

文章编号:1671-6833(2008)01-0014-04

烧结型沸石分子筛成型工艺及性能实验研究

魏 国¹, 王学生¹, 孟祥睿², 胡 放¹, 从建立¹

(1. 华东理工大学 机械与动力工程学院, 上海 200237; 2. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 简述了烧结型沸石分子筛的研究进展, 开发了一种新型的烧结型沸石分子筛的制备工艺, 并研制成烧结型沸石分子筛吸附单元制冷管. 对4种烧结型沸石分子筛的吸附性能和传热性能进行了实验研究, 发现烧结型分子筛与普通分子筛粉末比较, 吸附率仅下降1.66%~4.27%, 其吸附性能略有降低; 导热系数增大明显, 提高6~10倍. 结果表明: 沸石分子筛烧结工艺可行, 烧结型沸石分子筛的烧结过程对其吸附性能影响不大, 但其导热性能却大大提高.

关键词: 吸附式制冷; 烧结型沸石分子筛; 传热强化; 吸附

中图分类号: TB 657

文献标识码: A

0 引言

吸附式制冷基于可利用低品位热能和可再生能源、使用无公害制冷剂、无污染等特点, 被认为是21世纪一种绿色制冷方式^[1-2]. 沸石分子筛是一种常用的吸附式制冷吸附剂, 然而目前的沸石分子筛吸附床中, 分子筛的导热系数低以及它与换热壁面之间的接触热阻大, 导致在运行过程中传热效果差、吸附与解析循环周期长、制冷系数COP比较低、单位质量的吸附剂产生的制冷功率SCP也较小. 因此, 增加吸附剂的导热系数并减小吸附剂与金属壁面间的接触热阻, 成为改善吸附式制冷性能的重要途径. 有一种可行的方法是在吸附床传热管外壁表面烧结成型沸石分子筛吸附剂, 这样既可以增加吸附剂的导热系数, 又可以减小吸附剂与金属壁面间的接触热阻.

G. Restuccia^[3]等提出了一种吸附床由沸石烧结在换热器金属表面的方案. 研究表明, 这种结构的吸附层可以增加吸附剂本身的导热系数和减少吸附剂与金属壁面间的接触热阻, 因而增加了系统的总传热系数, 可增大系统的功率. 此后, G. Restuccia^[4]等人又提出了基于换热器表面包覆沸石层的吸附式制冷装置, 这种制冷装置的主要特征是采用一种创新的吸附床, 吸附床包括一个外壳和热交换管, 其中热交换管由包覆沸石层的翅

片管组成. 该装置具有良好吸附性能和传热效果, 可以用低温热源来驱动.

谭盈科^[5]等人用烧结方法将细小沸石颗粒烧结在单元管式吸附床的铜管内壁上, 减小了铜管壁与颗粒之间接触热阻, 改进和提高了整个系统的制冷性能. 张华俊^[6]等研究表明, 烧结型沸石分子筛既减小了沸石和换热壁面的接触热阻, 同时改善了沸石层的传热、传质性能, 提高了循环速度. 同时发现, 影响沸石分子筛吸附制冷循环的主要因素是沸石层的传热性能, 其次才是传质性能.

上述国内外文献对烧结型沸石分子筛吸附剂强化传热性能进行了深入研究, 并取得了有效的实验数据. 但对烧结型沸石分子筛烧结工艺的研究和优化却鲜见有报道. 正是基于此, 笔者开展了烧结型沸石分子筛制备工艺的研究, 并对其吸附与导热性能进行了实验探索.

1 烧结型沸石分子筛单元管的制备工艺研究

1.1 烧结原料配备

本工艺采用13X型分子筛活化粉作为主要吸附剂原料, 为了便于分子筛粉末和去离子水的混合成形, 在13X活化粉中加入适量的分子筛黏结剂, 再加入适当的添加剂(石墨、紫铜粉等)增

收稿日期: 2007-10-20; 修订日期: 2008-01-06

基金项目: 上海市自然科学基金资助项目(05ZR14035)

作者简介: 魏 国(1983-), 男, 辽宁锦州人, 华东理工大学硕士研究生, 主要从事制冷与空调新技术研究; 通讯联系人: 王学生(1965-), 华东理工大学教授, 博士, 博士生导师, wangxs@ecust.edu.cn.

