

研究简报

基于 13X 沸石的新型制冷复合吸附剂性能

赵惠忠¹, 张敏², 刘震炎¹, 马晓东¹, 张波³

(¹ 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200030; ² 上海水产大学食品学院, 上海 200090;

³ 河南黄河勘测设计研究院, 河南 郑州 450003)

关键词: 沸石; 复合吸附剂; 吸附量; 填充密度; 太阳能冷管

中图分类号: TB 64; TK 511⁺3

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 05-1150-05

Performance of novel 13X zeolite based refrigerant compound adsorbent

ZHAO Huizhong¹, ZHANG Min², LIU Zhenyan¹, MA Xiaodong¹, ZHANG Bo³

(¹ School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China;

² School of Food Science Technology, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China;

³ Henan Yellow River Geotechnical Institute, Zhengzhou 450003, Henan, China)

Abstract: A series of compound adsorbents with zeolite as the main component were prepared, and the adsorption and desorption performance of these adsorbents were measured. To get the expected compound adsorbent, the filling densities and the forming characteristics of the compound adsorbent were tested. The study showed that the performance of compound adsorbent E was better than that of the original 13X zeolite. The filling densities decreased remarkably with the silica sol content between 0—7%. A solar cooling tube was made from the compound adsorbent E, its coefficient of performance (COP) was about 0.24—0.28.

Key words: zeolite; compound adsorbent; adsorption capacity; filling density; solar cooling tube

引 言

太阳能吸附制冷对环境友好, 在化石能源日渐匮乏的今日越来越受到广泛的关注。吸附制冷工质对的热力学性质、吸附脱附性能、热导率等对吸附制冷系统影响很大, 选用合适的吸附工质对对提高吸附制冷性能有很重要的意义。沸石-水是为常用的一种自然工质对, 由于沸石-水吸附脱附系统是负压系统, 传质速度相比于常压要慢, 沸石内部的热导率比较低且沸石原粉不易成型, 成型后经过多次吸附脱附后容易粉化, 从而堵塞吸附质的通

道。针对以上特点, 很多学者对沸石的热导率、吸附脱附性能以及沸石复合成型都进行了深入的研究。Griesinger 等^[1]对沸石在压力范围 0.1 kPa~3 MPa, 温度范围 210~570 K 之间的热导率进行了研究。Melkon 等^[2]对吸附热泵中沸石吸附床的热扩散系数以及质扩散系数进行了研究。Liu 等^[3]建立了沸石-水为工质对的制冷空调系统的二维非平衡系统的数学模型, 该系统综合考虑了传热和传质系数对系统的影响。Miltkau 等^[4]建立了小型热泵中沸石吸附床水蒸气脱附和吸附的动态传热传质模型, 得出为获得较高的制冷功率, 吸附床厚度不应

2006-07-25 收到初稿, 2006-10-08 收到修改稿。

联系人: 张敏。第一作者: 赵惠忠 (1968—), 男, 博士研究生。

基金项目: 上海市重点学科建设项目 (T1102)。

Received date: 2006-07-25.

Corresponding author: ZHANG Min. E-mail: zhangmin1969.9@126.com

Foundation item: supported by Shanghai Leading Academic Discipline Project (T1102).

超过 2.5 mm。张敏等^[5]对几种不同粒径颗粒状沸石的热导率和吸附性能进行测量,结果与模拟值相吻合。崔群等^[6]采用混合法用沸石分子筛、凹凸棒土、SrCl₂、MgCl₂等原料制备的复合吸附剂并测定水和乙醇在其制备的复合吸附剂上的吸附特性。王国庆等^[7-8]将13X沸石浸泡在不同浓度下的CaCl₂溶液中,得到样品的最大吸附量为51.6%。卢允庄等^[9]将沸石加入一种硅溶胶后,在模具中加压成型制成复合吸附剂,并测得其吸附平衡时热导率为0.23 W·m⁻¹·K⁻¹。刘震炎等^[10]利用该种沸石复合吸附剂^[7]制成了太阳能冷管,其制冷系数(COP)为0.193。

