

吸附制冷中 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 的化学吸附前驱态研究*

王丽伟 王如竹** 吴静怡 王 凯

(上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海 200030)

摘要 作为一种化学吸附制冷工质对, 在吸附制冷条件下, $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 在发生化学吸附之前, 由于 van der Waals 力相对于化学反应力作用距离比较长, 所以一般要先发生物理吸附. 这个状态称为化学吸附前驱态. 通过控制氯化钙不同的膨胀、结块现象, 在氨络合物的屏蔽系数作用下实现 NH_3 气体分子与 Ca^{2+} 之间不同的距离长度, 从而得到了不同的化学吸附前驱态. 结果表明, 吸附剂发生严重膨胀现象而没有发生结块现象时, 由于化学吸附前驱态中 NH_3 气体分子与 Ca^{2+} 之间距离较长, 吸附过程所需要的活化能增加, 吸附剂在反复的吸附、解吸过程中出现衰减现象. 而在吸附剂发生结块现象时, 由于 NH_3 气体分子与 Ca^{2+} 之间距离受到有限空间的控制, 从化学吸附前驱态过渡到化学吸附态所需要的活化能相对较小, 其吸附性能不再出现衰减趋势. 利用化学吸附前驱态研究了吸附制冷等压线, 结果也表明, 在 Ca^{2+} 的分布没有对 NH_3 气体分子的渗透性能产生影响的前提下, 化学吸附前驱态对试验结果起着决定性作用.

关键词 制冷 化学吸附 化学吸附前驱态 衰减 活化能

环境恶化、资源匮乏是目前全球人类所面临的共同问题, 如何在保护环境的同时合理利用资源也越来越成为人们研究的热点. 吸附式制冷作为一种以可再生能源以及低品位余热驱动的绿色制冷技术^[1], 目前越来越得到了人们的关注.

吸附制冷主要包括物理吸附和化学吸附. 氯化钙-氨作为化学吸附工质对, 在具有吸附量大的优点的同时, 也存在吸附性能不稳定^[2,3]、传热传质差^[4~6]等缺点. 在提高氯化物-氨传热传质性能以及解决其在吸附过程中的结块现象方面,

2004-03-29 收稿, 2004-06-14 收修改稿

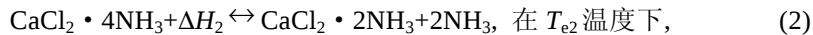
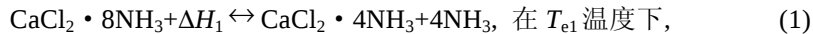
* 国家杰出青年科学基金(批准号: 50225621)

** E-mail: rzwang@sjtu.edu.cn

Vasiliev^[4]、Mauran 工作组^[5~7]、Enibe^[8]、Tokarev^[9]和Dellero^[10,11]等都进行了研究,但其化学吸附机理方面的研究未见报道.为了深入研究氯化钙-氨性能衰减特性以及吸附特性,本文采用氯化钙-氨为吸附制冷工质对,从化学吸附前驱态以及活化能角度研究了氯化钙-氨的吸附机理.

1 氯化钙-氨的化学吸附

CaCl_2 与 NH_3 之间的化学反应为一种络合关系,其反应公式为



式中 ΔH_1 , ΔH_2 和 ΔH_3 为化学反应焓; T_{e1} , T_{e2} 和 T_{e3} 为反应平衡温度.

作为一种过渡金属元素的络合物, CaCl_2 与 NH_3 之间可以通过 sp^3d^4 杂化轨道形成正十二面体构型的 8 配位数络合物^[12,13].

在吸附制冷过程中,从吸附的理论来讲,由于 van der Waals 力与距离的 7 次方成反比,相对于化学吸附来讲,这个距离较长,所以对于发生化学吸附的分子,一般先发生物理吸附^[14],这个状态称为化学吸附前驱态. $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 的化学吸附曲线见图 1(a)^[14]. 当化学吸附前驱态相对稳定时,势能一般降到了物理吸附态的最低值. 此时,当 Ca^{2+} 离子与 NH_3 的距离进一步接近时,由于斥力的增加,势能从物理吸附的最低点开始回升. 当势能曲线与化学反应的曲线相交时, NH_3 开始落入化学吸附的势阱. 这样化学吸附所需要的活化能则为 E_a .

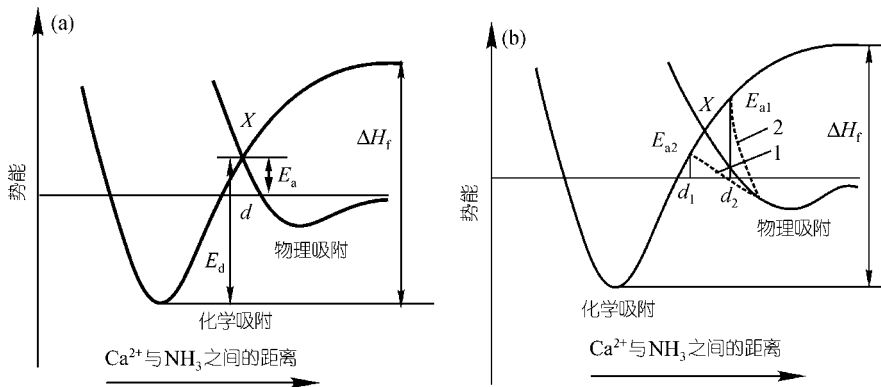


图 1 CaCl_2 对 NH_3 的吸附

(a) 化学吸附势能曲线, (b) 不同条件下的化学吸附前驱态

通过图 1 可知, 化学吸附前驱态对吸附制冷过程的影响很大. 如果在氨络合物形成过程中, 当 Ca^{2+} 所络合的 NH_3 达到一定的配位数时, 其屏蔽系数, 即对于

