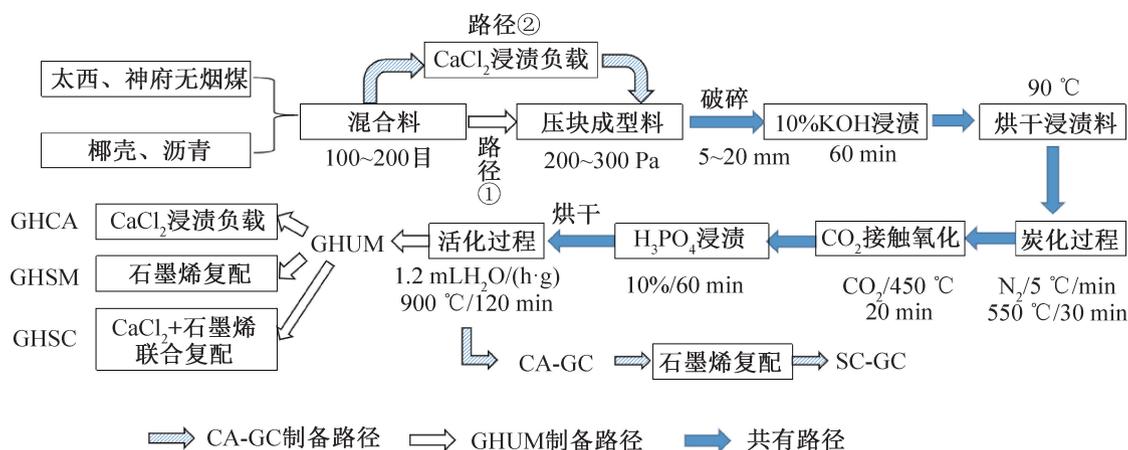


图 1 复合炭材料制备工艺路线

Fig.1 Procedure of composite carbon materials

离;将复合完成后的炭材料置于真空烘干箱内烘干(温度设置为 120~150 °C),水分完全蒸发干燥后得到 GHUM-石墨烯复配炭材料;经过优选的复合炭材料标记为 GHSM (Granular-carbon in Harbin with graphene (SMX) blending)。

3) CaCl_2 及石墨烯联合复配炭材料:将一定质量的石墨烯分散于水中,加入一定质量经过脱气和脱水处理的 GHUM 颗粒,搅拌均匀后通过过滤方式进行固液分离,并在 80~100 °C 环境下烘干。将烘干料浸渍于 CaCl_2 溶液中 24 h,炭水分离后进行烘干(温度设置为 120~150 °C),得到 GHUM- CaCl_2 -石墨烯复配炭材料,经过优选的复配炭材料标记为 GHSC (Granular-carbon in Harbin with SMX blending and CaCl_2 impregnation)。

1.2.2 复合炭材料原位制备与复合方法

为进一步解决成品炭的 CaCl_2 浸渍负载过程常造成炭材料孔道堵塞及表面积下降的问题,通过图 1 所示的工艺技术路线研究了炭素前驱体的 CaCl_2 原位浸渍嵌合对炭材料热质传递性能的影响,确定了新型原位嵌合活性炭 CA-GC (Granular-carbon with in-situ CaCl_2 impregnation) 的制备工艺路线与关键参数,并在 CA-GC 的基础上进行石墨烯复配炭材料的制备。

如图 1 所示,原位嵌合炭 CA-GC (路径②)与 GHUM (路径①)在制备方法上的区别:优质太西无烟煤(35%)、神府无烟煤(40%)及椰壳粉末(20%)经过混合、破碎、研磨至 200 目形成混合料;将炭素前驱体混合料浸渍于 CaCl_2 溶液中进行 24 h 浸渍负载,炭水分离并进行烘干后添加沥青(5%)作为粘结剂进行压块成型;后续制备工艺及参数与 GHUM 相同^[12]。制备的 CA-GC 与一定量的石墨烯进行复配

后得到 SC-GC (Granular-carbon with SMX blending and in-situ CaCl_2 impregnation),复配方法参照 GHSC。

1.3 炭材料特性参数表征方法

通过 ASAP2020 型全自动分析仪测定 N_2 吸附-脱附等温线(77 K)后依据 Brunauer-Emmet-Teller (BET)、 t -Plot 和 Barrette-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算表面积、孔容积及孔径分布特性参数。采用 DRXL-I 热导分析仪测定炭材料导热系数,测定范围为 0.015~12 W/(m·K),精度误差小于 5%。

1.4 甲醇吸附/解吸循环实验装置及方法

采用前期研究中组建的液位法吸附脱附容量实验装置^[11-13],对比研究不同类型炭材料-甲醇工质对的吸附速率的影响;实验装置如图 2(a)所示,吸附床内部结构如图 2(b)所示,规格为 $\varphi 150 \text{ mm} \times 530 \text{ mm}$,炭床高度为 280 mm;内设导热翅片组、U 型传热管、主/副多孔制冷剂传质管。蒸发器有效容积为 1.5 L,匹配量程为 0~1 500 mL 液位计。根据前期研究确定的吸附-脱附循环实验条件,本研究中的甲醇吸附/解吸时间仍设为 30 min。加热解吸时热媒温度采用 100 °C,吸附时冷却水温度为 (23 ± 2) °C。

甲醇吸附/解吸循环实验方法如下:

1) 材料填装与抽真空:将预先脱气的炭材料 ($M_{AC} = 1.35 \text{ kg}$) 依据实验批次填充至吸附制冷器内,蒸发器内灌装甲醇制冷剂液体(0.8 kg);开启热媒循环装置,通过 U 型传热管对制冷床进行加热,压力稳定后开启真空隔膜阀 1 和 2,通过 OLF750AF 型二级真空泵对系统抽真空;系统压力降至设定值时,关闭真空隔膜阀 1 和 2、真空泵和热媒循环装置;打开真空隔膜阀 3,并检查 24 h 内系统压力变化情况,当系统压力符合设计要求时,记录蒸发器内甲醇的初始体积 V_0 (mL)。

