

文章编号:1671-6833(2017)04-0017-06

颗粒直径与轴向分布对吸附热变换器传热传质的影响

盛遵荣¹, 薛冰¹, 刘周明¹, 魏新利^{1,2}

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 热能系统节能技术与装备教育部工程研究中心, 河南 郑州 450001)

摘要:采用沸石吸附液态水的直接接触方式,提高吸附热变换器内的传热传质速率,回收热水直接生成过热蒸汽,并通入干燥气使沸石再生。反应器内填充相同质量、不同直径的球形沸石,小颗粒填充床生成蒸汽的质量比大颗粒填充床提高64.89%,蒸汽最高温度和系统温升提高约37℃。双层反应器的两种填充类型(密集-松散型床和松散-密集型床)的实验表明,小颗粒对蒸汽和填充床的升温更加有效,密集-松散型床的顶部蒸汽最高温度平均值比松散-密集型床提高37.23%,最高温度持续时间缩短14.25%。密集-松散型床的蒸汽生成速率较松散-密集型床提高16.18%,有利于快速生成蒸汽,在沸石再生过程中,上反应器干燥时间比松散-密集型床减少25.03%,更有利于沸石再生。

关键词:吸附;热变换器;颗粒直径;颗粒分布;传热;传质;蒸汽生成

中图分类号: TU528.1 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2017.01.011

0 引言

我国工业生产中存在着大量的低温余热,因品位低,很难进行生产再利用^[1]。吸附式热能存储技术具有结构简单、活动件数量少、环境友好等优势^[2],并且吸附床可以使用低品位余热或者太阳能驱动再生^[3-5],具有节能与减排的双重意义。

日本九州大学 Fukai 团队^[6-8]建立了以沸石-水为工质对的直接接触式吸附热泵系统,回收低品位的热水($\leq 80^{\circ}\text{C}$)及热气($\leq 200^{\circ}\text{C}$)中的热量来生成中高品位的蒸汽($\leq 300^{\circ}\text{C}$),系统 COP (coefficient of performance) 达 0.23。

除了吸附系统的研究外,还有关于吸附填料的研究。Janchen 等^[9]研究了在开放式吸附热系统中填充材料的储热性能的对比,研究表明:该系统中未使用黏合剂的蜂窝状沸石填料的吸附性能最好。Chan 等^[10]对 13X 沸石与 CaCl_2 的复合吸附剂进行了制备和研究,将复合吸附剂应用在太阳能驱动制冷系统中,研究结果表明:该制冷系统的 COP 达到 0.76,较仅使用沸石作填料的制冷系统 COP 提高 81%。

本研究分析不同直径的沸石颗粒和颗粒轴向

分布对蒸汽生成和沸石再生过程中传热传质的影响。笔者首先研究颗粒直径对生成蒸汽和系统性能的影响,然后建立双层反应器,改变颗粒轴向分布情况,考察在蒸汽生成阶段的蒸汽生成情况,并对沸石再生阶段沸石颗粒轴向分布对干燥速率的影响进行实验研究。

1 材料与实验系统

实验采用球形颗粒状 13X 沸石分子筛,分子式为 $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$,其有效孔径约为 1 nm,比表面积为 $800 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。选取颗粒平均直径为 2.2 mm 的小颗粒沸石(填充床空隙率为 0.33)和平均直径为 3.9 mm 的大颗粒沸石(填充床空隙率为 0.42)做对比实验,初始含水量均为 0.03。

图 1 为开式吸附热泵系统实验装置示意图。主要包括反应器、进水管路、干燥管路、排水管路及测温设备。

进水管路中的设备包括恒温水浴箱、计量泵、金属转子流量计和冷凝器;干燥管路包括空气压缩机、干燥器、涡街流量计、加热器;测温设备主要包括热电偶($\pm 1.5^{\circ}\text{C}$)、数据采集仪;辅助测量设

收稿日期:2016-11-01;修订日期:2016-12-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51506187);河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A480003)

通信作者:魏新利(1956—),男,河南辉县人,郑州大学教授,博士生导师,主要从事低温余热发电和高效热泵技术等研究,E-mail:xlwei@zzu.edu.cn.

