氯化钙-氨的吸附特性研究及在制冷中的应用*

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 目前的研究普遍认为, 氯化钙-氨($CaCl_2$-NH_3) 吸附制冷工质对在吸附、解吸过程中的膨胀、结块等现象限制了这一吸附剂的应用. 通过调整吸附剂膨胀空间与吸附剂所占用体积的比例 r_{as}, 研究了吸附剂吸附过程中的膨胀与结块对吸附性能的影响. 研究中发现, $CaCl_2$ 吸附中的衰减情况与 r_{as} 有关, 在 r_{as} 较大时, 吸附剂的衰减现象较严重. $CaCl_2$ 的吸附过程相对于解吸过程所存在的滞后现象已经超出物理吸附滞后圈理论所能够解释的范围, 该成因与化合物的稳定常数以及非稳定常数有关. 同时还发现, r_{as} 过大或过小都会影响吸附剂的吸附性能, 说明吸附剂适度的结块有助于"氨合氯化钙"这一络合物的形成. 对 r_{as} 为 3∶1 以及 2∶1 时的活化能分析表明, r_{as} 为 2∶1 时形成络合物所需的活化能要小于 r_{as} 为 3∶1 时所需要的活化能. 通过对实际制冷应用的分析表明, r_{as} 为 2∶1 时, 在蒸发温度为 0℃的条件下, 每个循环周期的制冷量可以达到 945.4 kJ/kg 吸附剂.

关键词 化学吸附 衰减 吸附滞后圈 氨 活化能 制冷

近几年来, 吸附式制冷研究得到了普遍的重视. 作为一种有效利用低品位热能的工具, 吸附式制冷已经在余热利用和太阳能利用中取得了显著进展[1]. 在吸附制冷工程应用较多的是活性炭-甲醇、活性炭-氨、分子筛-水等物理吸附工质对和$CaCl_2$-NH_3 等化学吸附工质对.

作为一种环保、节能的化学吸附制冷与热泵工质对, $CaCl_2$-NH_3 在具有吸附量大、吸附与解吸速度快等优点的同时[2~5], 也具有膨胀、结块和碎裂等缺点[6]. 目

2003-06-02 收稿, 2003-12-01 收修改稿

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 50225621)、国家重点基础研究计划 973(批准号: G200026309)、上海市教育委员会曙光计划(批准号: 02SG11, 02GG03)及教育部优秀青年教师奖资助项目

** 联系人, E-mail: rzwang@sjtu.edu.cn

前在克服化学吸附剂吸附过程中的膨胀、结块以及碎裂方面, 文献[7~10]都进行了研究. 但在化学吸附剂的膨胀、结块现象形成以及这种现象如何影响吸附剂的性能方面并未见报道. 化学吸附剂的膨胀、结块现象应该与吸附剂所占用的体积以及膨胀空间有关, 在吸附剂所占用的体积足够小、膨胀空间足够大的情况下, 应该不会出现吸附剂的结块现象. 为了深入地研究氯化钙-氨工质对的吸附、解吸特性, 采用NH_3 为吸附质, 对具有不同膨胀空间的$CaCl_2$ 的吸附与解吸特性进行了研究.

1　氯化钙吸附氨的机理

$CaCl_2$ 与 NH_3 之间的反应为一种配合关系, 其具体反应公式为

$$CaCl_2 \cdot 8NH_3 + \Delta H_1 \leftrightarrow CaCl_2 \cdot 4NH_3 + 4NH_3,\ 在\ T_{e1}\ 温度下, \tag{1}$$

$$CaCl_2 \cdot 4NH_3 + \Delta H_2 \leftrightarrow CaCl_2 \cdot 2NH_3 + 2NH_3,\ 在\ T_{e2}\ 温度下, \tag{2}$$

$$CaCl_2 \cdot 2NH_3 + \Delta H_3 \leftrightarrow CaCl_2 + 2NH_3,\ 在\ T_{e3}\ 温度下, \tag{3}$$

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配合物, $CaCl_2$ 与NH_3 之间的配合关系比较复杂. 一般来讲, Ca^{2+}形成氨合物的性质与Na^+比较接近, 即常见配位数为 2 与 4, 部分可能形成 6 个配位数, 不同之处是$CaCl_2$ 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. 如果采用络合物的晶体场理论来解释这种现象, 此现象主要是由于在过渡金属配合物中, 金属离子在周围配位体的电场作用下, 原来的 5 个简并的d轨道的能级发生了分裂而引起. 在d轨道未充满的情况下, 这种能级分裂的结果将给配合物带来额外的稳定化能量, 叫做晶体场稳定化能, 这就产生了中心离子与周围配位体的附加成键效应. 2 个配位数的络合物占用的是sp轨道, 4 个配位数占用的是sp^3 轨道, 而 6 配位数与 8 配位数相对于 4 配位数来讲, 新增加的配离子都开始占用d轨道. 一般在计算中, 认为从 4 配位数向 6 配位数转换与向 8 配位数转换时键能相同[11,12].

作为一种八电子构型的过渡金属离子, Ca^{2+}与 NH_3 形成配合物的主要特征是配离子的稳定常数随着温度变化而改变. 在配合反应过程中, 稳定常数一般随着温度升高而降低.