每个配离子来讲斥力对引力的比值也会增加, 在这种状态下, 如果 Ca^{2+} 与 Ca^{2+} 之间的距离较远, 屏蔽系数使 NH_3 无法接近 Ca^{2+} , 例如距离为图 1(b)中的 d_2 , 那么化学吸附前驱态是处于图 1(b)中的曲线 2, 这样化学吸附所需要的活化能就会比图 1(a)中的前驱态曲线所需要的活化能大, 过渡到化学吸附相对来说会较为困难. 如果有外在的条件缩短 Ca^{2+} 与 NH_3 之间的距离, 例如化学吸附前驱态处于图 1(b)中的曲线 1, 情况则会完全相反. 为了研究 Ca^{2+} 与 NH_3 之间不同距离时化学吸附前驱态对吸附制冷的影响, 本文采用控制 CaCl_2 膨胀空间的方法, 对其化学吸附前驱态以及活化能进行了研究.

2 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 在吸附制冷条件下的化学吸附前驱态研究

2.1 试验装置简介

为了实现 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 在吸附制冷条件下不同的化学吸附前驱态, 所设计的吸附床与吸附性能测试系统见图 2.

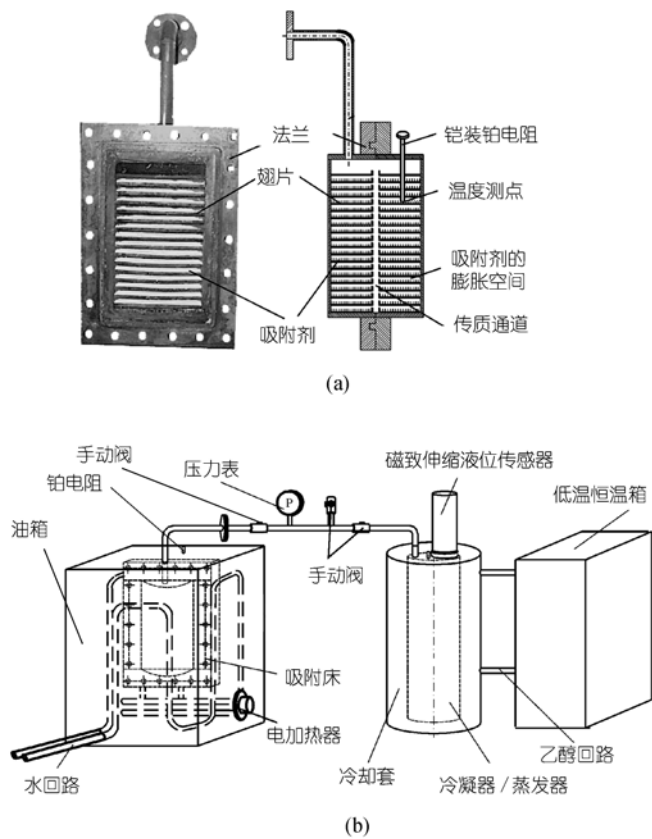


图 2 吸附床及吸附性能测试系统
(a) 吸附床, (b) 吸附性能测试系统简图

吸附床(图 2(a))的设计采用了两个半圆柱结构,中间通过法兰连接来实现密封.翅片与翅片之间的空间高度为 12mm.通过调整吸附剂在翅片上不同的铺放厚度可以实现吸附剂不同的膨胀与结块现象,而吸附剂不同的膨胀以及结块状态可以实现 Ca^{2+} 与 NH_3 之间不同的距离,从而得到不同的化学吸附前驱态.吸附剂在翅片上的厚度可在 2~6 mm 之间任意调整.将吸附剂的膨胀空间与吸附剂的体积比例定义为 R_{as} ,试验中所采用的吸附剂的厚度值分别为 2, 3, 4 和 5 mm,相应的 R_{as} 值为分别为 5 : 1, 3 : 1, 2 : 1 和 1.4 : 1.

吸附剂对氨的吸附性能的测试装置(图 2(b))主要包括吸附床以及冷凝器/蒸发器两部分.吸附床解吸过程由电加热器的加热来实现,吸附过程则通过水回路的冷却来实现.冷凝器/蒸发器的温度主要由低温恒温箱通过乙醇的外循环来控制.低温恒温箱的控温范围在 $-40\sim 90^\circ\text{C}$ 之间.吸附量主要通过磁致伸缩液位传感器的测量来实现,磁致伸缩液位传感器的测量误差仅为 0.05%.试验中水回路的水温控制在 25°C 左右,油箱中导热油最高的加热温度控制在 140°C 左右.