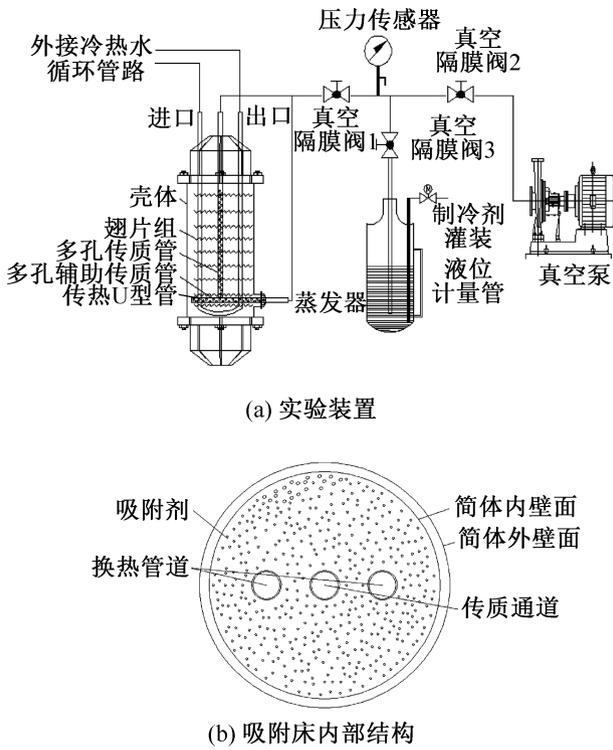


图 2 活性炭-甲醇吸附/脱附特性实验装置

Fig.2 Experimental apparatus for adsorption/desorption characteristics of activated carbon and methanol

2) 吸附制冷过程:通过冷水循环管路对吸附制冷床进行冷却,打开真空隔膜阀 1 和 3;随着甲醇蒸气不断进入吸附床被吸附,当达到设定的吸附时间时(吸附速率测试为 30 min),记录蒸发器液位体积 V_1 (mL)。

甲醇吸附量 Q_{ad} (mg/g):

$$Q_{ad} = \rho_{\text{甲醇}} (V_0 - V_1) / M_{AC} \quad (1)$$

式中: $\rho_{\text{甲醇}}$ 为甲醇密度,mg/mL。

3) 升温解吸过程:关闭真空隔膜阀 1 和 3,系统切换至热媒循环管路对吸附床进行加热,当达到冷凝压力时,开启真空隔膜阀 1 和 3,吸附床解吸的甲醇将在蒸发器中不断冷凝,当达到设定的脱附时间(吸附速率测试为 30 min)时,记录蒸发器内甲醇液位体积 V_2 (mL),通过式(2)计算甲醇脱附量 Q_{de} (mg/g)。吸附量采用连续三个循环实验的平均值。

$$Q_{de} = \rho_{\text{甲醇}} (V_2 - V_1) / M_{AC} \quad (2)$$

1.5 吸附模型及计算方法

基于 1.4 节中的甲醇吸附-脱附循环实验结果进行吸附速率与吸附等温线拟合,计算系统的制冷功率和制冷量。其中,采用 Sokoda & Suzuki 方程计算甲醇吸附速率(式(3)和式(4))^[14-15]。

$$Q(t) = Q^* - (Q^* - Q_{ini}) e^{-kt} \quad (3)$$

$$k = \frac{15D_{S_0}}{R_p^2} e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

式中: Q 为 t 时刻甲醇吸附/解吸量,mg/g; t 为时间,s; Q^* 为平衡吸附/解吸量,mg/g; Q_{ini} 为初始吸附/解吸量,mg/g; k 为吸附速度常数, s^{-1} ; D_{S_0} 为表面扩散系数, m^2/s ; E_a 为表面扩散活化能,J/mol; R_p 为炭材料颗粒平均直径,m; T 为温度,K。

采用基于速度理论的 Langmuir 方程(式(5))与 D-A 方程(式(6))进行吸附等温线拟合与参数计算。

$$Q_L = \frac{k_L Q_L^* (p/p_0)}{1 + k_L (p/p_0)} \quad (5)$$

$$Q_{D-A} = Q_{D-A}^* e^{-(\varepsilon/E)^n} \quad (6)$$

式中: Q_L 为甲醇吸附/解吸量,mg/g; k_L 为吸附量相关计算常数; Q_L^* 为最大吸附/解吸量,mg/g; p 、 p_0 分别为气体压力、饱和状态气体压力,Pa; Q_{D-A} 为甲醇吸附/解吸量,mg/g; Q_{D-A}^* 为最大吸附/解吸量,mg/g; ε 为吸附势,J/mol; E 为特征吸附功,J/mol; n 取 2~6。

不同工况下的制冷量和制冷功率:

$$Q_{ref} = \frac{V \Delta H_{ev}}{W_{ad}} \quad (7)$$

$$N_{ref} = \frac{Q_{ref}}{t_{ad}} \quad (8)$$

式中: Q_{ref} 为单位质量吸附材料对应的制冷量,kJ/kg; V 为炭材料的脱附制冷剂量,L/kg; ΔH_{ev} 为制冷剂在蒸发温度下的汽化潜热,J/mL; W_{ad} 为炭材料用量; N_{ref} 为炭材料制冷功率,kJ/(kg·h); t_{ad} 为炭材料制冷时间,min。