2　氯化钙-氨的吸附特性研究

2.1　试验装置简介

试验装置以及吸附床的简图分别见图 1(a)和(b).

吸附剂的测试装置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–40~90℃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%. 为了在实现不同的吸附剂的厚度以及膨

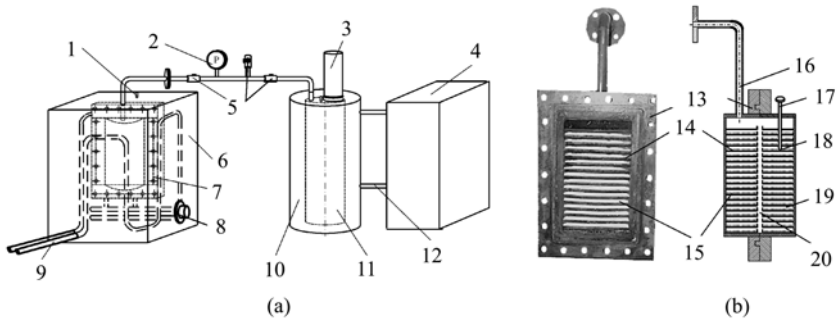

图 1 吸附系统(a)和吸附床(b)

1 示铂电阻, 2 示压力表, 3 示磁致伸缩液位传感器, 4 示低温恒温箱, 5 示手动阀, 6 示油箱, 7 示吸附床, 8 示电加热器, 9 示水回路, 10 示冷却套, 11 示冷凝器/蒸发器, 12 示乙醇回路, 13 示发兰, 14 示翅片, 15 示吸附剂, 16 示气体管路, 17 示锐装铂电阻, 18 示温度测点, 19 示吸附剂的膨胀空间, 20 示传质通度

胀空间的同时, 保证吸附床的传热与传质, 吸附床的设计采用了两个半圆柱结构(图 1(b)), 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 12 mm. 吸附剂在翅片上的厚度可在 2~6 mm 之间任意调整. 将 r_{as} 定义为膨胀空间与吸附剂所占用体积的比例, 试验中主要采用的 r_{as} 值为 5∶1(吸附剂的铺放厚度为 2 mm)、3∶1(吸附剂的铺放厚度为 3 mm)、2∶1(吸附剂的铺放厚度为 4 mm)以及 1.4∶1(吸附剂的铺放厚度为 5 mm).

2.2 吸附剂的衰减性能分析

在蒸发温度为 0℃, 吸附床的温度为 40℃的条件下, 对不同厚度的吸附剂进行反复吸附、解吸试验, 吸附剂的吸附性能衰减曲线见图 2. 通过图 2 可以看出, 2 mm 厚度的吸附剂与 3 mm 厚度的吸附剂的吸附性能曲线较为相似, 都产生了衰减, 而且衰减后的吸附量相近. 4 mm 与 5 mm 厚度的吸附剂基本不存在衰减现象,

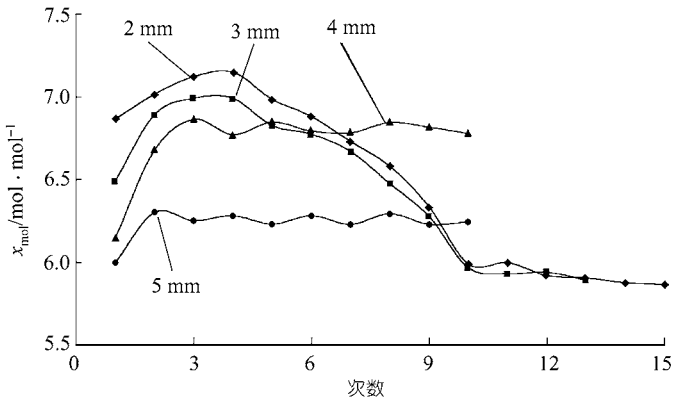

图 2 氯化钙的吸附性能衰减曲线

吸附剂的性能在第 2 次吸附后就开始稳定下来. 4 mm 厚度吸附剂的摩尔吸附量一般稳定在 6.82 mol/mol 左右, 2 mm 厚度的吸附剂最高摩尔吸附量则从 7.15 mol/mol 一直衰减到 5.86 mol/mol. 与稳定后的性能相比, 其最大衰减量可以达到 21.8%. 5 mm 厚度的吸附剂由于 r_{as} 值较小, 即吸附剂的膨胀空间较小, 一方面导致了吸附剂的结块现象严重, 另一方面也限制了八氨合氯化钙这种络合物的形成, 所以其吸附性能要低于 4 mm 厚度的吸附剂.

为了分析吸附性能衰减的原因, 将吸附后 r_{as} 为 5:1 以及 2∶1 的试样进行了对比, 结果见图 3 与 4. 通过图 3 与 4 可以看出, 厚度为 2 mm 的吸附剂由于具有充足的膨胀空间, 基本没有出现结块现象, 而厚度为 4 mm 的吸附剂已经出现明显的结块. 这说明氨合氯化钙这种络合物的膨胀与结块现象可能与吸附剂的衰减性能直接相关.