以上的复合吸附剂研究是将吸附剂制作成小的式样片测试吸附性能。而在实际运行的系统中,由于接触热阻以及吸附通道的影响,系统整体成型吸附剂与单个式样的性能要有所差异。本文对整体成型的各复合吸附剂进行性能测试,综合复合吸附剂整体成型性能以及填充密度,配制出适用于太阳能吸附制冷管的复合吸附剂,并将配制的复合吸附剂E应用于太阳能冷管,其制冷系数COP约提高20%。

1 复合吸附剂制备和试验建立

制备复合吸附剂材料的主要原料有两种,吸附剂选用的是上海恒业分子筛有限公司生产的13X沸石原粉,硅溶胶黏结剂选用的为上海实意化学试剂有限公司生产的分析纯AR硅酸钠。制备步骤为,首先将13X沸石原粉进行活化处理8 h,冷却后按照配比分别加入0~20%硅溶胶,每次递增2.5%,共制成B至J 9种试样,将试样搅拌均匀成糊状,振动沉淀12 h。然后将烘箱温度调至50℃进行预烘干24 h,将预烘干后的试样用签子均匀地插6~7个吸附剂通道。再把试样上端用玻璃焊枪封闭并接一根直径8 mm的引出管后加入纯净水200 ml,并将其放入烘箱内。按照图1热排空示意图进行测试系统的连接。后即可进行排空试验,排空步骤主要包括:将烤箱温度从室温逐步升至325℃,待脱附基本完成后,用玻璃焊枪封闭排空管焊接点。关闭烘箱电加热,打开烘箱前门,冷却吸附剂至环境温度,24 h后可以开始测试脱附和吸附性能,主要测试步骤如下:设定吸附床温度和冷凝温度;每隔20 min记录一次脱附量;连续记录4 h至吸附剂脱附完成。设定蒸发温度并打开

烘箱前门,用风扇迅速冷却吸附床;每隔20 min记录一次吸附量;连续记录8 h至吸附剂完成吸附。

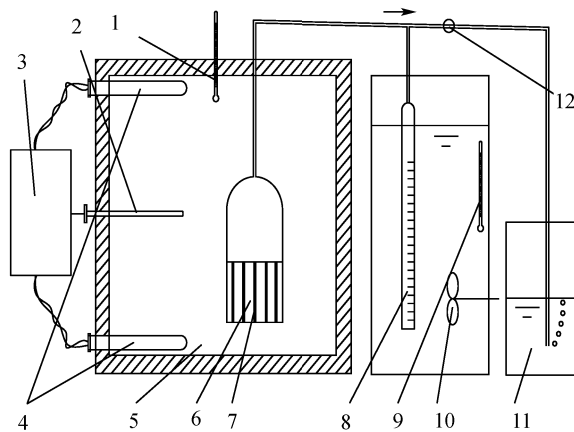


图1 热排空法的系统原理图

Fig. 1 Schematic diagram of steam vacuum method

- 1—oven thermometer; 2—thermocouple;
3—temperature controlling instrument; 4—up/down electric heater; 5—oven; 6—adsorbent bed;
7—adsorbent channel; 8—measurement tube;
9—condensation and evaporation thermometer;
10—fan; 11—beaker; 12—jointing pot

2 试验结果和分析

2.1 复合吸附剂闭式吸附和脱附性能

图2为部分吸附剂在一个周期的闭式吸附脱附性能,脱附过程中吸附床温度为200℃,冷凝蒸发温度均为20℃,环境平均温度为19℃。试样A为13X沸石原粉试样。复合吸附剂E、H和J分别含有7.5%、15%和20%的硅溶胶黏结剂。

在脱附过程中,复合吸附剂E的脱附速率最高,而复合吸附剂J脱附速率最低。当脱附时间为4 h,吸附剂A、E、H和J的脱附率分别是16.7%、17.0%、16.0%和15.1%,复合吸附剂E脱附率比13X沸石原粉试样高1.4%,而复合吸附剂H和J分别比13X沸石原粉低4.8%和9.9%。