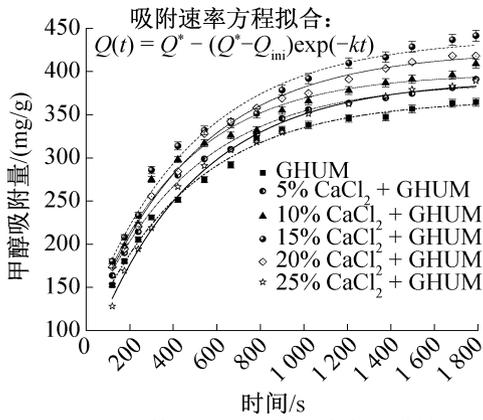
2 实验结果与讨论

2.1 CaCl₂/石墨烯复配对甲醇吸附量的影响

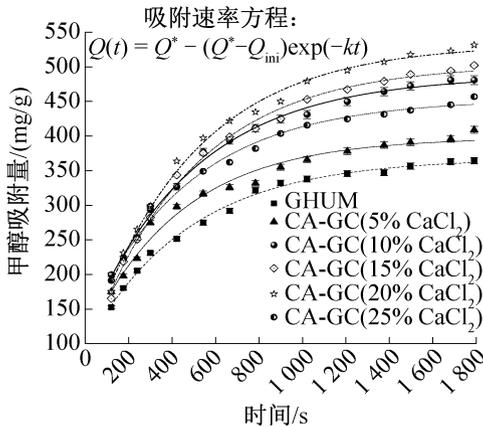
2.1.1 CaCl₂ 浸渍负载对甲醇吸附量的影响

为研究 CaCl₂ 浸渍负载量对炭材料吸附-解吸特性的影响,选取 CaCl₂ 质量分数分别为 5%、10%、15%、20%、25% 进行浸渍负载。图 3 所示为不同 CaCl₂ 浸渍条件下,GHUM-CaCl₂ 复合炭材料对甲醇的吸附量变化曲线;基于 Sokoda & Suzuki 方程计算的拟合参数如表 2 所示。

由图 3(a)和表 2 可知,CaCl₂ 浸渍负载对甲醇吸附量影响显著;随着 CaCl₂ 浸渍量的提升,甲醇吸附量整体呈先增高后降低的趋势。其中,基底材料 GHUM 对应的平衡吸附量为(368.04±4.64) mg/g;CaCl₂ 质量分数为 15%时,复合炭材料的平衡吸附量增至(439.35±11.24) mg/g。当提高 CaCl₂ 质量分数大于 20%时,平衡吸附量有所降低,但仍高于 GHUM。



(a) 基于GHUM的浸渍炭吸附量



(b) 原位浸渍炭吸附量

表 3 所示为浸渍炭与原位嵌合炭孔结构分布、灰分及导热系数,对比表 1 和表 3 可知, CaCl_2 浸渍负载会在一定程度上导致 GHUM 表面及孔道内部的钙沉积现象产生,造成微孔容积下降,从而导致传质通道减少和吸附量下降^[16-17]。因此,选取 CaCl_2 浸渍负载量为 15% 时制备 GHCA 型复合炭材料为后续对比研究的对象。

表 3 浸渍炭与原位嵌合炭性能参数对比

Tab.3 Characteristic parameters of impregnated carbon and in-situ-chimeric carbon

参数	GHUM		CA-GC	
	15% CaCl_2	20% CaCl_2	15% CaCl_2	20% CaCl_2
$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2/\text{g})$	1 138	1 059	1 214	1 189
$V_{\text{T}} / (\text{cm}^3/\text{g})$	0.983 1	0.973 5	1.106 7	1.027 4
$V_{\text{mi}} / (\text{cm}^3/\text{g})$	0.240 7	0.236 9	0.271 0	0.254 1
$V\text{-BJH}_{\text{Ads}} / (\text{cm}^3/\text{g})$	0.921 2	0.932 4	0.990 3	0.950 5
$V\text{-BJH}_{\text{Des}} / (\text{cm}^3/\text{g})$	0.987 8	0.956 7	1.092 8	0.993 6
灰分/%	9.22	9.37	18.98	19.38
$\lambda / (\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}))$	0.602	0.619	0.953	1.058

2.1.2 CaCl_2 原位嵌合对甲醇吸附量的影响

前述研究证实,针对 GHUM 的 CaCl_2 浸渍负载促进了甲醇平衡吸附量的提升,但过高的浸渍浓度伴随着表面积与孔容积的下降。为有效解决该问题,进行了针对炭素前驱体的 CaCl_2 原位嵌合研究。图 3(b) 所示为炭素前驱体进行 CaCl_2 原位嵌合对甲醇吸附速率及平衡吸附量的影响。

由图 3(b) 可知,当对炭素前驱体进行 5% 的 CaCl_2 原位浸渍时,原位嵌合炭材料平衡吸附量为 $(398.03 \pm 8.72) \text{ mg/g}$; 相比于同级别 CaCl_2 浸渍负载炭的甲醇吸附量 $((388.05 \pm 5.41) \text{ mg/g})$ 并未获得显著提升。但随着原位浸渍浓度逐渐提升至 20% 时,原位嵌合炭的平衡吸附量增至 $(533.38 \pm 6.97) \text{ mg/g}$, 比同水平 CaCl_2 浸渍负载炭 $((424.20 \pm 4.33) \text{ mg/g})$ 提升了 25.74%。继续提高原位浸渍浓度至 25% 时,平衡吸附量降至 $(453.24 \pm 6.31) \text{ mg/g}$, 但仍比同水平 CaCl_2 浸渍负载炭 $((390.67 \pm 4.90) \text{ mg/g})$ 提升了 16.02%。

针对炭材料灰分的对比分析结果表明, CaCl_2 的原位浸渍嵌合促进了炭材料灰分含量的提升,并显著高于后浸渍改性炭。当原位浸渍浓度为 20% 时, CA-GC 的灰分含量达到 19.38%。炭材料灰分含量的对

图 3 不同 CaCl_2 复合形式下甲醇吸附速率拟合曲线

Fig.3 Fitting curves of methanol adsorption rate under different CaCl_2 loading methods

表 2 不同 CaCl_2 复合形式下甲醇吸附速率拟合参数

Tab.2 Parameters of methanol adsorption rate under different CaCl_2 loading methods