备包括加热带、电子天平(± 0.01 g)、温度湿度测量仪、电磁搅拌器、加热炉、鼓风干燥箱、电子干燥箱等。

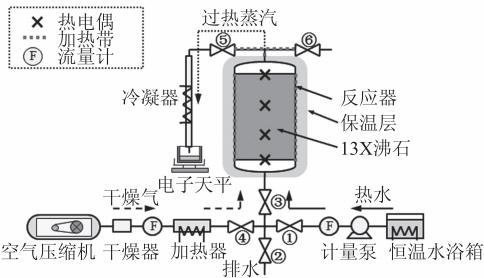


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of experimental setup

实验分为蒸汽生成和沸石再生两个阶段：(I) 蒸汽生成阶段：用加热带将反应器预热到80 °C，仅打开阀门①、③、⑤，热水从恒温水浴箱以2.5 L/h的流量通入到反应器中，沸石与水发生吸附作用，释放吸附热，水吸收吸附热生成蒸汽，产生的水蒸气经冷凝器冷凝，冷凝水的重量由出口处电子天平测量，直至液位达到上反应器填充床顶端时停止进水，打开排水阀门②，排出反应器内大部分自由水。(II) 沸石再生阶段：仅打开阀门③、④、⑥，控制130 °C干燥气以10 m³/h的流量通入反应器，至反应器内所有测温点均接近进气温度后，停止干燥。

2 颗粒直径的影响

2.1 填充床及蒸汽温度分布

在反应器内分别装填大、小颗粒沸石进行实验。不同直径沸石的填充床各位置温度变化曲线如图2所示，其中 T_{bot} 为反应器底部温度， $T_{1/3}$ 和 $T_{2/3}$ 分别为反应器1/3、2/3高的温度， T_{top} 为反应器顶部蒸汽温度。两种不同的填充床温度变化趋势一致，说明对于相同材料的沸石来说，蒸汽生成过程中沸石吸附水的过程相似。

从图2中可以看出，小颗粒填充床内1/3、2/3高处及出口蒸汽温度均高于大颗粒填充床，说明小颗粒沸石对填充床和蒸汽温度的提升优于大颗粒沸石，原因是在沸石的吸附过程中，沸石与水的传质阻力是影响温度变化的主要因素，传质阻力包括：①外部气流阻力^[11-12]；②颗粒内部扩散阻力^[13-14]；③表面扩散阻力^[15]，其中第二项对传质阻力影响最大，其取值与颗粒直径有关，小颗粒沸石直径小，传质阻力小，更加容易与水接触释放

吸附热，所以小颗粒沸石有利于提升填充床和蒸汽的温度。图2(b)中，填充床顶部温度在最大值处保持一段时间，这说明在小颗粒填充床顶部生成蒸汽的温度、沸石含水量及蒸汽压力达到了平衡，出口蒸汽稳定。