2.2 吸附性能衰减条件下的化学吸附前驱态研究

在蒸发温度为 0°C ,吸附剂的温度为 40°C ,吸附床的最高解吸温度为 135°C 的条件下,对不同厚度的吸附剂进行反复吸附、解吸试验,考虑到吸附剂的吸附热与吸附剂的质量成正比,所以在吸附剂的吸附、解吸过程中,按照吸附、解吸时间与不同厚度的吸附剂质量成正比的比例关系来控制工作过程.试验中吸附剂的循环吸附量见图 3.图中将 R_{as} 值为 5 : 1, 3 : 1, 2 : 1 以及 1.4 : 1 的样品分别定义为样品 1~样品 4.通过图 3 可以看出, R_{as} 为 5 : 1(样品 1)时吸附剂的吸附性能与 R_{as} 为 3 : 1(样品 2)时吸附剂的吸附性能曲线较为相似,都产生了衰减,而且衰减后的循环吸附量相近. R_{as} 为 2 : 1(样品 3)与 R_{as} 为 1.4 : 1(样品 4)的吸附剂基本不存在衰减现象,吸附剂的性能在第二次吸附后就开始稳定下来. R_{as} 为 2 : 1(样品 3)的吸附剂的循环吸附量稳定在 0.71 kg/kg 左右,而 R_{as} 为 5 : 1(样品 1)的循环吸附量则从 0.75 kg/kg 一直衰减到 0.57 kg/kg .与稳定后的性能相比,其最大

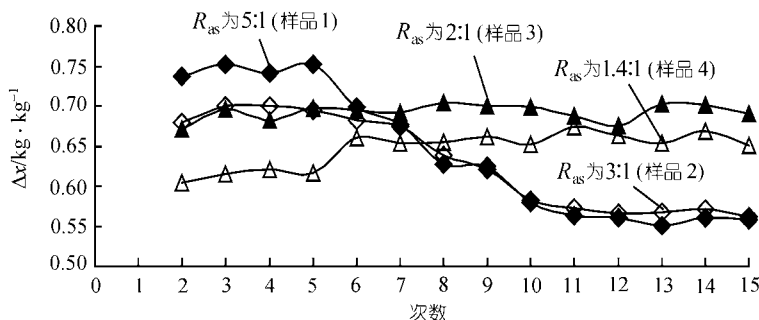


图 3 氯化钙的吸附性能衰减曲线

衰减量可以达到 31.6%.

将比较典型的样品 1、样品 3 吸附后的情况进行对比, 结果见图 4. 通过图 4 可以看出, 对于样品 1(图 4(a)), 由于膨胀空间较大, 吸附剂出现了严重的膨胀现象, 但不存在结块, 样品 3(图 4(b))吸附后则出现了严重的结块现象.

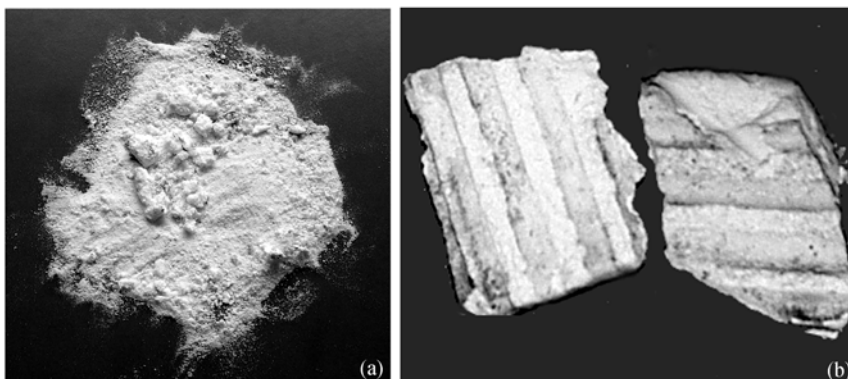


图 4 吸附剂吸附后的形态
(a) R_{as} 为 5 : 1 的吸附剂(样品 1), (b) R_{as} 为 2 : 1 的吸附剂(样品 3)

在吸附剂冷却吸附过程中, 吸附速度大于脱附(解吸)速度. 这时吸附净速度 K_v 的公式为

$$K_v = \frac{d\theta}{dt} = k_a(1-\theta)p - k_d\theta, \quad (4)$$

式中, θ 为表面覆盖度, 可以表示为吸附量 x 与最大吸附量 $x_{\max}$ 的比值, $x_{\max}$ 为 1.225kg/kg, 即 8mol/mol. 按照 Arrhenius 活化能公式^[3,15], 吸附过程中的反应速率常数 k_a 与解吸过程中的反应速率常数 k_d 分别为

$$k_a = A \exp \frac{-E_a}{RT}, \quad (5)$$

$$k_d = A \exp \frac{-E_d}{RT}, \quad (6)$$

式中, A 为指前因子, R 为通用气体常数, E_a 称为吸附活化能, E_d 为解吸活化能, 其值为吸附活化能 E_a 与吸附热 q 之和^[14]. T 为吸附温度. 将(5)和(6)式代入到(4)式并取对数, 则

$$\ln K_v = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \ln \left[(1-\theta)p - \theta \exp \left(\frac{q}{RT} \right) \right]. \quad (7)$$