炭材料	$\text{CaCl}_2 / \%$	$R^2 /$	$Q^* /$	$Q_{\text{mi}} /$	$k /$
		(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	s^{-1}
GHUM	—	0.996 4	368.04 ± 4.64	93.97	0.002 12
	5	0.991 3	388.05 ± 5.41	105.95	0.002 11
	10	0.986 4	398.02 ± 8.72	104.22	0.002 32
	15	0.987 0	439.35 ± 11.24	114.03	0.002 01
	20	0.996 2	424.20 ± 4.33	102.12	0.002 32
	25	0.991 2	390.67 ± 4.90	65.16	0.002 09
CA-GC	5	0.9864	398.03 ± 8.72	104.22	0.002 32
	10	0.9971	487.69 ± 5.92	116.52	0.002 03
	15	0.9948	503.96 ± 6.33	84.04	0.002 09
	20	0.9939	533.38 ± 6.97	88.95	0.002 09
	25	0.9913	453.24 ± 6.31	123.74	0.002 12

比表明, CaCl₂ 原位浸渍炭与后改性炭的另一个显著区别是作为化学吸附点位的钙盐在复合炭材料中存在的形式不同^[3,18-19]。基于 GHUM 的后浸渍改性炭表面的钙盐主要以 CaCl₂ 的形式存在, 而针对炭素前驱体的原位 CaCl₂ 嵌合浸渍则在后续的炭素前驱体炭化及活化阶段被转化成钙氧化物的形式固化在炭骨架结构中, 形成钙盐金属氧化物为主的活性吸附点位, 这也是促进原位嵌合炭对甲醇吸附容量提升的主要原因^[11,20]。

钙离子在炭化与活化过程中对孔道形成及扩孔也有一定的促进作用^[21]。结合对原位嵌合炭的孔结构分布及表面成分的分析(表 3)可知, CaCl₂ 原位嵌合对于炭材料孔结构分布及容积的影响程度相对较低, 总孔容积仍维持在 1.0 cm³/g 以上。

2.2 石墨烯复配强化吸附床导热系数研究

2.2.1 石墨烯复配对导热系数的影响

表 3 中对于 GHUM-CaCl₂ 复合炭材料导热系数的测定表明, 浸渍负载 CaCl₂ 对复合炭材料导热系数的影响并未获得显著性提升, GHCA 的导热系数基本维持在 (0.6±0.02) W/(m·K)。同时, 原位嵌合炭表面的金属氧化物含量的增加, 更为显著的在一定程度上促进了原位嵌合炭的导热系数的增加。当原位浸渍浓度达到 15% 和 20% 时, 导热系数分别增至 (0.953±0.082) W/(m·K) 和 (1.058±0.077) W/(m·K)。

由上述研究可知, 虽然浸渍负载炭和原位嵌合炭使甲醇的平衡吸附量和吸附速率均得到显著提升, 但两种化学吸附剂的耦合方式对炭材料导热系数并未起到显著的改善。在前期探索研究中发现, 石墨烯(SMX)与活性炭的复配对于提升复合炭材料导热系数具有积极作用^[22]。基于此, 本文进一步研究了石墨烯复配对导热系数的影响。图 4 所示为针对 GHUM 的石墨烯混掺复配对导热系数的影响, 其中, 石墨烯的混掺质量分数为 5%~20%。由图 4 可知, 基底材料 GHUM 的导热系数受热流变化的影响不显著, 导热系数稳定区间为 (0.40±0.02) W/(m·K)。石墨烯复配过程明显提高了复合炭材料的导热系数。随着石墨烯质量分数在 10%~20% 范围内变化时, 导热系数随热流变化的稳定区间提升至 (2.4±0.1) W/(m·K)。

2.2.2 联合复配对导热系数的影响

通过 2.2.1 节的研究可知, CaCl₂ 浸渍负载可有效增强甲醇制冷剂的循环吸附量(传质能力提升); 石墨烯混掺则可显著提高炭材料的导热系数(传热能力提升)。为进一步同步提升复合炭材料的传质与传热性能, 继续探讨了 GHUM、CaCl₂、石墨烯的最

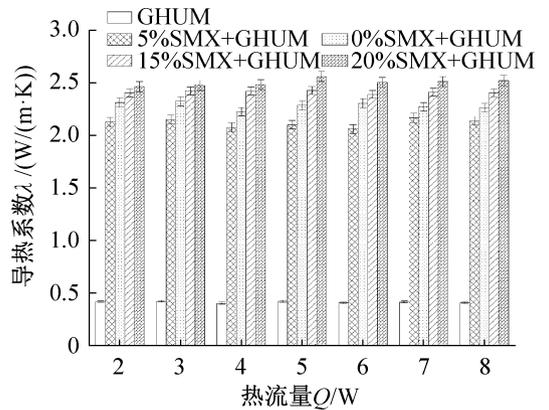


图 4 石墨烯混掺比对导热系数的影响

Fig.4 Influence of grapheme ratio on thermal conductivity

佳复配比例。

以最大平衡吸附量为观测指标, 采用正交表 L₉(3⁴) 进行正交试验设计。正交试验结果表明, 复合致密化炭材料的最佳配比 GHUM: SMX: CaCl₂ 为 65%:13%:22%。通过优化的联合复配比例制备了复合炭材料 GHSC。

图 5 所示为不同类型复合炭材料的导热系数对比, 结果表明, GHSC 导热系数分布范围为 (2.2±0.1) W/(m·K), 分别是基底炭 GHUM ((0.4±0.02) W/(m·K)) 和 GHCA ((0.6±0.02) W/(m·K)) 的 5.5 倍和 3.67 倍。

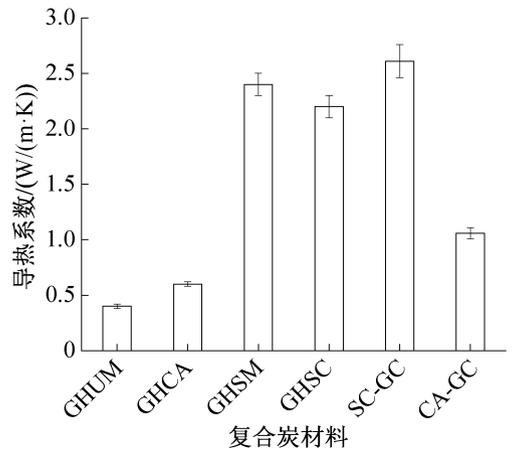


图 5 不同类型复合炭材料导热系数对比

Fig.5 Thermal conductivity comparison of different types of composite carbon materials