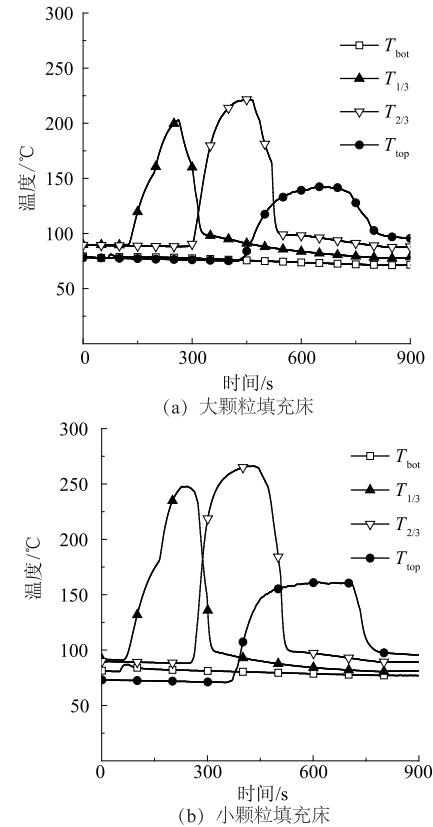


图2 蒸汽生成过程填充床温度变化

Fig.2 Temperature variation in packed bed during generation process

2.2 蒸汽品位及系统性能

循环过程中假设系统向外界的热量损失为零，那么进入水含有的热量和干燥气的热量，可以完全转化为蒸汽所含的热量和反应器内积累的显热。其中，干燥气的热量由沸石干燥所需热量进行计算。

$$Q_{w,in} + Q_{reg} = Q_{s,out} + Q_{loss}, \quad (1)$$

式中： $Q_{w,in}$ 为进入水含有的热量，kJ； Q_{reg} 为沸石再生所需要的热量，kJ； $Q_{s,out}$ 为生成蒸汽含有的热量； Q_{loss} 为循环过程的热损失量，kJ。

$$Q_{s,out} = m_s [C_{p,w}(T_{bp} - T_{ref}) + \gamma + C_{p,s}(T_s - T_{bp})], \quad (2)$$

式中： m_s 为生成蒸汽的质量，kg； $C_{p,w}$ 为水的比热容，kJ·kg⁻¹·K⁻¹； T_{bp} 为水的沸点，°C； T_{ref} 为温度参考值，°C； γ 为水的汽化潜热，kJ·kg⁻¹； $C_{p,s}$ 为蒸汽的比热容，kJ·kg⁻¹·K⁻¹； T_s 为蒸汽的温度，°C。

$$Q_{reg} = \gamma m_z (x_{fin} - x_{ini}) + \Delta H_{ads} m_z (x_{fin} - x_{ini}) +$$

$$(C_{p,z}m_z + C_{p,r}m_r)(T_{ini} - T_{fin}), \quad (3)$$

式中: m_z 为沸石的质量,kg; x_{ini} 、 x_{fin} 分别为沸石初始和吸附结束时的含水质量与干燥沸石的质量比; ΔH_{ads} 为沸石的吸附热,kJ·kg⁻¹; $C_{p,z}$ 为沸石的比热容,kJ·kg⁻¹·K⁻¹; $C_{p,r}$ 为反应器的比热容,kJ·kg⁻¹·K⁻¹; m_r 为反应器的质量,kg; T_{ini} 、 T_{fin} 分别为初始和结束温度,℃.

系统生成的可用能量是蒸汽中所含的热量. 定义制热系数 COP_h(coefficient of performance for heating)的计算式

$$COP_h = Q_{s,out}/Q_{reg}. \quad (4)$$

㶲效率 COP_{ex}(exergy coefficient of performance)计算公式为:

$$COP_{ex} = COP_h [(1 - T_0/T_s)/(1 - T_0/T_L)], \quad (5)$$

表1 颗粒直径对蒸汽品位和系统性能的影响

Tab. 1 Effect of particle diameter on steam quality and system performance

填充类型	颗粒 直径/mm	沸石 质量/g	蒸汽 质量/g	蒸汽最高 温度/℃	系统 温升/℃	制热 系数	㶲效率
大颗粒	3.9	310	24.04	224	135	0.429	0.449
小颗粒	2.2	310	39.64	261	171	0.436	0.471

3 颗粒轴向分布的影响

3.1 填充床介绍

建立双层反应器,如图3所示:(a)图为密集-松散型床(fine-coarse bed,下文简称“F-C 床”);(b)图为松散-密集型床(coarse-fine bed,下文简称“C-F 床”),其他设备均与图1相同.