在吸附过程中,13X沸石原粉和复合吸附剂E吸附速度较快,4 h时,吸附率分别比复合吸附剂J高9.6%和6.4%;8 h时,13X沸石原粉和复合吸附剂E吸附率分别比复合吸附剂J高8.3%和8.6%。整个吸附过程中,4个试样的吸附率变化分别是15.9%、16.0%、14.4%和12.5%,复合

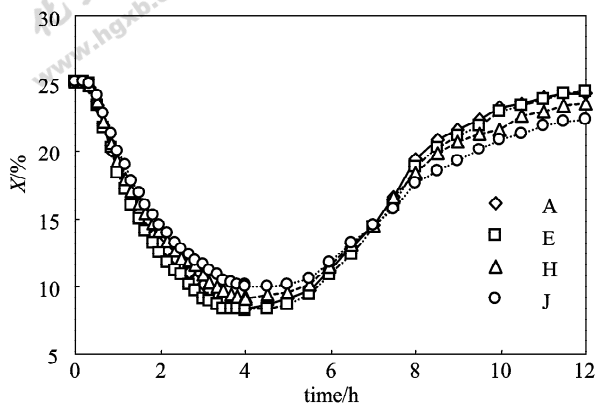


图 2 复合吸附剂的脱附和吸附性能

Fig. 2 Desorption and adsorption performance of compound adsorbent

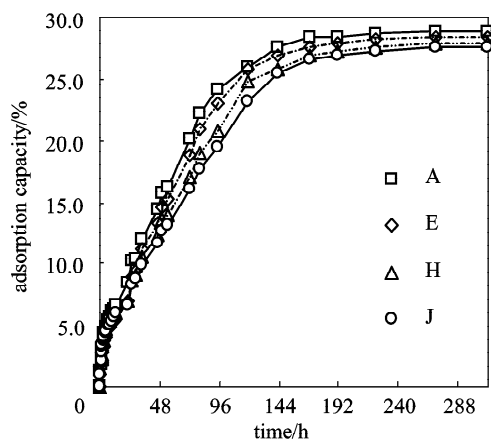


图 3 复合吸附剂的最大吸附性能

Fig. 3 Maximum adsorption performance of compound adsorbent

吸附剂 E 的吸附量比 13X 沸石原粉高 1.0%，而复合吸附剂试样 H 和 J 吸附量分别比 13X 沸石原粉低 9.1% 和 21.3%。

2.2 复合吸附剂最大吸附量

图 3 为部分吸附剂的最大吸附性能试验结果，复合吸附剂最大吸附量的测试样品的制备与闭式吸附样品制备相同，但其测试的是吸附剂在 0.1 MPa 的湿环境下复合吸附剂的开放式吸附性能。先将各复合吸附剂放入温度为 325℃ 烘箱进行完全脱附，次日开始测量其吸附数据，数据记录开始 4 h 内，20~30 min 记录一组数据，随着吸附速度的减慢，逐渐延长测试间隔，试验共历时 14 d。与图 2 的闭式吸附性能相比得出，开放式吸附速率远小于闭式吸附。完成 16% 的吸附量，开放式吸附耗时约为 70 h，是闭式吸附时间的 9 倍。复合吸附剂的最大开放式吸附率和添加的硅溶胶含量呈负相关，即没有添加硅溶胶的 13X 沸石原粉吸附率最大而添加 20% 的复合吸附剂 J 最小，两者相差 4.7%。