(7)式中指前因子 A 一般为定值, q 为吸附热. E_a 一般与吸附净速度的对数值成反比. 为了研究化学吸附前驱态的影响, 在指前因子无法确定的前提下, 对两个比较典型的曲线, 样品 1 与样品 3 的衰减曲线的不同反应点的平均 $\ln K_v$ 值进行了分析, 结果见图 5.

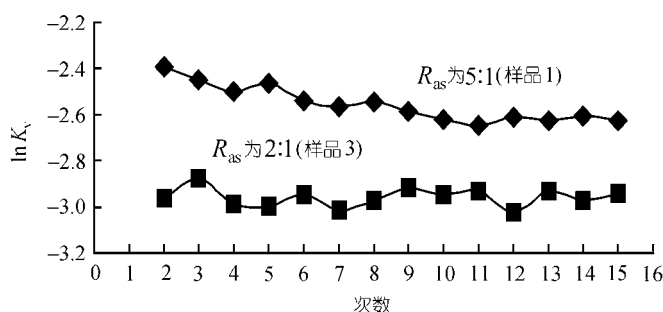
图 5 不同试验点的 $\ln K_v$

图 5 中样品 3 的 $\ln K_v$ 变化不大, 按照 E_a 与 $\ln K_v$ 的关系, 可知对于样品 3, 活化能在吸附剂的反复实验中变化不大. 这主要由于吸附剂发生了结块现象, 吸附剂中 Ca^{2+} 与 NH_3 之间的距离在有限空间的约束下, 一直调整不大. 这个结果与图 1 的化学吸附原理比较符合, 即在 Ca^{2+} 与 NH_3 之间的距离不发生变化的条件下, 所需的活化能也应为一个定值. 而图 5 中样品 1 所对应的 $\ln K_v$ 在前 10 次的试验中一直下降, 直到第 11 次以后趋于平稳. 按照活化能与 $\ln K_v$ 之间的反比关系, 可知活化能在前 10 次的实验中一直趋于增长趋势, 在 11 次以后开始趋于平稳. 将这个结果与化学吸附机理, 即图 1 也比较符合. 由于样品 1 的 R_{as} 值较大, 具有足够的膨胀空间, 所以在前 10 次的试验中, Ca^{2+} 与 NH_3 之间的最短距离应该处于不断地向增长方向调整, 这样必然导致化学吸附前驱态过渡到化学吸附态所需要的能量, 即活化能增加, 而在第 11 次实验以后, 由于吸附剂的膨胀已经充满了整个翅片之间的空间, 进一步的膨胀受到了有限空间的限制, 所以 Ca^{2+} 与 NH_3 之间的最短距离调整不大, 这时所需要的活化能也趋于稳定.

图 5 的分析结果可以很好地说明图 3 的吸附剂性能衰减情况. 样品 3 由于在反复吸附、解吸过程中所需要的活化能变化不大, 所以其吸附性能在反复试验过程中比较稳定, 而样品 1 由于活化能在前 10 次的实验中一直在增加, 这样导致同样的加热、冷却条件下, 吸附剂的吸附量减少, 即性能出现衰减情况.

为了进一步研究氯化钙吸附氨过程中的化学吸附前驱态, 在吸附性能已经稳定的条件下, 对 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 进行了等压吸附性能测试.

2.3 等压吸附过程中的化学吸附前驱态

2.3.1 吸附剂吸附过程中 Ca^{2+} 分布

研究等压吸附状况的吸附前驱态之前, 需要确定吸附剂在吸附床中 Ca^{2+} 的分布状态. 为了确定 Ca^{2+} 的分布状态, 对吸附性能稳定后吸附剂在吸附床中的充满状态进行了分析. 将样品 1 在吸附床中吸附后与解吸后的状态进行了对比, 结果见图 6. 通过图 6 可以看出, 由于 1mol 的吸附剂解吸后仍然至少络合着 2mol

的氨, 所以吸附剂仍然膨胀并充满着整个翅片之间的空间. 吸附剂吸附后由于所络合的氨量的增加, 吸附剂膨胀严重并从翅片之间的空间中溢出, 进入到传质通道之间. 由于吸附剂的传质通道所占空间很小, 仅为吸附剂的有效空间(翅片与翅片之间的空间)的 5.8%, 所以对于吸附过程中 Ca^{2+} 在吸附床中的分布, 可以认为吸附剂吸附过程中一直充满着翅片与翅片之间的空间.