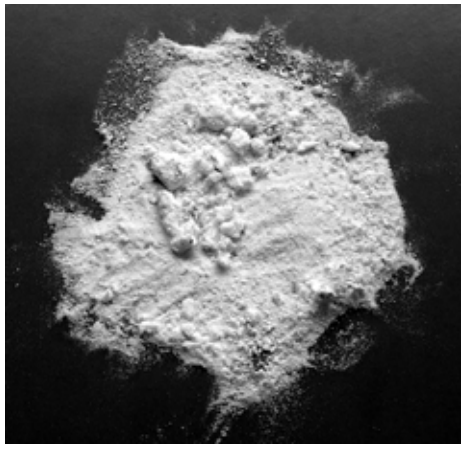

图 3　2 mm 厚度的吸附剂(r_{as} 为 5∶1)吸附后

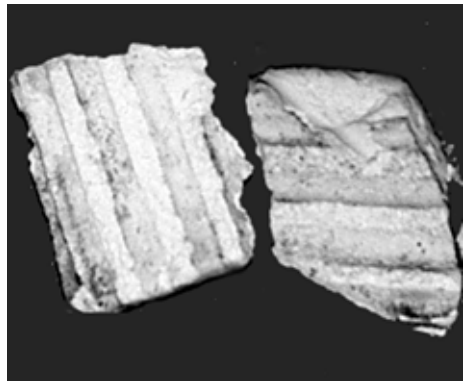

图 4　4 mm 厚度的吸附剂(r_{as} 为 2∶1)吸附后

氯化钙-氨工质对的这种吸附衰减特性可以用络合物化学的理论来解释. 在络合反应分子式(1)~(3)中, 对于 2 mol 氨的络合物, 其形成一般利用的是 sp 轨道, 形成的络合物为直线型. 4 mol 氨的络合物一般利用的是 sp^3 杂化轨道, 所形成的络合物为正四面体. 6 氨合氯化钙与 8 氨合氯化钙相对于 4 氨合氯化钙来讲, 新进入的氨所占用的是 d 轨道. 形成的络合物分别为正八面体与十二面体结构. 衰减原因可能与络合物结构的调整有关. 对于 2 mm 厚度的吸附剂, 由于其膨胀空间充足, 所以氨合物在反复的吸附、解吸过程中, 其结构从直线型向十二面体型不断地进行调整, 吸附剂内的孔隙也不断地调整. 孔隙的调整必然会引起 Ca^{2+} 周围 NH_3 的浓度的变化, 结果导致阴离子之间斥力的加强或减弱, 最终表现为吸附性能的不稳定. 对于 4 mm 厚度的吸附剂, 由于其膨胀空间有限, 所以吸附剂在吸附、解吸过程中很容易黏结在一起. 在这种情况下, 吸附剂结构的调整对其孔隙的影响不大, 所以其吸附性能从第 2 次吸附后, 基本很稳定.

2.3 吸附滞后圈分析

吸附滞后现象一般被定义为在等温吸附的条件下，吸附等温线与脱附等温线不重合的一种现象. 在对氯化钙-氨工质对的等压吸附与解吸特性的研究中发现，氯化钙-氨工质对存在着严重的吸附滞后现象. 氯化钙-氨工质对的等压吸附滞后现象与活性炭-氨工质对的等压吸附滞后现象对比见图5. 作为一种物理吸附工质对，活性炭的等压吸附滞后现象主要是与毛细孔的结构以及孔内液体的凝聚现象有关. 所以，对图 5(b)与 5(c)进行对比可发现，其吸附滞后现象与冷凝/蒸发压力相关. 由于在蒸发/冷凝压力低的情况下，毛细管中液体的凝聚较高压时困难，所以吸附相对于解吸来讲，在蒸发/冷凝压力低时，滞后现象要严重一些.

$CaCl_2$-NH_3 工质对的吸附滞后现象与活性炭-NH_3 的吸附滞后现象相比要严重得多，已经超出了物理吸附中毛细凝聚所能解释的范围.

$CaCl_2$-NH_3 工质对的吸附滞后现象还要从该络合物的稳定常数[13]上来分析. 假设$CaCl_2$-NH_3络合物形成2个分子配合物的稳定常数为k_1，形成4个分子配合物的稳定常数为k_2，形成 8 个分子配合物的稳定常数为k_3，那么反过来，$CaCl_2$-NH_3 络合物的不稳定常数对于8个分子的配合物则为 $1/k_1$，对于4个分子则为 $1/k_2$，对于2个分子则为 $1/k_3$. 一般在络合物形成过程中，络合物的形成过程按照2, 4和8的规律，而在络合物的离解过程中，则按照 8，4 和 2 的规律. 这样，对于图 5(a)，在某一固定的温度下，例如在 60℃时，对于吸附过程来讲，吸附NH_3 的过程正从 4 mol向 8 mol过渡，此时形成 8 mol络合物的稳定常数为k_3，总的稳定常数为$k_3\times k_2\times k_1$，而解吸过程是从 8 mol向 4 mol过渡，不稳定常数为 $1/k_1$. 这说明在这个温度下，不稳定常数与稳定常数不可能相等，即络合物的离解速度和形成速度不可能对等，甚至差别很大，这也就导致了吸附与解吸等压线的差别很大.