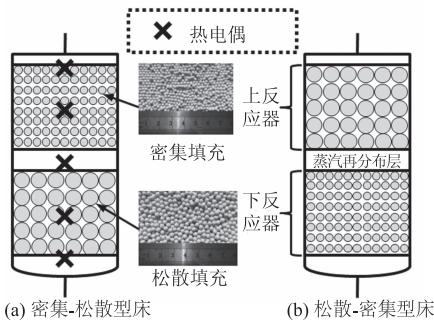


图3 两种颗粒填充分布

Fig. 3 Two types of particle packing distributions

上、下反应器沸石填充质量均为340 g,不同类型填充床仅改变上、下层的颗粒尺寸. 松散填充采用球形大颗粒沸石,平均直径为3.9 mm; 密集填充采用球形小颗粒,平均直径为2.2 mm. 5个热电偶分别位于上反应器中心轴的顶部和中心、

式中: T_0 为环境温度,℃; T_L 为余热温度,℃.

定义系统温升为生成蒸汽的平均温度与热水和干空气平均温度的差值:

$$\Delta T = T_s - (T_{w,in} + T_g)/2, \quad (6)$$

式中: T_s 为生成蒸汽的平均温度,℃; $T_{w,in}$ 为进水温度,℃; T_g 为干空气温度,℃.

颗粒直径对蒸汽品位及系统性能影响结果见表1,小颗粒填充床生成蒸汽的质量较大颗粒提高64.89%,蒸汽最高温度和系统温升约提升37 ℃,说明在生成蒸汽品位方面,小直径沸石比大直径沸石的性能更优. 由于小颗粒填充床生成蒸汽品位更高,所以在制热系数和㶲效率方面要高于大颗粒沸石填充床.

蒸汽再分布层中心、下反应器中心和底部. 蒸汽再分布层高为30 mm,其中的热电偶测量中间蒸汽温度,在上反应器顶端的热电偶测量顶部蒸汽温度.

3.2 填充床和蒸汽温度

蒸汽生成阶段填充床内各点温度变化如图4所示,其中 T_{bot} 为下反应器底部温度, T_{lower} 和 T_{upper} 分别为下反应器和上反应器中心温度, T_{s1} 和 T_{s2} 分别为中间蒸汽和顶部蒸汽温度.

下反应器底部出现突然升温时,说明下部热水产生的蒸汽接触到下反应器底部沸石,发生吸附反应导致升温,设该点为蒸汽生成阶段的开始时刻. 两种类型填充床的下反应器中心温度在达到最高点后迅速下降,而上反应器中心温度维持在最高点的时间较长.

F-C 床与 C-F 床对蒸汽温度和持续时间的影响如表2所示.

取与最高温度值相差5℃的连续温度作为最高温度平均值的范围. 从表2可以看出,F-C 床的下反应器中心温度最大值低于C-F 床,但上反应器中心最高温度平均值高于C-F 床,可见小颗粒沸石对填充床升温有较大促进作用. F-C 床的中

间蒸汽最高温度平均值低于C-F床,但顶部蒸汽最高温度达246.6℃,比C-F床提高37.23%,主要是小颗粒沸石对蒸汽升温影响大于大颗粒沸石。两种类型填充床的顶部蒸汽最高温度持续时间均大于中间蒸汽,且温度波动幅度小,利用价值较高,原因是上层的沸石与水蒸气的吸附平衡时间长,蒸汽温度更容易和沸石含水量及蒸汽压力达到平衡。其中F-C床顶部蒸汽最高温度持续时间长达489 s,比F-C床持续时间提高14.25%,原因主要是F-C床上层大颗粒沸石的传质阻力大,吸附速率较小,吸附热释放效率低,增加了蒸汽生成时间。