图 4 为各复合吸附剂在不同时刻的吸附率随添加硅溶胶含量的关系。在吸附过程中，其开放式吸附速率相差较大，在不同时间段的各个吸附剂吸附速率也不同，在吸附最初的 24 h，各个吸附剂的吸附率分别是 8.4%、7.0%、7.0% 和 6.7%，最大偏差为 1.7%，各个吸附剂的吸附率差值随着时间而增加，在 96 h 时刻，最大偏差为 4.7%。复合吸附剂 E 在此时间段的吸附速率明显高于 H 和 J。而后，各吸附剂的吸附率差值又逐步缩小，试验结束时各个吸附剂的最大吸附率的差值为 1.3%。理想的吸附工质对应该是初始阶段吸附速率比较高，

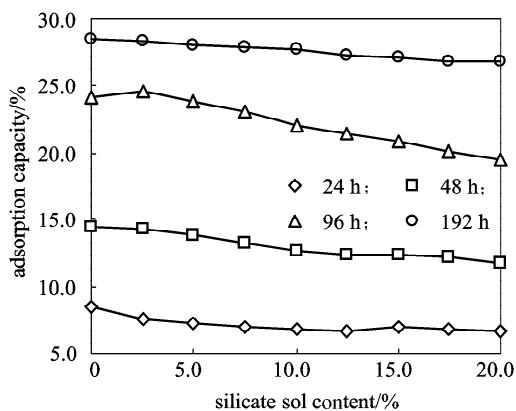


图 4 复合吸附剂在不同时刻吸附率的变化

Fig. 4 Adsorption capacity with silicate sol content at different time

从而能提高制冷功率和缩短循环周期。而吸附剂 E 在吸附的初始阶段吸附速率比较大，是比较合适的复合吸附剂。

2.3 复合吸附剂的填充密度

复合吸附剂填充密度是指单位体积内可以填充的复合吸附剂的质量。图 5 为各复合吸附剂的填充密度随硅溶胶含量的变化。其中填充密度 1 指的是复合吸附剂中 13X 沸石的填充质量和体积的比值；填充密度 2 是复合吸附剂总质量（包含添加的硅溶胶质量）与填充体积的比值。

13X 沸石原粉的填充密度为 $0.59 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，当 13X 沸石加水调制后，其填充密度 1 迅速增加至 $1.04 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。随着添加硅溶胶含量的增加，复合吸附剂的填充体积增加而填充密度下降。硅溶胶从 0 变化至 7% 时，复合吸附剂的填充

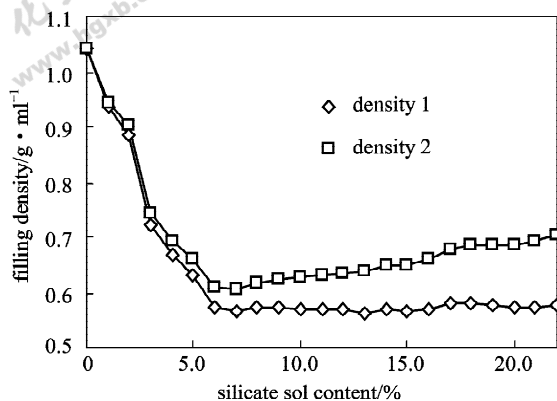


图5 复合吸附剂填充密度随硅溶胶含量的变化

Fig. 5 Filling density of compound adsorbent with silicate sol content

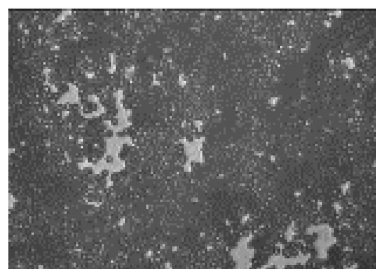
密度 1 从 $1.04 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 迅速下降至 $0.56 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，下降了 45.7%。硅溶胶从 7% 变化至 22% 时，复合吸附剂的填充密度 1 变化很小，仅为 2.0%。

填充密度 2 可以直接反映复合吸附剂的内部通道的状况。在硅溶胶含量在 0~7% 变化时填充密度 2 明显下降，并且在硅溶胶含量 7%~8% 时达到极小值，表明此过程加入的硅溶胶使得 13X 沸石的粉粒之间距离变大，在该区域内 13X 沸石内的制冷剂通道最为畅通。如果添加硅溶胶含量大于 7%，随着硅酸钠的继续加入，填充密度 2 开始增加，但是体积几乎没有变化，这表明继续加入的硅酸钠填充在内部通道之中。