$CaCl_2$-NH_3 工质对的这种吸附滞后现象也可以用活化能来解释. 设氯化钙对氨吸附过程所需的活化能为 E_a，脱附过程所需的活化能为 E_d，脱附活化能与吸附活化能不相等，而且差别很大. 氯化钙的吸附活化能很小，但脱附活化能较大，为吸附活化能与吸附热之和，在吸附活化能较小的情况下，一般认为脱附活化能与吸附热相等. 吸附活化能与脱附活化能之间的差别也就导致了吸附与解吸过程之间较大的差别.

目前，对于$CaCl_2$ 与NH_3 的吸附与解吸，所进行的模拟[14]主要是采用方程(1)~(3). 并对吸附与解吸过程采用同样的公式模拟，而通过图 5(a)所得到的一个重要结论就是由于吸附相对于解吸存在着严重滞后的现象，化学吸附的解吸过程不能够与物理吸附一样，用吸附过程来模拟与代替.

2.4 吸附等压线以及活化能分析

吸附剂的厚度为 2, 3, 4 和 5 mm 时，蒸发温度为 0℃的等压吸附曲线见图 6. 如果按照配合物生成的热焓和自由能来解释 $CaCl_2$-NH_3 工质对的吸附与解吸现

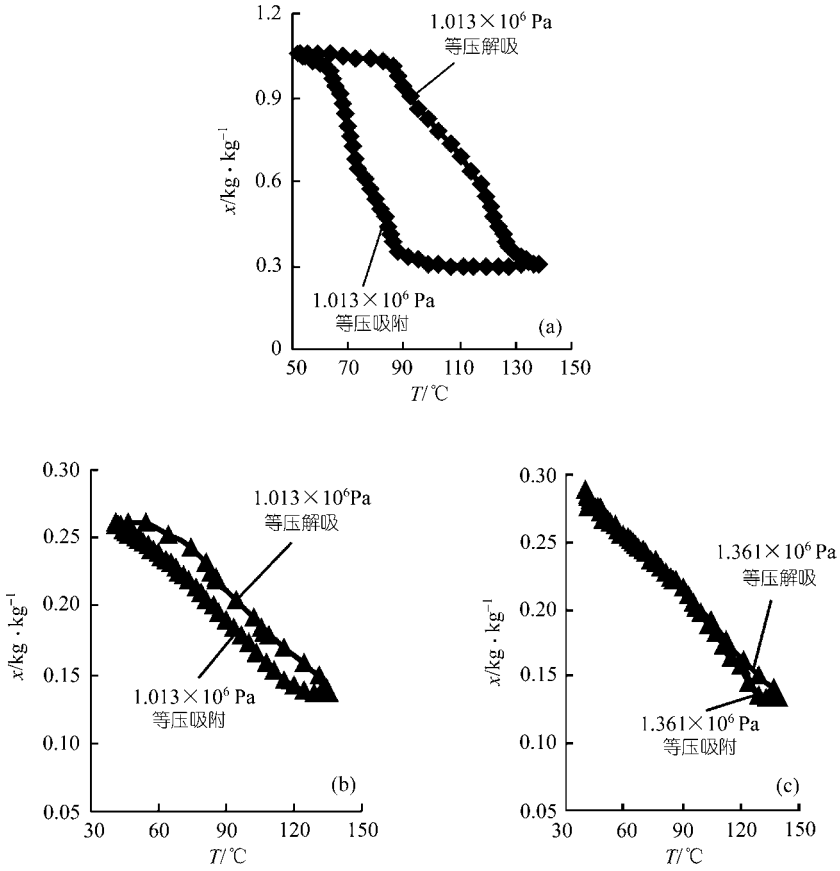

图 5　$CaCl_2$-NH_3 与活性炭-NH_3 的等压吸附滞后现象对比

(a) $CaCl_2$-NH_3 工质对, (b) 活性炭-NH_3 工质对, (c) 活性炭-NH_3 工质对

象[15], 那么$CaCl_2$-NH_3 工质对的吸附与解吸应该只与吸附剂与吸附质的本身性质有关, 而不应该受吸附剂厚度的影响. 但通过图 6 可以看出, 不同厚度的吸附剂的吸附规律并不相同. 2 mm厚度的吸附剂的吸附性能与 3 mm厚度的较为接近. 4mm厚度的试验结果明显好于 2 mm以及 3 mm厚度的试验结果. 在吸附温度为 45℃ 的条件下, 厚度为 4 mm的吸附剂的平均摩尔吸附量接近于 7 mol/mol, 而厚度为 3 mm的吸附剂的平均摩尔吸附量仅为 5.2 mol/mol. 厚度为 5 mm时, 由于吸附剂的传质受到了有效膨胀空间的限制, 其吸附

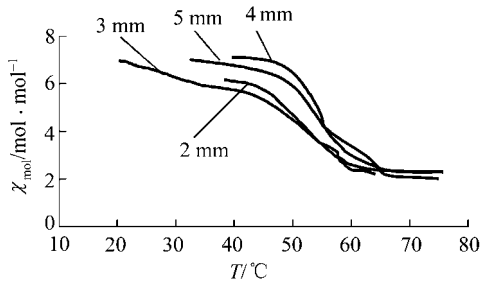

图 6　0℃蒸发温度下不同厚度吸附剂的等压吸附

性能略低于 4 mm厚度吸附剂的吸附性能.