强吸附剂的导热性能。

1.2 烧结工艺

烧结型沸石分子筛的烧结工艺包括两部分：第一部分是烧结型沸石分子筛的固化成型，即烧结型沸石分子筛环的制备；第二部分是沸石分子筛环与金属壁面的固化结合技术，即将沸石分子筛环粘结、焙烧于金属管壁上，制成烧结型沸石分子筛吸附制冷单元管。

1.2.1 烧结型沸石分子筛环的制备

将沸石分子筛原粉与分子筛黏结剂按一定比例混合、搅匀，然后加入适量去离子水，搅拌均匀使其湿润且稍具黏性；取混合物适量放入提前做好的模具中，挤压成型后脱模，得到湿润且略带黏性的分子筛环；将脱模的分子筛环空冷一段时间后放入烧结炉中，按照一定的温度曲线高温焙烧至设定温度，保温一段时间后空冷得到成型的分子筛环。烧结型沸石分子筛环如图1所示。

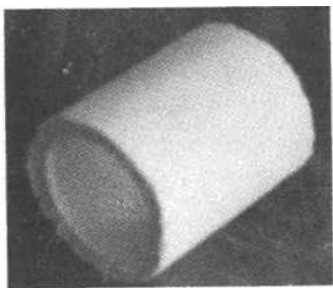


图1 烧结型沸石分子筛环

Fig.1 Sintered zeolite ring

1.2.2 烧结型沸石分子筛单元管的制备

将已制备好的胶黏剂均匀涂敷到前期处理好的金属管壁上，然后将分子筛环粘贴到管壁上，并将管子放入炉中焙烧烘干，空冷后可得烧结型沸石分子筛吸附制冷单元管，如图2所示。



图2 烧结型沸石分子筛单元管

Fig.2 Tube with sintered zeolite

2 烧结型沸石分子筛的性能研究

本实验通过对烧结型沸石分子筛进行吸附性能和传热性能的初步研究，来检验经烧结后沸石分子筛的性能变化，并分析添加剂对其吸附性能

的影响。

2.1 吸附性能测试

吸附性能是沸石分子筛作为制冷剂的最基本的性能，因此烧结完成后，需首先研究沸石分子筛吸附性能的变化，分析烧结工艺条件以及添加剂的配比对其吸附性能的影响。本实验采用比较4种烧结型沸石分子筛样品与普通沸石分子筛粉末的最大吸附量的方法，测试其吸附性能的变化。

2.1.1 样品的制备

按照1.2节的烧结工艺制备了4种含不同添加剂的烧结型分子筛样品，如图3所示。其各组分的质量比例如下。

样品1：铜粉与沸石分子筛混合粉末质量比为1:14；样品2：铜粉、石墨粉末、沸石分子筛混合粉末质量比为4:1:56；样品3：石墨粉末与沸石分子筛混合粉末质量比为1:28；样品4：未加任何添加剂的沸石分子筛。



图3 4种烧结型分子筛环

Fig.3 Four kinds of sintered zeolite ring

2.1.2 最大吸附量的测定

将4种样品放入400℃的恒温炉中在大气压下加热8h，此时可认为沸石的吸附量为零^[7]。然后将样品取出，置于空气中，环境温度为26℃，湿度约为82.5%，放置足够时间让其吸附达到饱和。分别在电子分析天平上称取其干、湿重量，并计算最大吸附量。结果如表1所示。

2.1.3 实验结果分析

(1) 烧结型分子筛与普通分子筛粉末比较：吸附率下降1.66%~4.27%，其吸附性能略有降低。其原因为烧结之后，分子筛间局部地区有可能结团，会改变沸石分子筛的分子通道结构，即制冷剂流道的阻力和不规则形状增多；烧结型沸石分子筛显得更为致密，孔隙率不及沸石分子筛粉末大；最重要的，分子筛粘结剂的加入可能导致分子筛分子通道的变化和孔隙率的略微降低。

(2) 4种烧结型分子筛之间吸附性能相比较发现，各种样品的吸附性能差别不大。添加剂的加入基本不影响吸附剂沸石分子筛的吸附性能。

表 1 4 种烧结样品与沸石分子筛粉末的最大吸附量测定结果
Tab.1 Measuring result of the maximum adsorption of sintered and ordinary zeolite