对原位嵌合炭 CA-GC 的石墨烯复配进行研究, 在 CA-GC(20% CaCl₂):SMX 为 85%:15% 的比列下, 通过图 1 所示制备方法, 获得了 SC-GC 型复合炭材料。由图 5 可知, SC-GC 的导热系数分布范围为 (2.61±0.15) W/(m·K), 比 GHSC 提高约 18.64%。

此外, 吸附速率曲线拟合结果表明, GHSM 对甲

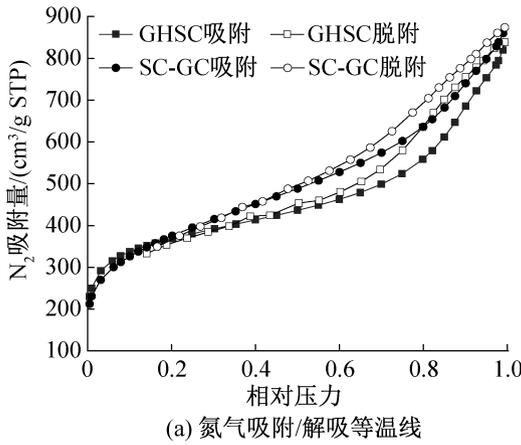
醇的平衡吸附量可达到 (447.77 ± 11.29) mg/g, 与 CaCl_2 浸渍负载炭 GHCA ((439.35 ± 11.24) mg/g) 的吸附量水平相当。

2.3 联合复配炭材料的甲醇吸附/解吸特性

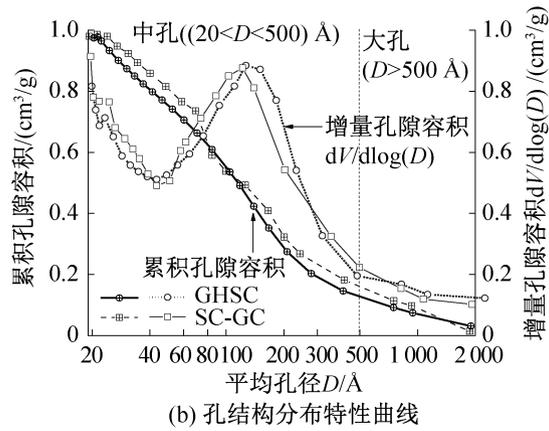
对 GHSC 与 SC-GC 的孔结构分布特性、甲醇吸附-解吸平衡量、表面扩散系数等方面进行对比研究。

2.3.1 联合复配炭材料孔结构分布特性

图 6 所示为 GHSC 与 SC-GC 的 N_2 吸附/解吸等温线及孔结构分布特性曲线, 孔结构分布特性参数如表 4 所示。



(a) 氮气吸附/解吸等温线



(b) 孔结构分布特性曲线

图 6 GHSC 与 SC-GC 的氮气吸附/解吸等温线及孔结构分布特性曲线

Fig.6 Nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore structure distribution curves of GHSC and SC-GC

由图 6(a) 可知, GHSC 与 SC-GC 的 N_2 吸附-脱附等温线均为带有显著回滞曲线的 IV 型吸附-脱附等温线, 表明了发达中孔结构发育。GHSC 与 SC-GC 的 N_2 吸附量分别达到 838、882 cm^3/g STP。由于石墨烯理论比表面积可达到 2 630 m^2/g , 使经过石墨烯复配后的复合炭材料的比表面积 S_{BET} 有所提升, GHSC 与 SC-GC 的 S_{BET} 分别达到 1 343、1 298 m^2/g 。

由图 6(b) 可知, GHSC 与 SC-GC 在平均孔径在

表 4 GHSC 与 SC-GC 孔结构分布特性参数
Tab.4 Parameters of pore structure distribution of GHSC and SC-GC

参数	GHSC	SC-GC
N_2 吸附量 $Q_N/(\text{cm}^3/\text{g STP})$	838.48	882
$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	1 343	1 298
$V_T/(\text{cm}^3/\text{g})$	1.207 4	1.251 4
$V_{\text{mi}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	0.291 6	0.287 8
$V\text{-BJH}_{\text{Ads}}^*/(\text{cm}^3/\text{g})$	0.984 5	1.002 3
$V\text{-BJH}_{\text{Des}}^\#/(\text{cm}^3/\text{g})$	1.108 7	1.100 9
平均孔径 $D/(\text{Å})$	36.92	35.34
四氯化碳吸附值/%	103	110

20~500 Å 区间内, 增量孔隙容积 $dV/d\log(D)$ 均具有明显波峰, 表明两者均具有发达的中孔结构发育。GHSC 与 SC-GC 的总孔容积均达到 1.2 cm^3/g 以上, 基于 BJH 吸附等温模型计算的孔容积 (17~3 000 Å) 分别达到 0.984 5、1.002 3 cm^3/g 。

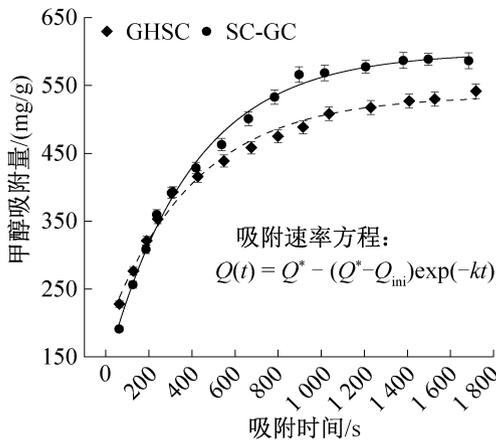
上述对孔结构分布特性的表征表明, 通过联合复配后的复合炭材料保持了同步发达的中、微孔结构, 同时由于石墨烯的混掺, 使复合炭材料的孔容积有所提升。GHSC 与 SC-GC 的四氯化碳吸附值分别达到 103% 和 110%, 也表明两类型复合炭材料对有机蒸气的良好吸附作用。