3.3 蒸汽生成情况对比

蒸汽生成阶段遵循质量守恒,进入反应器的水一部分转化为蒸汽,一部分被沸石吸附,剩余部分以自由水的形式存在于反应器内。理论生成蒸汽量 $m_{s,e}$ 的计算公式为:

$$m_{s,e} = m_{w,in} - m_{ads} - m_{acc}, \quad (7)$$

式中: $m_{w,in}$ 为进水量,kg; m_{ads} 为吸附水质量,kg; m_{acc} 为未被吸附的自由水质量,kg。 $(m_{ads} + m_{acc})$ 的值等于排出自由水的质量与实验前后沸石质量增加量之和。

$$m_{ads} = m_z (x_{eq} - x_{ini}), \quad (8)$$

表2 F-C床与C-F床对蒸汽温度和持续时间的影响

Tab. 2 Effect of F-C bed and C-F bed on steam temperature and duration

类型	下反应器中心 温度最大值/℃	中间蒸汽最高 温度平均值/℃	中间蒸汽最高 温度持续时间/s	上反应器中心最高 温度平均值/℃	顶部蒸汽最高 温度平均值/℃	顶部蒸汽最高温 度持续时间/s
F-C床	254.0	253.5	246	276.8	246.6	428
C-F床	271.8	283.0	207	261.1	179.7	489

定义蒸汽质量的实验测量值与理论值误差为:

$$E_m = (m_{s,e} - m_{s,c}) / m_{s,c}. \quad (9)$$

定义蒸汽生成速率为:

$$\dot{m} = \frac{m_{s,c}}{t}, \quad (10)$$

式中: t 为蒸汽生成持续时间,s。

实验中冷凝得到的蒸汽量作为实验蒸汽量 $m_{s,c}$,表3为两种类型填充床的蒸汽生成情况对比,可见两种类型填充床的蒸汽量相近,说明颗粒分布对蒸汽产量影响较小。C-F床产生蒸汽的时刻比F-C床提前69 s,原因是大颗粒沸石的填充床空隙率大,有利于蒸汽较早流出。F-C床的蒸汽生成速率较C-F床提高16.18%,原因是小颗粒

式中: x_{ini} 和 x_{eq} 分别为沸石初始和吸附平衡时的含水量与干燥沸石的质量比。

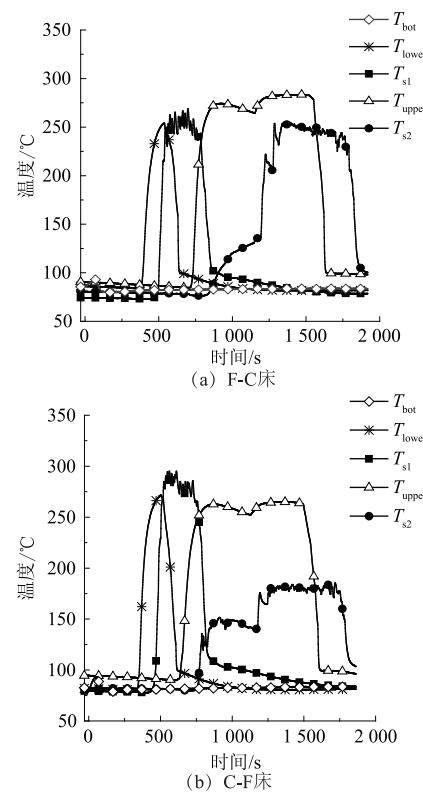


图4 蒸汽生成过程填充床温度变化

Fig. 4 Temperature variation in packed bed during generation process

沸石的传质阻力小,吸附速率快,吸附热释放效率高,有利于快速生成蒸汽。

误差产生主要原因:①存在蒸汽再分布层、上反应器顶端间隙和蒸汽出口管路,导致部分蒸汽冷凝、滞留;②冷凝器效率有限,部分蒸汽未冷凝即

表3 F-C床和C-F床的蒸汽生成情况

Tab. 3 Steam generation of C-F bed and F-C bed

参数	F-C床	C-F床
实验蒸汽量/g	46.11	44.57
理论蒸汽量/g	54.27	54.88
质量误差/%	15.04	18.79
蒸汽生成时间/s	1 328	1 259
蒸汽生成速率/(g·s ⁻¹)	0.079	0.068

排出,无法测量.