项目	脱附后混合粉末 干重 m_2/g	吸附饱和后混合 粉末湿重 m_1/g	混合粉末中分子筛 净重 m_3/g	吸附量/ m_a/g	吸附率/ %
样品 1.	6.682 5	7.966 2	3.673 0	1.283 7	34.95
样品 2	9.690 0	11.492 8	5.231 0	1.802 8	34.46
样品 3	8.002 5	9.649 4	4.564 2	1.646 9	36.08
样品 4	5.526 0	6.635 4	3.314 2	1.109 4	33.47
沸石分子筛粉末 ^[7]	10.000 0	73.774 2	10.000 0	3.774 2	37.74

2.2 传热性能测试

影响沸石分子筛吸附制冷循环的主要因素是沸石层的传热性能,其次才是传质性能^[8]. 本实验采用稳态圆平板导热法测定烧结型沸石分子筛的导热系数,分析烧结型沸石分子筛的导热系数的变化.

2.2.1 测试原理

稳态平板法就是一种应用一维稳态导热过程的基本原理,测定材料导热系数的方法. 常用于低导热系数材料的测量,其原理是利用稳定传热过程中,传热速率等于散热速率的平衡条件来测得导热系数. 实验仪器采用 FD-TC-B 导热系数测定仪. 要测试的样品制成圆盘状,置于仪器中的散热盘 P 和加热盘 C 之间. 样品的导热系数 λ 实验测试值为^[9]

$$\lambda = mc \frac{\Delta \theta}{\Delta t} \bigg|_{\theta=\theta_2} \frac{(R_p + 2h_p)}{(2R_p + 2h_p)} \frac{4h_b}{(\theta_1 - \theta_2)} \frac{1}{\pi d_b^2} \quad (1)$$

式中: λ 为样品的导热系数; h_b 为样品的厚度; d_b 为圆盘样品的直径; R_p 为散热盘 P 的半径; h_p 为散热盘 P 厚度; θ_1 和 θ_2 分别为样品上下表面的温度; m 为散热盘 P 的质量; c 为散热盘 P 的比热

容; $\frac{\Delta \theta}{\Delta t} \bigg|_{\theta=\theta_2}$ 为散热盘在温度 θ_2 时的冷却速率.

当传热达到稳定状态时,样品上下表面的温度 θ_1 和 θ_2 不变,这时可以认为加热盘 C 通过样品传递的热流量与散热盘 P 向周围环境散热量相等. 因此在可以测试散热盘 P 在稳定温度 θ_2 时的冷却速率后,代入式(1),便可求出样品的导热系数. 实验方法和数据处理方法见文献[9]. 散热盘的结构与物理参数见表 2.

表 2 散热盘的结构与物理参数
Tab.2 Structural and physical parameters
for the cooling plate

散热盘厚 h_p/mm	散热盘半径 R_p/mm	散热盘比热 c $/(J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C)$	散热盘质量 $m/(m \cdot kg^{-1})$
7.70	65	385	0.891 42

2.2.2 导热系数的测定

按照 1.2 节的烧结工艺,制备 4 种圆盘状烧结型分子筛样品,各样品中不同组分的质量比例与 2.1.1 节所对应的测试导热系数的样品种类相同. 实验测试结果见表 3.

表 3 各样品的导热系数
Tab.3 Thermal conductivity of four kinks of specimens

名称	样品厚度 h_b/mm	样品直径 d_b/mm	稳态温度 $\theta_1/^\circ C$	稳态温度 $\theta_2/^\circ C$	冷却速率 $\frac{\Delta \theta}{\Delta t} \bigg _{\theta=\theta_2}$ $/(^\circ C \cdot s^{-1})$	导热系数 $\lambda/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
样品 1	11.34	136.11	50.0	35.1	-0.017 3	0.232 9
样品 2	12.17	136.43	50.1	36.9	-0.032 7	0.336 2
样品 3	12.10	133.63	50.2	35.2	-0.019 5	0.234 8
样品 4	13.55	131.26	50.1	33.2	-0.014 9	0.192 7

2.2.3 实验结果分析

(1)普通颗粒状沸石分子筛的导热系数一般为 $0.02 \sim 0.09 W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ ^[10-11]. 颗粒状吸附剂吸附制冷系统传热性能低的原因在于:第一,由于颗粒状吸附剂的多孔性,导致吸附剂床层内部的导热性能很差,从而使加热或冷却吸附床的时

间过长,循环时间长. 第二,颗粒状吸附剂颗粒与颗粒之间的间隙较大,颗粒与颗粒之间的接触热阻较大.