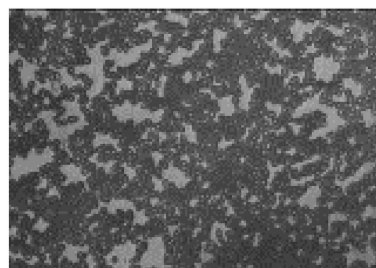
图 6 为 13X 沸石、复合吸附剂 E 和 H 放大 400 倍的照片，照片由型号 IBE200 荧光倒置显微镜拍摄。照片中 13X 沸石呈圆形小颗粒，硅溶胶无色透明。试样 a 为 13X 原粉加纯净水调制，试样 b、c 分别为加入 7.5% 和 15% 硅溶胶的复合吸附剂。可以看出，试样 a 中 13X 沸石粉粒相互之间比较致密，而试样 b 在添加了 7.5% 的硅溶胶后，其 13X 沸石粉粒之间距离明显变大，彼此的小颗粒之间产生了部分间隙，该间隙的形成有利于吸附和脱附过程中制冷剂的流动。而试样 c 在添加 15% 硅溶胶后，与试样 b 没有太大的差别，由此也可以得出，硅溶胶含量在 0~7.5% 变化时，对复合吸附剂填充密度影响较大。

2.4 复合吸附剂性能汇总

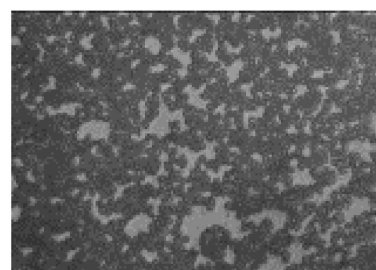
表 1 为各个复合吸附剂闭式与开放式吸附脱附性能以及填充密度的性能汇总。随着硅溶胶的添加，各个复合吸附剂的整体成型以及成型后强度发



(a) 13X zeolite (sample a)



(b) compound adsorbent E (sample b)



(c) compound adsorbent H (sample c)

图 6 复合吸附剂照片

Fig. 6 Microphotographs of compound adsorbent ($\times 400$)

生明显变化，在硅溶胶添加量为 0~5% 时，复合吸附剂成型性能变化明显，而硅溶胶添加量为 5%~20% 时，各复合吸附剂整体成型性能变化不大。由于在太阳能真空管复合吸附剂被填充在一根长 1600 mm、直径为 47 mm 的管内，经过多次吸附脱附，复合吸附剂是否会保持最初的成型状态以及吸附质通道的畅通对太阳能冷管性能影响很大。综合各个复合吸附剂的吸附和脱附性能，复合吸附剂 E 被选择应用于太阳能冷管，试验测得其制冷系数 COP 约为 0.24~0.28^[11]，相比选用加压成型的复合吸附剂^[7]制成的太阳能冷管^[8] (COP 为 0.193)，其 COP 提高了 20%。

3 结论

本文以 13X 沸石原粉为主要成分添加不同配比硅溶胶配制新型制冷复合吸附剂，并测试了各个复合吸附剂的吸附和脱附性能、最大吸附量、

表 1 复合吸附剂性能汇总

Table 1 Performance of compound adsorbent

Sample No.	Silicate sol content/%	Close system		Open system $X_{max}/\%$	Filling density, $D \times 10^{-3} / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
		Desorption capacity, $X_{de}/\%$	Adsorption capacity, $X_{ad}/\%$		
A	0	8.3	24.4	28.9	0.59
B	0	8.2	24.4	28.9	1.04
C	2.5	8.3	24.4	28.7	0.8
D	5	8.3	24.2	28.5	0.63
E	7.5	8.4	24.3	28.4	0.57
F	10	8.7	24.1	28.3	0.57
G	12.5	8.9	23.8	27.8	0.57
H	15	9.2	23.6	28	0.57
I	17.5	9.5	23.1	28	0.58
J	20	10.1	22.4	27.6	0.57