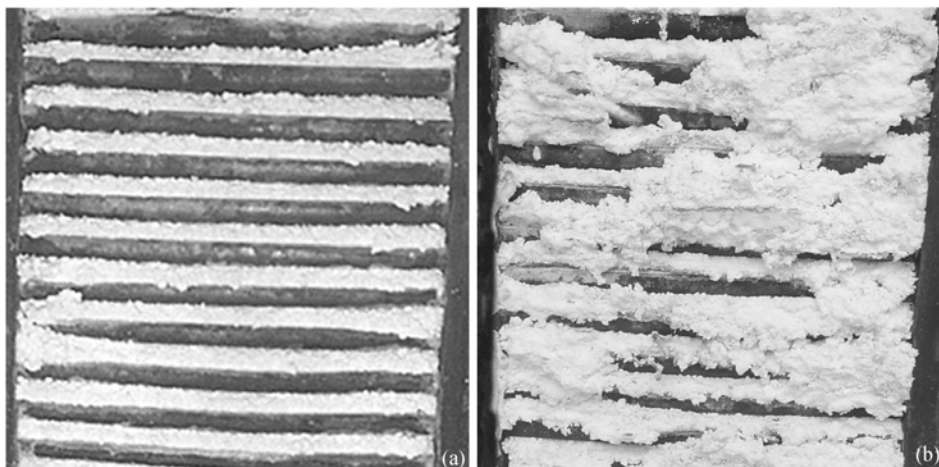


图 6 吸附床中样品 1 解吸后与吸附后的状态

(a) 解吸后, (b) 吸附后

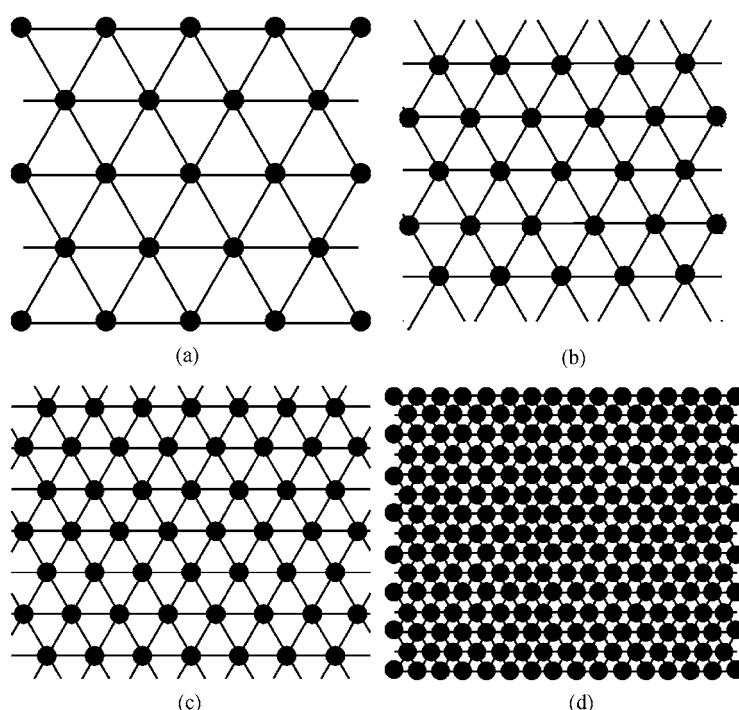
假定吸附床中吸附剂内 Ca^{2+} 的分布是均匀的, 并且样品 1 在吸附过程中 Ca^{2+} 分布的状况如图 7(a)所示, 根据不 samples 的 R_{as} 值, 样品 2~4 的 Ca^{2+} 与 Ca^{2+} 之间的距离应该按照图 7(a)的结果分别缩小 1.5, 2 和 2.5 倍, 见图 7(b), (c)和(d).

通过图 7 可以看出, 吸附剂的 R_{as} 值不同, Ca^{2+} 的分布状态也不相同. 样品 1 由于 Ca^{2+} 的分布处于松散状态, 在络合物的配离子增加的条件, NH_3 很有可能在屏蔽系数的影响下, 与 Ca^{2+} 的距离超出 Ca^{2+} 能够正常摄取的范围, 这种情况下, 发生同样的化学吸附时, 外界必须提供更多的活化能. 而样品 4 由于 Ca^{2+} 之间距离过小, 在处于较低蒸发压力的制冷状况, NH_3 气体分子的渗透过程可能会受影响.

2.3.2 等压吸附性能以及活化能

对吸附剂进行等压吸附试验, 试验中测定在一定的蒸发压力下, 吸附剂的不同吸附温度与吸附性能之间的关系. 在一个特定的温度下, 活化能可以看作是一个常数, 指前因子也是一个常数^[14,15], 这样将 (7)式中 $\ln K_v$ 对 T 求导, 可得到吸附活化能的计算公式为

$$E_a = \left[\frac{1}{K_v} \frac{dK_v}{dT} - \frac{q}{RT^2} \exp\left(\frac{q}{RT}\right) \frac{1}{(1-\theta)p - \theta \exp\left(\frac{q}{RT}\right)} \right] T^2 R. \quad (8)$$

图 7 吸附剂吸附过程中的 Ca^{2+} 分布

(a)~(d) 分别示样品 1~样品 4

在吸附制冷过程中, 络合物所需要的活化能为负值, 其绝对值越大, 则对冷却效果的要求越高. 为了使活化能的结果较为直观, 将活化能的最后计算结果置负. 不同 R_{as} 的吸附剂的吸附性能以及活化能的比较见图 8.