从络合物化学的角度来分析解释这种现象, 那么该现象很可能是由于屏蔽系数而引起的. 随着 Ca^{2+}络合的氨的数量增加, 屏蔽系数 S_p(对于每个阴离子来讲的斥力对引力的比值)也会增加. 举例来讲, 6 个氨的八面体络合物的 S_p 为 1.66, 而 4 个氨的四面体的络合物的 S_p 值仅为 0.96. 2 mm 厚度的吸附剂的孔隙较大, 这样 Ca^{2+}周围很容易被 NH_3 充满, 即 Ca^{2+}周围 NH_3 的浓度较大. 在 S_p, 即 NH_3 与 NH_3 之间的斥力, 随着 Ca^{2+}络合的氨的数量增加而增加的条件下, NH_3 浓度高的反而会不利于八氨合物的形成. 而对于 4mm 厚度的吸附剂, 由于结块的影响, 氨分子从外向内以渗透的方式来进行传质, 这样大大降低了 Ca^{2+}周围的氨的浓度, 故氨与氨之间的斥力就大大减小, 6 氨合物以及 8 氨合物反而容易形成.

从化学吸附的理论来讲, 其原因很可能是由于化学吸附过程中的物理前驱态而引起的. $CaCl_2$ 与NH_3 的化学吸附曲线见图 7. 由于Van der Waals力与距离的 7 次方成正比, 相对于化学吸附来讲, 这个距离较长, 所以对于化学吸附的分子来讲, 一般是先发生物理吸附[16]. 形成相对稳定的物理吸附态时, 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, 对于放热的反应, E_a为负值.

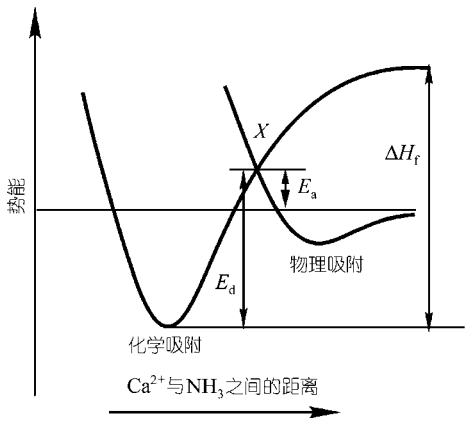

图 7 $CaCl_2$ 对 NH_3 的吸附

对于化学中负活化能反应的计算, 目前一般采用的是近代分子碰撞理论, 并结合Tolman对活化能的定义来解释[17], Tolman对活化能的定义为

$$E_a = \langle E\rangle_R - \langle E\rangle_L,$$

式中, $\langle E\rangle_R$ 是发生化学反应碰撞的平动摩尔能量, $\langle E\rangle_L$ 是所有反应物分子碰撞的平均摩尔能量. 但 $CaCl_2$ 对 NH_3 的吸附现象由于受到前驱态, 即物理吸附态的影响, 已经脱离了化学反应所能解释的范围, 所以 Tolman 对活化能的定义对于计算化学吸附已经不再适用.

Arrhenius 在对活化能的研究中, 发现 $\ln k$(k 为反应速度)随 T 的变化率与 E_a 成正比. Arrhenius 活化能公式为

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \tag{4}$$

式中, k 为反应速率(单位为 $mol \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$), A 为指前因子, R 为通用气体常数,

E_a称为 Arrhenius 活化能. 对于具有负活化能的反应, 一般被归结为非 Arrhenius 反应. 但对于 $CaCl_2$与 NH_3之间的吸附, 其主要特点就是吸附速率以及络合物的稳定常数与温度具有直接相关性. 按照 Arrhenius 公式, 分析 3 mm 厚度与 4 mm 厚度吸附剂的等压吸附摩尔量反应速率 $\ln k$与 $1/T$的关系, 然后计算了活化能, 将活化能取负后, 与温度的关系见图 8(a). 按照(1)~(3)式直接根据反应焓, 通过试验数据中吸附速率计算不同温度下单位时间内每摩尔吸附剂络合的吸附热 E_z, 结果见图 8(b). 通过图 8(b)可以看出, E_z对于 3 与 4 mm 的试样均相差不多, 只是 4 mm 厚度的吸附剂在后期由于吸附接近饱和, E_z值下降速度较快. 可见, 按照 E_z并不能解释试验中的现象. 对比之下, Arrhenius 公式所计算的活化能在以下几个方面与试验结果以及化学吸附理论都比较相符合:

(ⅰ) 最初吸附时, 所需的活化能较高. 这一方面是与此时的高温有关, 另一方面可能与化学吸附的特性(图 7)有关. 吸附剂刚刚开始吸附时, 内部吸附剂浓度较小, 此时 Ca^{2+}与 NH_3之间的距离较远. 同时, 吸附剂在刚刚吸附时体积膨胀并不严重, 这时物理吸附前驱态曲线与化学吸附曲线的交点很可能会发生右移, 最后导致活化能的加大.