3.4 沸石再生阶段的干燥速度

研究表明^[16-17],被干燥物料的排列结构对干燥过程影响巨大.为了使沸石能够重复利用,向吸水饱和后的沸石中通入干燥气进行再生.沸石再生阶段使用流量为 $10 \text{ m}^3/\text{h}$ 的 130°C 干燥气(相对湿度 5%),空塔线速度约为 0.55 m/s .沸石再生阶段填充床内温度间变化如图 5 所示.

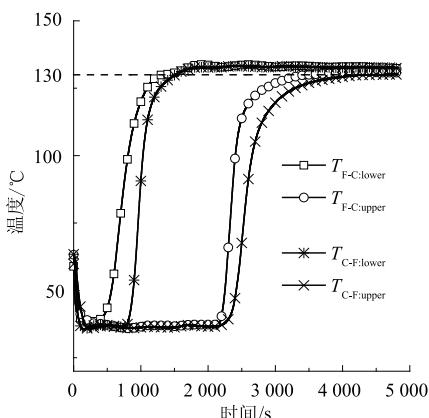


图 5 再生过程填充床温度变化

Fig. 5 Temperature variation in packed bed during regeneration process

对比不同类型填充床内的沸石温度升高至 130°C 的时间,F-C 床中下反应器、上反应器所需 $1\ 322 \text{ s}$ 和 $3\ 456 \text{ s}$,分别比 F-C 床下、上反应器减少 14.52% 、 25.03% ,说明 F-C 床在从底部通入干燥气时,干燥速度更快,原因是大颗粒沸石的填充床空隙率较大,当从反应器底部通入干燥气时,F-C 床底层的大颗粒沸石有利于提高沸石表面非结合水的表面汽化速率,有效减少表面汽化控制阶段的时间.当沸石表面水分逐渐降低,干燥气的热量无法全部用于汽化水分,填充床逐渐升温,此阶段用于干燥内部结合水.虽然 C-F 床小颗粒沸石的结合水干燥速率更快(由图 5 曲线的斜率可知),但大颗粒沸石的非结合水的干燥速率对整体的干燥速率的提升更为有效.另一方面,在反应器上层的干燥过程中,由于 C-F 床下层小颗粒沸石的填充床空隙率低,导致上层干燥气的压降较大,降低了上层大颗粒沸石的干燥速率.

4 结论

1) 球形小颗粒沸石对填充床和蒸汽温度的提升优于大颗粒沸石.前者出口蒸汽温度能够与沸石含水量、蒸汽压力达到平衡,温度稳定.

2) 密集-松散型床和松散-密集型床在蒸汽生成阶段的顶部蒸汽比中间蒸汽的温度波动幅度小,且持续时间长.密集-松散型床顶部蒸汽温度高,但持续时间比松散-密集型床短.

3) 密集-松散型床和松散-密集型床的产生蒸汽量相近.前者的蒸汽生成速率大于后者,但蒸汽排出时刻迟于后者.

4) 密集-松散型床在沸石再生阶段的干燥速度大于松散-密集型床,其颗粒分布有利于沸石再生.

参考文献:

- [1] 魏新利,李明辉,马新灵,等.有机朗肯循环系统的实验研究和性能分析[J].郑州大学学报(工学版),2016,37(2):73-76.
- [2] NARAYANAN S, YANG S, KIM H, et al. Optimization of adsorption processes for climate control and thermal energy storage [J]. International journal of heat and mass transfer, 2014, 77: 288-300.
- [3] WANG R Z, XIA Z Z, WANG LW, et al. Heat transfer design in adsorption refrigeration systems for efficient use of low-grade thermal energy [J]. Energy, 2011, 36(9): 5425-5439.
- [4] ULLAH K R, SAIDUR R, PING H W, et al. A review of solar thermal refrigeration and cooling methods [J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2013, 24: 499-513.
- [5] SCHREIBER H, GRAF S, LANZERATH F, et al. Adsorption thermal energy storage for cogeneration in industrial batch processes: experiment, dynamic modeling and system analysis [J]. Applied thermal engineering, 2015, 89: 485-493.
- [6] OKTARIANI E, NODA A, NAKASHIMA K, et al. Potential of a direct contact adsorption heat pump system for generating steam from waste water [J]. International journal of energy research, 2012, 36(11): 1077-1087.
- [7] XUE B, TAHARA K, NAKASHIMA K, et al. Numerical simulation for steam generation process in a novel zeolite-water adsorption heat pump [J]. Journal of chemical engineering of Japan, 2012, 45(6): 408-416.
- [8] XUE B, IWAMA Y, TANAKA Y, et al. Cyclic steam generation from a novel zeolite-water adsorption heat pump using low-grade waste heat [J]. Experimental thermal and fluid science, 2013, 46: 54-63.
- [9] JANCHEN J, HERZOG TH, GLEICHMANN K, et al. Performance of an open thermal adsorption storage