通过图 8 可以看出, 不同 R_{as} 的吸附剂的吸附规律并不相同. 样品 1 的吸附性能与样品 2 的较为接近. 样品 3 的吸附性能明显好于样品 1 以及样品 2 的试验结果. 在吸附温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 样品 3 的摩尔吸附量接近于 7mol/mol , 而样品 2 的摩尔吸附量仅为 5.2mol/mol . 样品 4 的吸附性能略低于样品 3 的吸附性能, 这个现象可能是由于传质而引起的. 吸附过程中所需要的活化能均随着吸附温度的降低呈现降低趋势, 这主要是与吸附过程中的稳定与非稳定常数有关. 吸附反应属于放热反应, 稳定常数一般随着温度的降低而增加^[12], 这样吸附过程所需的活化能则随着温度的降低呈现降低趋势.

图 8(b) 中样品 3 与样品 4 需要的活化能平均值比样品 1 以及样品 2 的活化能平均值要小, 这与图 7 比较符合. 样品 3 与样品 4 的 Ca^{2+} 分布较密, 所以即使在屏蔽系数作用下, NH_3 气体分子与 Ca^{2+} 的最远距离也处于化学吸附所能摄取的正常范围内, 所以活化能应该小于样品 1 与样品 2 所需要的活化能, 相应的吸附性

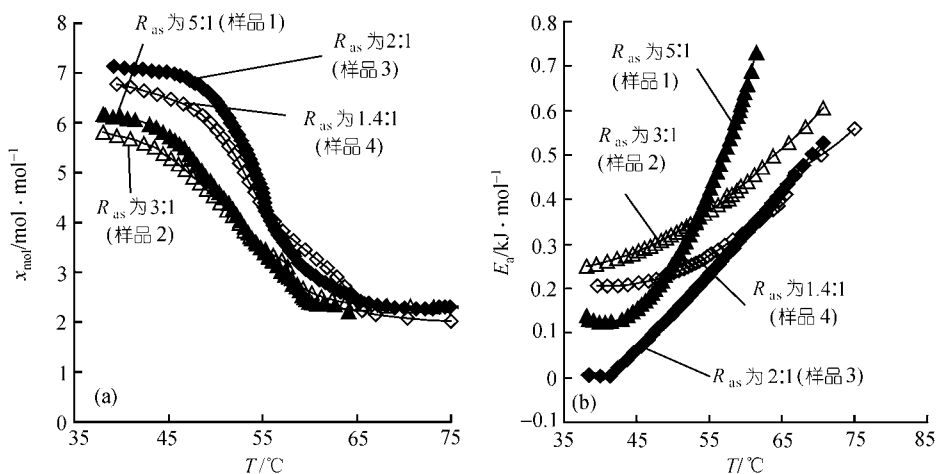


图 8 0°C 蒸发温度下不同厚度吸附剂的等压吸附性能及活化能

(a) 等压吸附性能曲线, (b) 活化能

能也应该好于样品 1 与样品 2. 图 8 中样品 1 与样品 2 的吸附性能以及平均活化能均相差不多. 这说明 Ca^{2+} 对 NH_3 气体分子的吸引力在一定的距离范围内与配离子对 NH_3 气体分子的斥力相平衡, 在这种情况下, 进一步减小 Ca^{2+} 的分布密度不会对 Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子的最短距离产生影响, 这样从化学吸附前驱态过渡到化学吸附态的活化能也不会受到影响.

图 8(b) 中样品 4 的活化能结果超出了化学吸附理论所能解释的范围. 从化学吸附理论方面来讲, 当吸附剂的 R_{as} 值减小时, 由于 NH_3 气体分子与 Ca^{2+} 之间的距离受到了 Ca^{2+} 较密的分布状况的影响, 应该处于 Ca^{2+} 易于摄取的范围之内, 活化能应该较小, 吸附性能应该较高. 但通过图 8(b) 可以看出, 样品 4 的活化能要高于样品 3 的活化能, 其吸附性能也低于样品 3 的吸附性能. 分析原因, 很有可能吸附剂在吸附过程中产生了传质问题, 导致 NH_3 气体分子在吸附剂中渗透困难, 从而使吸附速率降低, 活化能计算过程中出现偏差. 为了验证这一推测, 将制冷温度, 即蒸发温度提高到 9°C, 从而增加制冷剂气体与吸附剂微孔中气体之间的压差, 提高气体的传质性能, 再对吸附性能进行试验, 并计算活化能, 结果见图 9.