2.3.2 联合复配炭材料-甲醇工质对吸附特性

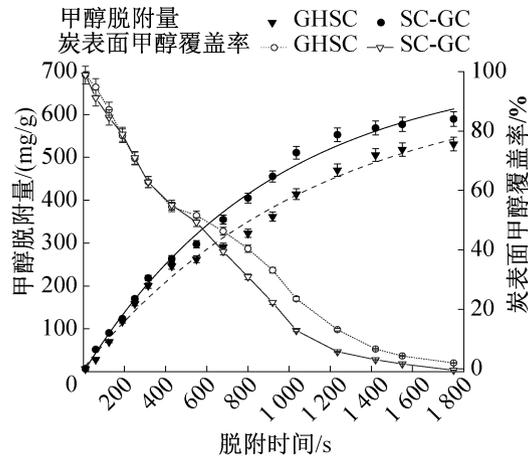
联合复配炭材料吸附速率与表面扩散系数拟合曲线如图 7 所示, 联合复配炭材料甲醇吸附速率拟合参数如表 5 所示。由图 7(a) 所示的 GHSC/SC-GC-甲醇工质对吸附速率拟合曲线可知, 随着吸附时间增大, GHSC 和 SC-GC 对甲醇蒸气的吸附量均逐步提升。其中, 起始吸附阶段 (300 s 前), GHSC 对甲醇吸附量高于 SC-GC。表 5 表明, 基于 Sokoda & Suzuki 方程计算的甲醇初始吸附量顺序为 GHSC (187.88 mg/g) > SC-GC (130.73 mg/g)。但在 300 s 后, 基于原位嵌合炭的 SC-GC 对甲醇的吸附量显著提升, 与 GHSC 的差距逐渐增大, 并趋于稳定。

表 5 中基于 Sokoda & Suzuki 方程计算的最大平衡吸附量 (Q^*) 表明, GHSC 的平衡吸附量达到 (534.94 ± 6.41) mg/g, 是基底炭 GHUM ((358.76 ± 4.18) mg/g) 的 1.49 倍。SC-GC 的甲醇平衡吸附量达到 (598.49 ± 6.48) mg/g, 为其基底炭 CA-GC ((533.38 ± 6.97) mg/g) 的 1.122 倍, 比 GHSC 提升了 11.87%。

图 7(b) 和表 5 所示的甲醇脱附速率拟合结果同时证实, 具有较高导热系数的 SC-GC 获得了更好的



(a) GHSC/SC-GC-甲醇工质对吸附速率拟合曲线



(b) GHSC/SC-GC-甲醇工质脱附速率拟合曲线

图 7 联合复配炭材料吸附/脱附速率拟合曲线

Fig.7 Fitting curves of methanol adsorption/desorption rates of composite carbon materials

Sokoda & Suzuki 平衡脱附量 (712.84 ± 30.66) mg/g), 比 GHSC (674.32 ± 49.54) mg/g) 提升了 5.71%。图 7(b) 中同时计算了炭表面甲醇覆盖率变化情况, 其中, 甲醇覆盖率 (%) 表示炭表面剩余的甲醇量与吸附量的比值, 具体指在吸附-脱附循环过程中, 针对吸附后的炭材料 (吸附量为 Q_{ad}) 在脱附过程中脱附量的变化 (i 时刻的脱附量定义为 Q_{i-de}) 而设定的一个计算参数, 计算式为: i 时刻对应的甲醇覆盖率 = $100\% \times (1 - Q_{i-de} / Q_{ad})$ 。由图 7(b) 可知, 在脱附过程的前 500 s 范围内, SC-GC 与 GHSC 表面的甲醇覆盖率的变化趋势基本一致; 但 SC-GC 在 800 s 后的覆盖率降幅更为显著。

上述结果表明, 相比后浸渍改性, CaCl₂ 原位嵌合能更好的促进后续联合复配材料 SC-GC 的吸附速率和平衡吸附/脱附量的提升。

2.4 联合复配炭制冷床吸附/解吸循环特性

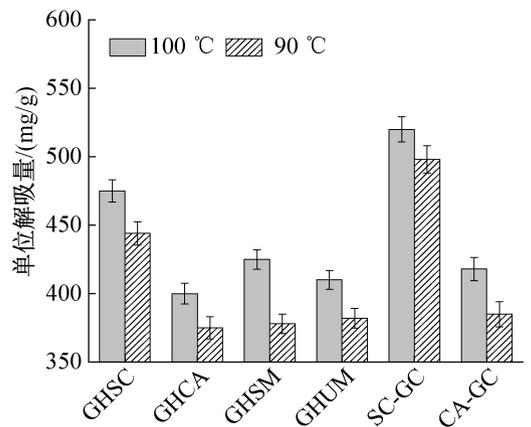
分别以 CaCl₂ 和石墨烯联合复配炭材料 GHSC

表 5 联合复配炭材料甲醇吸附速率拟合参数

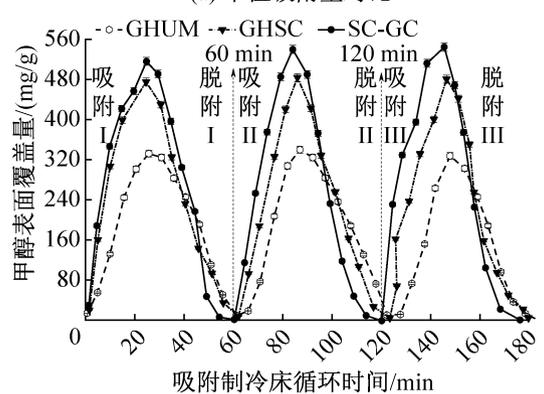
Tab.5 Fitting parameters of methanol adsorption rate of composite carbon materials