(ⅱ) 在 60℃以后, 活化能趋于平稳, 其数值较小. Ca^{2+}与NH_3之间主要是依靠Coulomb引力与配位体形成配离子, 极化系数为 2.21×10^{-24} cm^3[15], 易于形成配合物, 所需的活化能并不高. 图 8(a)中的活化能最高只有 1 kJ/mol, 这与络合反应的特性比较符合.

(ⅲ) 对比图 8(a)与图 6, 可以发现 3 mm 厚度吸附剂活化能曲线上的凸出部分所对应的恰好是摩尔吸附量从 4 mol 向 8 mol 过渡的部分. 这主要是由于络合物开始由 sp^3杂化向 sp^3d^4杂化进行转换, 新进入的 NH_3分子需要更多的能量来进入 d 轨道, 从而引起了活化能需求的增加. 但对于 4 mm 厚度并未出现这种情况. 初步分析可能是由于有限的膨胀空间限制了络合物体积的增长, 所以限制了 Ca^{2+}与 NH_3之间的距离, 导致静电吸引能力加强所致.

(ⅳ) 4 mm 厚度吸附剂的活化能需求量要小于 3 mm 厚度吸附剂的活化能. 这

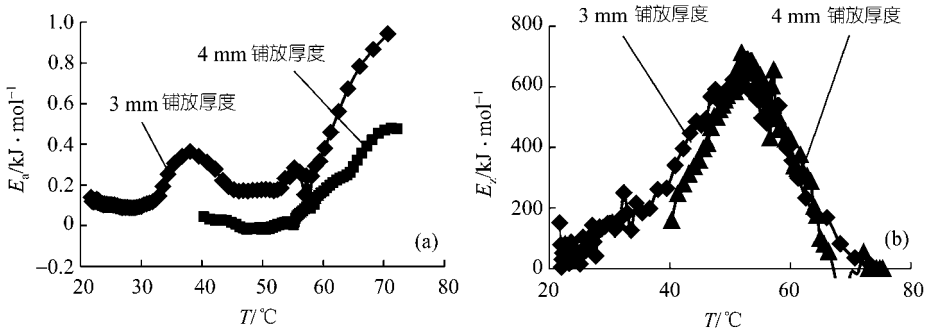

图 8　吸附过程中的活化能以及吸附热

(a) Arrhenius 活化能, (b) 单位时间内每摩尔吸附剂络合吸附热

一现象很可能是由于吸附剂的结块而导致图 7 中物理吸附前驱态曲线左移而引起的. 这一结果恰好可以解释 4 mm 厚度的吸附剂的吸附性能优于 3 mm 厚度吸附剂的吸附性能这一现象.

2.5 $CaCl_2$-NH_3 工质对在吸附制冷中的应用

对不同蒸发温度下 2, 3, 4 和 5 mm 厚度的吸附剂性能进行测试, 2 mm 厚度的吸附剂的性能与 3mm 的性能相似, 吸附制冷循环中的 *x*-*T* 图见图 9(a). 4 与 5 mm 的吸附剂性能在−15℃蒸发温度下差别较大, 吸附制冷循环中的 *x*-*T* 图分别见图 9(b)与 9(c). 对于 2 mm 厚度的吸附剂, 由于膨胀空间大, 所以在低温下吸附剂的膨胀并未对吸附剂的传质产生影响, 从图 9(a)上来看, 吸附剂在−15℃饱和温度下的吸附量与 0℃饱和温度下的吸附量相差不多. 而对于 4 mm 厚度的吸附剂, 由于膨胀空间有限, 所以在−15℃饱和温度的条件下, 吸附剂的膨胀以至于结块在低压下已经开始对吸附剂的传质产生影响, 从图 9(b)上来看, 吸附剂在蒸发温度为−15℃的条件下吸附量明显低于 0℃条件下的吸附量. 与 2 mm 吸附剂的性能相比, 虽然 4 mm 吸附剂的吸附性能在较低的蒸发温度下受到了传质因素的影响, 其性能仍然优于 2 mm 厚度的吸附剂. 对于 5 mm 厚度的吸附剂, 由于膨胀空间相对于 4 mm 厚度的吸附剂进一步减小, 所以在蒸发温度为−15℃条件下, 吸附量明显低于同样的蒸发温度条件下 4 mm 厚度吸附剂的吸附量.