图 9(a) 中样品 4 的吸附性能明显提高, 与 4mm 吸附剂的吸附性能相差不多. 可见在蒸发温度较低条件下, 样品 4 的吸附性能确实受到了传质的影响. 对活化能进行分析, 通过图 9(b) 可以看出, 在吸附剂刚开始吸附过程中, 即吸附床的温度从 75°C 降到接近于 57°C 的过程中, 样品 4 由于有限空间的限制, Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子的最短距离与样品 3 相比要小, 所以化学吸附前驱态中所需要的活化能要小. 但在吸附的后期阶段, 即吸附床的温度小于 57°C 时, 样品 4 所需活化能却

比样品 3 所需活化能增加,这主要是由于样品 4 中过密的 Ca^{2+} 分布导致吸附后期吸附剂的严重结块,造成 NH_3 气体分子的渗透出现困难而引起的.将样品 3 以及样品 4 所需的平均活化能进行比较,两者相差不多.

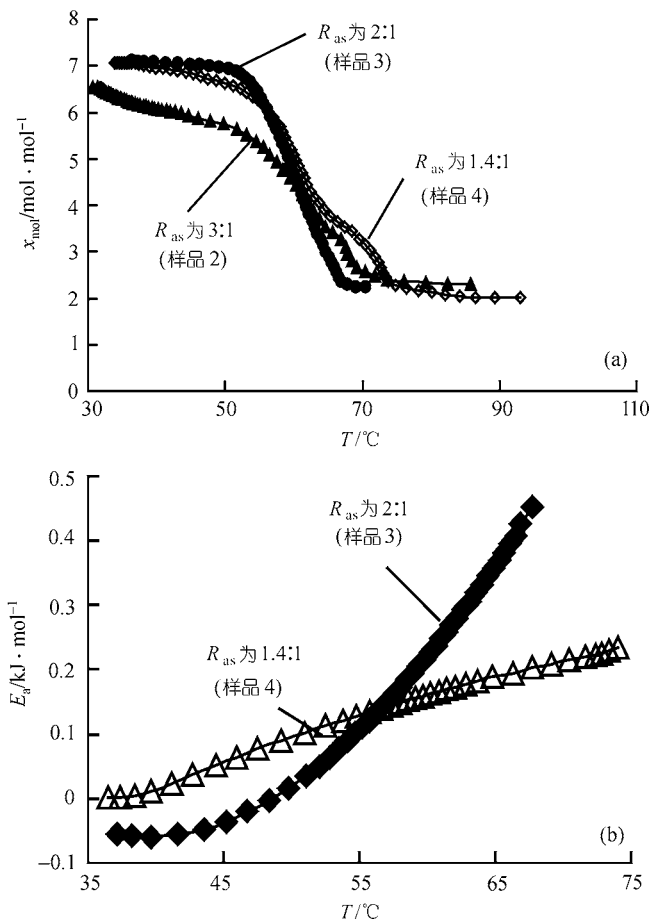


图 9 9°C 蒸发温度下不同厚度吸附剂的等压吸附性能及活化能
(a) 等压吸附性能曲线, (b) 活化能

将图 9(b)与图 8(b)相比较,发现在 9°C 下样品 3 与样品 4 的活化能与 0°C 下样品 1 与样品 2 的活化能变化规律相类似,这说明当 Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子之间最短距离处于一定的范围时,吸附剂的活化能确实取决于 NH_3 气体分子的渗透性能以及 Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子之间相互作用的双重效果.

3 结论

$\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 在吸附过程中存在着化学吸附前驱态,这个前驱态与 Ca^{2+} 与 NH_3

气体分子之间的最短距离有关, 其距离越小, 化学吸附前驱态过渡到化学吸附态所需要的活化能越小, 吸附越容易进入化学吸附态. 通过控制吸附剂的不同膨胀与结块现象, 控制 Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子之间的最短距离, 实现 $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 在吸附过程中不同的化学吸附前驱态, 结论主要有以下几个方面:

(i) 化学吸附前驱态对吸附剂的稳定性能影响很大.

对吸附性能衰减现象进行试验研究, 结果表明样品 3(R_{as} 为 2:1) 由于在反复吸附、解吸过程中所需要的活化能变化不大, 所以其吸附性能在反复试验过程中比较稳定, 而样品 1(R_{as} 为 5:1) 由于活化能在前 10 次的实验中一直在增加, 这样导致同样的加热、冷却条件下, 吸附剂的吸附量减少, 即性能出现衰减情况. 利用化学吸附理论来解释这种现象, 说明当吸附剂有足够的膨胀空间时(样品 1), 在屏蔽系数的影响下, 重复试验中由于 Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子的距离调整呈现出递增趋势, 导致化学吸附前驱态过渡到化学吸附态需要的活化能逐渐增加, 吸附性能出现衰减现象. 当利用外部条件使吸附剂出现结块现象(样品 3)时, 由于 Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子的距离受到了有限空间的限制, 不会有很大的调整, 这种条件下化学吸附前驱态过渡到化学吸附态需要的活化能变化不大, 吸附性能稳定.

(ii) 化学吸附前驱态对吸附剂的等压吸附性能影响也很大.