本试验测定的添加石墨和金属铜粉的烧结沸石原粉的导热系数比沸石颗粒的导热系数要高出 3~10 倍,且结构紧凑,可烧结于金属换热管上,

制成吸附式制冷系统的吸附床。

分析表3中各样品的导热系数可看出:样品1和样品3,即各自添加铜粉粉末和石墨粉末的沸石分子筛烧结圆板,导热系数相差不大,说明添加高导热性能的石墨或者金属铜粉都能提高吸附剂的导热系数。相比较而言,样品2是石墨和铜粉都作为添加剂的样品,导热系数最高。但对于烧结型沸石分子筛,添加石墨粉末比添加铜粉末导热性能更好些。

3 结论

(1)开发了一种新型的沸石分子筛烧结工艺,研制成烧结型沸石分子筛吸附单元制冷管,实践证明工艺可靠。

(2)烧结型沸石分子筛比普通分子筛粉末吸附率仅下降1.66%~4.27%,吸附性能略有降低。可认为添加剂基本不影响烧结型分子筛的吸附性能。

(3)烧结型沸石分子筛与普通颗粒状沸石分子筛相比,导热系数提高6~10倍。烧结时适当添加铜粉和石墨粉可提高烧结型沸石分子筛的导热性能。

参考文献:

- [1] 王如竹. 吸附式制冷[M]. 北京:机械工业出版社, 2002.
- [2] WANG R Z. Adsorption refrigeration in Shanghai Jiao Tong University [J]. Renewable and Sustainable Energy Review, 2000, 5(1): 1-37.

- [3] RESTUCCIA G, FRENI A, CACCIOLA G. Adsorption beds of zeolite on aluminum sheets [C] // Proceedings of the International sorption heat pump conference. Munich Germany, 1999: 343-347.
- [4] RESTUCCIA G, FRENI A, RUSSO F, et al. Experimental investigation of a solid adsorption chiller based on a heat exchanger coated with hydrophobic zeolite [J]. Applied Thermal Engineering, 2005, 25: 1419-1428.
- [5] 谭盈科. 吸附式制冷在利用低温能源方面的应用[J]. 节能, 1990, (2): 17-20.
- [6] 张华俊, 韩宝琦, 于智勇. 烧结型沸石分子筛(13X)-水有效导热系数之测定[J]. 新能源, 2000, 23(12): 52-56.
- [7] 张 敏, 卢允庄, 王如竹. 沸石分子筛-水吸附工质对的吸附性能及导热性能[J]. 太阳能学报, 2003, 24(1): 37-40.
- [8] 李颖秋. 13X-水吸附式制冷系统的计算机模拟及实验研究[D]. 西安: 西安交通大学能源与动力工程学院, 1991.
- [9] 蒋月秀, 龚福忠, 李俊杰. 物理化学实验[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2005.
- [10] 刘志强, 吴 锋, 谭志红, 等. 固体吸附式制冷中强化吸附剂导热性能的研究[J]. 材料导报, 2002, 15(12): 61-63.
- [11] RESTUCCIA G, FRENI A, MAGGIO G. A zeolite-coated bed for air conditioning adsorption systems: parametric study of heat and mass transfer by dynamic simulation[J]. Applied Thermal Engineering, 2002, 22: 619-630.

Experimental Study on Manufacturing Process and Performance of Sintered Zeolite

WEI Guo¹, WANG Xue-sheng¹, MENG Xiang-rui², HU Fang¹, CONG Jian-li¹

- (1. School of Mechanical and power Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In this paper, the research progress about sintered zeolite was summarized. A new-style manufacturing process of sintered zeolite and the unit tube of adsorption refrigeration coated with sintered zeolite have been developed. And then the adsorption performance and heat transfer of four kinds of sintered-zeolite samples were studied. The results show that, compared with ordinary zeolite powder, the adsorption capability decreases only by 1.66%~4.27%, however, the thermal conductivity coefficient increases by 6~10 times. The manufacturing process for sintered zeolite was reliable, and the experimental results indicated that the adsorption capability of sintered zeolite was not influenced significantly by the sintered process, while the heat transfer performance was increased greatly.

Key words: adsorption refrigeration; sintered zeolite; heat transfer enhancement; adsorption