- system with linde type A zeolites: Beads versus honeycombs [J]. Microporous and mesoporous materials journal homepage, 2015, 207: 179–184.
- [10] CHAN K C, CHAO C Y H, SZE-TO G N, et al. Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl₂ composite adsorbent for adsorption cooling systems [J]. International journal of heat and mass transfer, 2012, 55: 3214–3223.
- [11] WILSON E J, GEANKOPLIS C J. Liquid mass transfer at very low reynolds numbers in packed beds [J]. Industrial and engineering chemistry fundamentals, 1966, 5(1): 9–14;
- [12] WAKAO N, FUNAZKRI T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of sherwood numbers [J]. Chemical engineering science, 1978, 33(10): 1375–1384.
- [13] THOMAS W J, CRITTENDEN B. Adsorption technology and design [M]. Oxford UK: Butterworth-Heinemann Ltd, 1998: 71–72.
- [14] BIRD R B, STEWART W E, LIGHTFOOT E N. Transport phenomena [M]. New York: John Wiley & Sons, 2007: 441.
- [15] FURUKAWA S, GODA K, ZHANG Y, et al. Molecular simulation study on adsorption and diffusion behavior of ethanol/water molecules in NaA zeolite crystal [J]. Journal of chemical engineering of Japan, 2004, 37(1): 67–74.
- [16] BRUTTINI R, LIAPIS A I. The drying rates of spray freeze drying systems increase through the use of stratified packed bed structures [J]. International journal of heat and mass transfer, 2015, 90: 515–522.
- [17] 李艳, 徐英英, 袁月定, 等. 仓内稻谷干燥的多尺度多层结构热质传递模拟及实验 [J]. 农业工程学报, 2016, 32(2): 258–265.

Effect of Particle Diameter and Particle Axial Distribution on Heat and Mass Transfer inside Adsorption Heat Transformer

SHENG Zunrong¹, XUE Bing¹, LIU Zhouming¹, WEI Xinli^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Engineering Research Center of Energy Saving Technology and Equipment of Thermal Energy System, Ministry of Education, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A direct-contact method of zeolite adsorption liquid water was adopted to enhance heat and mass transfer rate within adsorption heat transformer. Hot water was recycled to generate superheated steam directly, and then saturated zeolite would be regenerated by drying gas. The reactor with was filled spherical zeolite with same mass and different diameters. The mass of steam generated by small particle packed bed was 64.89% higher than that generated by big particle packed bed. The maximum steam temperature and gross temperature life had increased by about 37°C. Experiments of two kinds of packed types in double layer reactor (fine-coarse bed and coarse-fine bed) have shown that small particle played a more effective role for the heating of steam and packed bed; the mean maximum temperature of the steam at the top of fine-coarse bed is 37.23% higher than that of coarse-fine bed and the lasting time of the maximum temperature is decreased by 14.25%. The steam generation rate of fine-coarse bed was 16.18% higher than that of coarse-fine bed, which is more efficient in steam generation. In regeneration process, drying time of upper reactor was 25.03% shorter than coarse-fine bed. It concluded that fine-coarse bed was more effective for zeolite regeneration.

Key words: adsorption; heat transformer; particle diameter; particle distribution; heat transfer; mass transfer; steam generation