对等压吸附性能以及化学吸附前驱态进行试验研究, 所得到的试验结果之一是样品 3(R_{as} 为 2:1) 与样品 4(R_{as} 为 1.4:1) 需要的活化能平均值比样品 1(R_{as} 为 5:1) 以及样品 2(R_{as} 为 3:1) 的活化能平均值要小, 而样品 3 与样品 4 的等压吸附性能比样品 1 以及样品 2 的等压吸附性能要好. 这说明当吸附剂出现严重的膨胀现象, Ca^{2+} 的分布比较稀疏时, 由于在屏蔽系数影响下, Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子之间的距离较长, 从化学吸附前驱态过渡到化学吸附态所需要的活化能则较大, 这时的吸附性能较差.

所得到的试验结果之二是样品 1 与样品 2 在等压吸附时, 吸附性能以及平均活化能均相差不多. 这说明由于 Ca^{2+} 对 NH_3 气体分子的吸引力在一定的距离范围内可以与配离子对 NH_3 气体分子的斥力相平衡, 在这种情况下, 进一步减小 Ca^{2+} 的分布密度不会对 Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子的最短距离产生影响.

所得到的试验结果之三是在蒸发温度为 0°C 的条件下, 样品 4 的活化能值大于样品 3 的活化能值. 这说明活化能取决于 NH_3 气体分子的渗透性能以及 Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子之间相互作用的双重效果. 当 Ca^{2+} 的分布过密时, 虽然有利于减小化学吸附前驱态过渡到化学吸附态的活化能, 但是过于严重的吸附剂结块现象会影响 NH_3 气体分子在吸附剂中的渗透作用, 在一定的蒸发压力下, 反而会影响吸附性能.

$\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ 的化学吸附前驱态研究对于吸附制冷有着重要的指导意义. 由于氯化物在吸附中会出现严重的膨胀、结块现象, 所以在氯化物的实际吸附制冷应

用中, 有一种错误的观点就是在制冷系统的设计中尽量增加吸附剂的膨胀空间, 从而提高阳离子周围 NH_3 气体分子的浓度, 加快吸附速度. 对氯化钙的化学吸附前驱态研究表明, 由于化学吸附前驱态的特有性质, 在氯化钙的膨胀空间过大时, 在络合物屏蔽系数的作用下, 导致吸附空间中 Ca^{2+} 与 NH_3 气体分子距离处于难以被化学吸附摄取的距离, 反而导致吸附性能出现衰减, 并且衰减后的吸附性能相对于厚度大的吸附剂要差.

所以在氯化物吸附制冷应用中, 吸附剂的预留膨胀空间一定要考虑化学吸附前驱态的影响. 但也不能过分采用控制膨胀空间的方法来减小化学吸附前驱态的活化能, 否则在较低的蒸发压力下会出现传质恶化问题.

参 考 文 献

- 1 王如竹, 吴静怡, 代彦军, 等. 吸附式制冷. 北京: 机械工业出版社, 2002
- 2 Wang L W, Wang R Z, Wu J Y, et al. Compound adsorbent for adsorption ice maker on fishing boats. *International Journal of Refrigeration*, 2004, 27(4): 401~408[DOI]
- 3 王丽伟, 王如竹, 吴静怡, 等. 氯化钙-氨的吸附特性研究及其在制冷中的应用. *中国科学, E 辑*, 2004, 34(3): 268~279
- 4 Vasiliev L L, Mishkinis D A, Vasiliev Jr L L. Multi-effect complex compound/ammonia sorption machines. *International Ab-sorption Heat Pump Conference*, Montreal, Canada, 1996. 3~8
- 5 Mauran S, Prades P, Haridon F L. Heat and mass transfer in consolidated reaction beds for thermochemical systems. *Heat Recovery Systems & CHP*, 1993, 13: 315~319[DOI]
- 6 Mauran S, Coudeville O, Lu H B. Optimization of porous reactive media for solid sorption heat pumps. *International Ab-Sorption Heat Pump Conference*, Montreal, Canada, 1996. 401~408
- 7 Mauran S, Lebrun M, Prades P, et al. Active composite and its use as reaction medium. *US Patent* 1994, 5.283.219
- 8 Enibe S O, Iloje O C. Heat and mass transfer in porous spherical pellets of CaCl_2 for solar refrigeration. *Renewable Energy*, 2000, 20: 305~324[DOI]
- 9 Tokarev M, Gordeeva L, Romannikov V. New composite sorbent CaCl_2 in mesopores for sorption cooling/heating. *Int J Therm Sci*, 2002, 41: 470~474[DOI]
- 10 Dellerio T, Sarneo D, Touzain P. A chemical heat pump using carbon fibers as additive. Part I: enhancement of thermal conduction. *Applied Thermal Engineering*, 1999, 19: 991~1000[DOI]
- 11 Dellerio T, Touzain P. A chemical heat pump using carbon fibers as additive. Part II: study of constraint parameters. *Applied Thermal Engineering*, 1999, 19: 1001~1011[DOI]
- 12 彭申甫, 汪 苞, 罗忠鉴. 原子分子结构 络合物 胶体化学. 成都: 四川人民出版社, 1984
- 13 慈云祥, 周天泽. 分析化学中的多元络合物. 北京: 科学出版社, 1999
- 14 章燕豪. 吸附作用. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1989
- 15 夏少武. 活化能及其计算. 北京: 高等教育出版社, 1993