过程	炭材料	$R^2/$ (mg/g)	$Q^*/$ (mg/g)	$Q_{ini}/$ (mg/g)	$k/$ s^{-1}
吸附	GHSC	0.991 5	534.94 ± 6.41	187.88	0.002 46
	SC-GC	0.994 7	598.49 ± 6.48	130.73	0.002 54
脱附	GHSC	0.990 3	674.32 ± 49.54	7.49	9.004×10^{-4}
	SC-GC	0.994 5	712.84 ± 30.66	-1.47	0.001 09

与 SC-GC 构建吸附制冷床, 研究解吸温度对吸附-脱附循环特性的影响。设定吸附循环时间为 30 min 吸附+30 min 脱附, 进行了多种炭材料的横向对比, 结果如图 8(a) 所示。结果表明, 解吸温度达到 100 °C 时, 各类炭材料的单位脱附量均比 90 °C 工况有所提升。



(a) 单位吸附量对比



(b) 吸附-解吸循环特性曲线

图 8 连续制冷循环的吸附-解吸特性曲线

Fig.8 Adsorption-desorption characteristic curve of continuous refrigeration cycle

因此, 在 100 °C 的解吸温度下, 研究 GHSC 与 SC-GC 构建的吸附制冷床在稳定制冷期内的三个连续吸附-脱附循环特性, 结果图 8(b) 所示, 对应的制

冷量和制冷功率如表 6 所示。由图 8(b)可知, SC-GC 分别在第 24、84 和 145 min 时达到吸附峰值, 均值为 (533.10 ± 14.17) mg/g。GHSC 则在 25、87 和 147 min 处达到峰值, 均值为 (482.85 ± 3.85) mg/g; 均比 GHUM ((332.12 ± 6.59) mg/g) 显著提升。

由表 6 可知, 当解吸温度为 100 °C, 制冷时间为 60 min 时, 基底炭 GHUM 的制冷量为 (303.37 ± 5.58) kJ/kg; 基于 GHUM 的联合复配炭 GHSC 的制冷量提升至 (441.05 ± 3.53) kJ/kg; 基于原位嵌合炭的联合复配炭 SC-GC 的制冷功率进一步增至 (486.95 ± 9.79) kJ/kg。SC-GC 的制冷功率亦显著高于 GHSC 和 GHUM。

表 6 吸附工质对单位脱附量、制冷量及制冷功率

Tab.6 Desorption capacities, refrigerating capacities and refrigeration power of adsorption working pairs

炭材料	单位脱附量 Q (mg/g)	制冷量 Q_{ref} (kJ/kg)	制冷功率 N_{ref} (kJ/(kg·h))
GHSC	482.85 ± 3.85	441.05 ± 3.53	882.07 ± 8.27
SC-GC	533.10 ± 14.17	486.95 ± 9.79	973.86 ± 15.28
GHUM	332.12 ± 6.59	303.37 ± 5.58	606.71 ± 8.816

对比分析吸附床中心温度发现, SC-GC 吸附床的吸附与解吸过程的最大温差可达 70 °C, 高于 GHSC (64 °C) 和 GHUM (56 °C)。综上可知, SC-GC 与 GHSC 构建的吸附床与冷热流体之间的换热效果更好, 具有更好的同步传热传质性能。

3 结论

本文将炭素前驱体原位 CaCl_2 浸渍过程引入压块活性炭制备工艺中, 制备了新型炭材料 CA-GC 及石墨烯复配炭 SC-GC。并以 GHUM 为基底炭的 CaCl_2 后浸渍负载及石墨烯复配炭为参比, 对不同类型复合炭材料-甲醇工质对的吸附/解吸特性、导热系数及制冷特性进行对比研究, 得到如下结论:

1) 针对基底炭 GHUM 的 CaCl_2 浸渍负载炭对甲醇吸附量有所提升, CaCl_2 浸渍负载量为 15% 时, 吸附量达到最大为 (439.35 ± 11.24) mg/g; 但过高的负载量 (>20%) 引起的钙沉积现象会导致微孔结构堵塞, 从而导致传质通道减少和吸附量下降。

2) 炭素前驱体原位 CaCl_2 嵌合对甲醇吸附量的提升幅度优于浸渍负载炭, CA-GC 型原位嵌合炭的平衡吸附量达到 (533.38 ± 6.97) mg/g, 比同水平 CaCl_2 浸渍负载炭提升了 25.74%。

3) 石墨烯复配对炭材料导热系数的影响显著,

基于 GHUM 的石墨烯与 CaCl_2 浸渍联合复配炭 GHSC 导热系数达到 (2.2 ± 0.1) W/(m·K); 基于原位嵌合炭 CA-GC 的石墨烯复配炭 SC-GC 的导热系数增至 (2.61 ± 0.15) W/(m·K)。

4) GHSC 和 SC-GC 的 Sokoda & Suzuki 平衡吸附量分别达到 (534.94 ± 6.41) mg/g 和 (598.49 ± 6.48) mg/g。具有较高导热系数的 SC-GC 的平衡脱附量达到 (712.84 ± 30.66) mg/g, 亦优于 GHSC ((674.32 ± 49.54) mg/g)。

5) 解吸温度为 100 °C 时, 基于原位嵌合炭耦合石墨烯的 SC-GC 构建的吸附制冷床的连续制冷循环吸附/脱附量 ((533.10 ± 14.17) mg/g)、制冷量 ((486.95 ± 9.79) kJ/kg) 及制冷功率 ((973.86 ± 15.28) kJ/(kg·h)) 均比 GHSC 与 GHUM 显著提升。

本文受 2020 年度黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(哈尔滨商业大学青年学术骨干支持计划)(2020CX06)资助。(The project was by the Basic Scientific Research Funds of Heilongjiang Provincial Universities in 2020 (Young Academic Backbone Support Program of Harbin University of Commerce) (No. 2020CX06).)