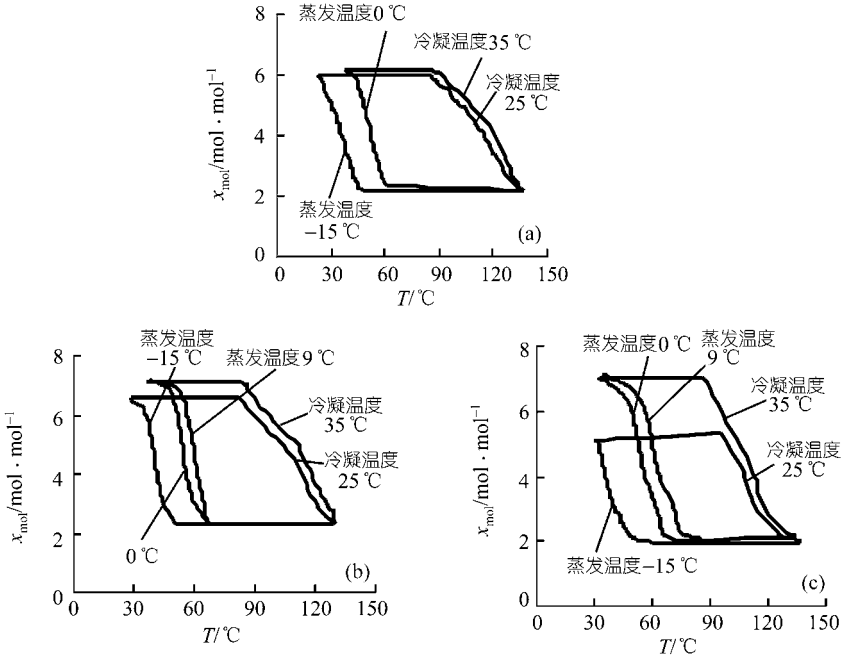

图 9 吸附量与吸附温度关系图

(a) 2mm 厚度试样的 *x*-*T* 图, (b) 4 mm 厚度试样的 *x*-*T* 图, (c) 5 mm 厚度试样的 *x*-*T* 图

依图 9 的试验结果来计算, 对于厚度为 2 mm 的吸附剂, 在蒸发温度为−15℃的制冰条件下, 每个循环周期内的制冷量为 789.84 kJ/kg 吸附剂, 在蒸发温度为 0℃的空调工况, 每循环周期内的制冷量为 766.2 kJ/kg. 对于 4 mm 厚度的吸附剂, 在蒸发温度为−15℃时, 每循环周期内制冷量为 893.2 kJ/kg 吸附剂, 在蒸发温度为 0℃时, 每个循环周期的制冷量为 945.4 kJ/kg 吸附剂. 对于 5 mm 厚度的吸附剂, 在蒸发温度为−15℃时, 每循环周期内制冷量为 631.9 kJ/kg 吸附剂, 在蒸发温度为 0℃时, 每个循环周期的制冷量为 943.4 kJ/kg 吸附剂. 如果室温在 30℃以上, 按照吸附床冷却到最后的温度与室温相同, 那么对于 2 mm 厚度的吸附剂, 在蒸发温度为−15℃的制冰工况, 每循环周期的制冷量只有 584.3 kJ/kg.

通过图 6 和 9 的试验结果可知, 对于 $CaCl_2$-NH_3 工质对, 在实际应用中, 其较合适的膨胀空间体积与吸附剂所占用的体积的比例为 2∶1. 对于制冰工况, 假设吸附床的冷却温度可以达到 35℃以下, 同时冰的温度要求在−15℃左右, 由于传质因素开始对吸附性能产生影响(图 9(b)中吸附等压线开始出现拐点), 则需考虑利用添加物理吸附剂等方法来改善因吸附剂的结块所引起的传质问题.

另外, 对于$CaCl_2$-NH_3 工质对的实际制冷循环的解吸过程, 还要考虑Tamman温度对于吸附剂烧结的影响, $CaCl_2$ 的Tamman温度为 145~245.9℃之间, 解吸最好要控制在Tamman温度以下[18].

2.6　$CaCl_2$-NH_3 工质对结块问题的解决方案及其存在问题

利用添加活性炭的方法, 尝试解决氯化钙吸附过程中的结块问题. 具体配制比例为体积比 2∶1(相应的质量比约为 4∶1). 为了保证混合均匀, 将氯化钙先溶于水, 然后加入活性炭后再烘干. 吸附剂在翅片上的厚度定为 6 mm, 即 r_{as} 值为 1∶1, 这样吸附床内混合吸附剂中氯化钙的质量恰好与 4 mm 厚度的吸附剂的质量相同. 吸附后的吸附剂形式见图 10. 通过图 10 以及图 4 的对比可以发现, 虽然混合吸附剂与 4 mm 厚度吸附剂中氯化钙的质量相同, 但混合吸附剂中基本没有出现结块现象, 这说明活性炭的添加有效地解决了氯化钙吸附过程中所产生的结块问题.

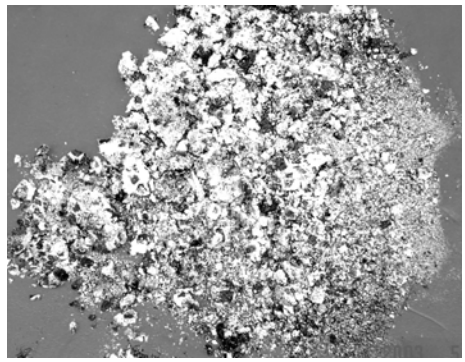

图 10　混合吸附剂吸附后

对混合吸附剂进行重复性试验, 结果表明, 吸附剂在重复性试验中存在着性能衰减现象, 第 1 次实验结果与第 7 次相对比, 吸附量衰减可以达到 21.8%. 分析原因, 这主要还是由于吸附剂没有产生适度结块, 致使吸附性能不够稳定. 如何利用混合吸附剂来解决氯化钙的结块, 从而既能解决吸附剂在低蒸发温度下的传质问题, 又能保证吸附剂的吸附稳定性, 则需要做进一步探索.