填充密度以及各复合吸附剂的整体成型性能。通过试验得到以下结论。

(1) 复合吸附剂 E 的闭式吸附量比 13X 高 1.0%，脱附率比 13X 试样高 1.4%，在封闭系统吸附脱附性能均优于 13X 沸石原粉。

(2) 复合吸附剂的开式吸附速率远小于闭式吸附速率，并且最大开式吸附率和添加的硅溶胶含量呈负相关。各个复合吸附剂的吸附速率在不同时段不同，复合吸附剂 E 在初始阶段吸附速率较高，比较适用于作吸附制冷工质对。

(3) 复合吸附剂的 13X 沸石填充密度在硅溶胶为 0~7% 时下降了 45.7%，而在硅溶胶 7%~22% 时变化仅为 2.0%。

(4) 复合吸附剂 E 被应用于太阳能冷管，试验测得其制冷系数 COP 约为 0.24~0.28。

References

[1] Griesinger A, Spindler K, Hahne E. Measurement and theoretical modeling of the effective thermal conductivity of zeolites. *Heat and Mass Transfer*, 1999, **42**: 4363-4374

[2] Melkon T, Ayse E S. The effects of thermal and mass diffusivities on the performance of adsorption heat pumps employing zeolite synthesized on metal supports. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, **28**: 195-203

[3] Liu Y, Leong K C. The effect of operating conditions on the performance of zeolite/water adsorption cooling system. *Applied Thermal Engineering*, 2005, **25**: 1403-1418

[4] Miltkau T, Dawoud B. Dynamic modeling of the combined heat and mass transfer during the adsorption/desorption of water vapor into/from a zeolite layer of an adsorption heat pump. *International Journal of Thermal Sciences*, 2002,

41: 753-762

[5] Zhang Min (张敏), Lu Yunzhuang (卢允庄), Wang Ruzhu (王如竹). Experimental study on the adsorption and heat transfer performance of zeolite-water working pair. *Acta Energiæ Solaris Sinica* (太阳能学报), 2003, **24** (1): 37-40

[6] Cui Qun (崔群), Chen Haijun (陈海军), Zhu Yuezhao (朱跃钊), et al. Adsorption performance of composite adsorbent for adsorption refrigeration. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (10): 1860-1864

[7] Wang Guoqing (王国庆), Lin Yong (林勇), Wu Feng (吴锋), Chen Shi (陈实). Preparation of composite adsorbent for adsorption refrigeration by soaking in solution. *Transactions of Beijing Institute of Technology* (北京理工大学学报), 2005, **25** (10): 919-922

[8] Wang Guoqing (王国庆), Lin Yong (林勇), Wu Feng (吴锋), Chen Shi (陈实). The preparation and performance of composite adsorbent for adsorption refrigeration. *Hebei Chemistry* (河北化工), 2005, **2**: 40-42

[9] Lu Yunzhuang (卢允庄), Liu Zhenyan (刘震炎). Performance investigation and application of the zeolite NaX composite adsorbent. *Journal of Shanghai Jiao Tong University* (上海交通大学学报), 2001, **35** (5): 729-732

[10] Liu Zhenyan (刘震炎), Zhao Huizhong (赵惠忠), Xu Haifeng (徐海峰), et al. Experimental research of mechanism and structure performance of solar cooling tube. *Journal of Shanghai Jiao Tong University* (上海交通大学学报), 2004, **38** (10): 1635-1638

[11] Zhao Huizhong (赵惠忠), Liu Zhenyan (刘震炎), Zhang Min (张敏), et al. Mechanism and experimental study of solar cooling tube. *Journal of Henan Agricultural University* (河南农业大学学报), 2006, **40** (1): 83-86