参考文献

- [1] CHAUHAN P R, KAUSHIK S C, TYAGI S K. Current status and technological advancements in adsorption refrigeration systems: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 154: 111808.
- [2] ZHAO Chong, WANG Yunfeng, LI Ming, et al. Impact of three different enhancing mass transfer operating characteristics on a solar adsorption refrigeration system with compound parabolic concentrator [J]. Renewable Energy, 2020, 152: 1354-1366.
- [3] ELSAYED E, AL-DADAH R, MAHMOUD S, et al. Adsorption cooling system employing novel MIL-101 (Cr)/ CaCl_2 composites: Numerical study [J]. International Journal of Refrigeration, 2019, 107: 246-261.
- [4] OJHA M K, SHUKLA A K, VERMA P, et al. Recent progress and outlook of solar adsorption refrigeration systems [J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 46: 5639-5646.
- [5] WANG J, HU E, BLAZEWICZ A, et al. Investigation on the long-term performance of solar thermal powered adsorption refrigeration system based on hourly accumulated daily cycles [J]. Heat and Mass Transfer, 2021, 57(2): 361-375.
- [6] 彭佳杰, 潘权稳, 葛天舒, 等. 太阳能热驱动的吸附式冷热联供系统性能测试 [J]. 上海交通大学学报, 2020, 54(7): 661-667. (PENG Jiajie, PAN Quanwen,

- GE Tianshu, et al. Performance test of an adsorption cooling and heating cogeneration system driven by solar thermal energy [J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University*, 2020, 54(7): 661-667.)
- [7] 朱龙潜, 吴池力, 贺伟, 等. 运行模式及参数对吸附制冷系统性能的影响[J]. *机械工程学报*, 2021, 57(8): 255-264. (ZHU Longqian, WU Chili, HE Wei, et al. Investigation of the effect of operating sequences and conditions on the cooling performance of adsorption cooling system [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2021, 57(8): 255-264.)
- [8] 公绪金, 董玉奇. 基于活性炭调控强化吸附制冷效能研究进展 [J]. *冷藏技术*, 2019, 42(2): 44-48. (GONG Xujin, DONG Yuqi. Research progress on strengthening adsorption refrigeration efficiency based on activated carbon regulation [J]. *Journal of Refrigeration Technology*, 2019, 42(2): 44-48.)
- [9] 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 of adsorption refrigeration system driven by low temperature heat source[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.)
- [10] 杨增辉, 王云峰, 李明, 等. 变压强化传质太阳能吸附制冷特性研究[J]. *太阳能学报*, 2018, 39(10): 2745-2752. (YANG Zenghui, WANG Yunfeng, LI Ming, et al. Study on characteristics of solar-driven adsorption refrigeration system with enhanced mass transfer of variable pressure [J]. *Acta Energetica Sinica*, 2018, 39(10): 2745-2752.)
- [11] 公绪金, 董玉奇, 李伟光. 污泥基活性炭-甲醇工质对吸附/解吸特性[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(8): 3626-3634. (GONG Xujin, DONG Yuqi, LI Weiguang. Adsorption/desorption characteristics of sludge-based activated carbon and methanol [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(8): 3626-3634.)
- [12] 公绪金, 董玉奇. 孔结构分布对活性炭-甲醇工质对吸附制冷特性的影响[J]. *制冷学报*, 2020, 41(5): 48-57. (GONG Xujin, DONG Yuqi. Effect of pore structure distribution on adsorption refrigeration with activated carbon-methanol working pair [J]. *Journal of Refrigeration*, 2020, 41(5): 48-57.)
- [13] 公绪金, 董玉奇. 基于活性炭/纳米矿晶/石墨烯致密化复合吸附剂的吸附式制冷系统: 210740788U [P]. 2020-06-12. (GONG Xujin, DONG Yuqi. Adsorption refrigerating system based on densified composite adsorbent of activated carbon/nano mineral crystal/graphene: 210740788U [P]. 2020-06-12.)
- [14] 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 consolidated composite adsorbents in an adsorption refrigeration system [J]. *Journal of Refrigeration*, 2016, 37(6): 79-84.)
- [15] SRIKHIRIN P, APHORNRATANA S, CHUNGPAIBULPATANA S. A review of absorption refrigeration technologies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2001, 5(4): 343-372.
- [16] MUTTAKIN M, PAL A, RUPA M J, et al. A critical overview of adsorption kinetics for cooling and refrigeration systems [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 294: 102468.
- [17] SOUALMI H, KHELFAOUI R. Modeling and simulation study of a solar adsorption refrigeration system to highlight its performance under the desert climate conditions [J]. *Applied Solar Energy*, 2021, 57(3): 205-215.
- [18] PAN Q, SHAN H, TAMAINOT-TELTO Z, et al. Heat recovery for adsorption refrigeration system via pinch technology [J]. *Journal of Thermal Science*, 2022, 31(2): 379-389.
- [19] CHEN W D, CHUA K J. Energy performance analysis and optimization of a coupled adsorption and absorption cascade refrigeration system [J]. *Applied Energy*, 2021, 301: 117518.
- [20] DASORE A, KONIJETI R, NAIK B K, et al. Performance evaluation of adsorption refrigeration system using different working pairs [C]// *Innovations in Sustainable Energy and Technology*. Singapore: Springer, 2021.
- [21] XU Qiangqiang, WU Jianghong, XU Zhe. Performance study of adsorption refrigeration system with composite adsorbent [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2021, 131: 322-331.
- [22] 董玉奇. 基于炭基材料原位调控强化吸附式制冷系统能效研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2021. (DONG Yuqi. Study on enhancement of energy efficiency for adsorption refrigeration system based on in-situ regulated activated carbon composites [D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2021.)

通信作者简介

公绪金,男,博士,副教授,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:吸附制冷,固废资源转化、炭基多功能材料产业化。

About the corresponding author

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