3 结论

通过对 $CaCl_2$ 的吸附与解吸特性进行分析，所得到的结论主要有以下几点:

(ⅰ) $CaCl_2$ 对 NH_3 的吸附稳定性与 r_{as} 有关，当 r_{as} 为 5∶1 以及 3∶1 时，吸附剂均产生衰减，与稳定后的吸附量相比，衰减量最大可达到 21.4%.

(ⅱ) 同等压力下，$CaCl_2$ 对 NH_3 的等压吸附与等压解吸特性相差较大，已经超出了物理吸附滞后圈所能解释的范围. 分析原因，一方面与氨合氯化钙的稳定常数与不稳定常数有关，另一方面与吸附以及解吸过程中的活化能有关.

(ⅲ) 通过调整吸附剂的厚度，来调整吸附剂的膨胀空间与吸附剂所占用体积的比例 r_{as}. 结果表明，当 r_{as} 较大时，吸附剂的厚度较薄，此时吸附剂并未出现结块. 随着 r_{as} 减小，吸附剂开始出现结块现象，吸附性能也开始提高，但 r_{as} 过小也会影响吸附剂的吸附. 从络合物化学方面来讲，该现象可能与屏蔽系数有关. 从化学吸附理论来讲，该现象可能与化学吸附的物理前驱态有关. 通过对化学吸附过程中物理吸附前驱态以及 Arrhenius 活化能的分析，认为 Arrhenius 活化能可以很好地解释试验中的一些现象.

(ⅳ) 对 2 mm(r_{as} 为 5∶1), 4 mm(r_{as} 为 2∶1)以及 5 mm(r_{as} 为 1.4∶1)厚度吸附剂制冷循环 x-T 图的分析表明，4 mm 厚度的吸附剂虽然在蒸发温度为−15℃的情况下，吸附性能开始受到传质因素的影响，但其总的吸附效果仍然好于 2 mm 厚度的吸附剂. 5 mm 厚度的吸附剂由于膨胀空间有限，在蒸发温度为−15℃条件下吸附性能比 4 mm 厚度的吸附剂的吸附性能要差很多. 对于 4 mm 厚度的吸附剂，最低冷凝温度为 30℃的条件下，对于蒸发温度为 0℃的空调工况，每个循环周期的制冷量为 945.4 kJ/kg 吸附剂; 在蒸发温度为−15℃的制冰工况，每循环周期内制冷量为 893.2 kJ/kg 吸附剂.

(ⅴ) 利用混合吸附剂虽然可以解决氯化钙的结块问题，但吸附剂也相应地出现了衰减. 如何利用混合吸附剂来解决氯化钙的结块，从而既能解决吸附剂在低蒸发温度下的传质问题，又能保证吸附剂的吸附稳定性，则需要做进一步的探索.

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 Neveu P, Castaiang J. Solid-gas chemical heat pumps: field of application and performance of the internal heat recovery process. Heat Recovery System and CHP, 1993, 13(3): 233~251[DOI]

3 Enibe S O, Iloeje O C. COSSOR—a transient simulation program for a solid absorption solar refrigerator. Renewable Energy, 2000, 19: 413~434[DOI]

4 Nielson P B, Worsoe-Schmidt P. Development of solar-powered solid absorption refrigeration system—part 1: experimental investigation of the generation and absorption processes. The Technical University of Denmark, Refrigeration Laboratory, Report No F30-77, 1977

5 Iloeje O C. Design, construction and test run of a solar powered solid absorption refrigerator. Solar Energy, 1985, 35: 447~455[DOI]

6 Enibe S O, Iloeje O C. Heat and mass transfer in porous spherical pellets of $CaCl_2$ for solar refrigeration. Renewable Energy, 2000, 20: 305~324[DOI]
7 Iloeje O C. Quantitative comparison of treated $CaCl_2$ absorbent for solar refrigeration. Solar Energy, 1986, 37: 253~260[DOI]
8 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]
9 Dellero T, Sarmeo D, Touzain Ph. A chemical heat pump using carbon fibers as additive. Part I: enhancement of thermal conduction. Applied Thermal Engineering, 1999, 19: 991~1000[DOI]
10 Dellero T, Touzain Ph. A chemical heat pump using carbon fibers as additive. Part II: study of constraint parameters. Applied Thermal Engineering, 1999, 19: 1001~1011[DOI]
11 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
12 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
13 彭崇慧, 张锡瑜. 络合滴定原理. 北京: 北京大学出版社, 1981
14 Iloeje O C, Ndili A N, Enibe S O. Computer simulation of a $CaCl_2$ solid-adsorption solar refrigeration. Energy, 1995, 20(11): 1141~1151. [DOI]
15 戴安邦. 无机化学丛书. 第十二卷, 配位化学. 北京: 科学出版社, 1987
16 章燕豪. 吸附作用. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1989
17 夏少武. 活化能及其计算. 北京: 高等教育出版社, 1993
18 许贺卿. 气固反应工程. 北京: 原子能出版社, 1991