

申请上海交通大学博士学位论文

硅胶基复合干燥剂强化除湿机理 及其应用研究

博士研究生：贾春霞

指导教师：吴静怡 博士 教授

代彦军 博士 教授

上海交通大学

机械与动力工程学院

制冷与低温工程研究所

2006年10月

PhD Dissertation Submitted To Shanghai Jiao Tong University

**Study on Reinforcement Dehumidification
Mechanism and Application of Composite Desiccant
Based on
Silica Gel**

By

PhD Candidate: Jia Chunxia

Advised by

Prof. Dr. Wu Jingyi

Prof. Dr. Dai Yanjun

Institute of Refrigeration & Cryogenics

School of Mechanical Engineering

Shanghai Jiao Tong University

October 2006

硅胶基复合干燥剂强化除湿机理及其应用研究

摘要

干燥剂除湿具有传质效率高、可用余热、太阳能低位热能驱动等突出优点，在室内环境湿度控制、工业干燥等场合有广泛用途。然而传统干燥剂存在吸湿量小、性能不够稳定以及再生要求相对较高等问题。本文研制了一种动态吸湿量大、再生容易、性能稳定的由硅胶和卤素盐（氯化锂）组成的新型复合干燥剂，可有效利用低位余热、太阳能等热源。论文确定了复合干燥剂的强制液解工艺过程，得到了复合干燥剂不发生液解的最佳成份配比，解决了困扰复合干燥剂应用的液解问题。实验测量了复合吸附剂和常用干燥剂（包括硅胶和沸石分子筛 13X）在典型温度（25℃、35℃、40℃）下的空气吸水等温线，结果表明复合吸附剂的吸湿能力比常用吸附剂（如硅胶）的高出 67%~145%。分析复合干燥剂的成份、孔隙结构、等温线类型以及吸附热等，提出了复合干燥剂—水分平衡吸附模型。揭示了硅胶基复合干燥剂材料基于物理吸附与化学吸附耦合作用的强化吸湿机理。

论文提出了陶瓷基除湿转轮复合干燥剂浸渍和附着方法，制作了采用新型复合干燥剂材料的除湿转轮，设计搭建了干燥剂转轮除湿器除湿特性测试台，对干燥剂转轮除湿器的动态、稳态除湿特性进行了实验分

析，并与常规转轮进行了对比。实验结果表明，在相同的气候条件下，复合干燥剂转轮的最佳再生温度低于硅胶转轮，而且除湿量比同规格的硅胶转轮提高了 50%。在低湿的气候条件下，复合转轮的除湿优势更加明显。特别发展了陶瓷基干燥剂转轮除湿器数学模型，并进行了实验验证。在此基础上分析了除湿转轮各参数对转轮最优转速的影响，指明强化转轮传热、传质过程的途径。

论文设计搭建了潜热、显热分级处理、应用新型干燥剂转轮除湿器的复合空调系统实验台，对复合除湿空调潜热传递规律和节能特性进行了理论分析与实验研究，揭示了利用新型干燥剂转轮除湿装置潜热、显热分级处理的空调流程的优越性和节能潜力，并围绕性能指标进行了优化。

关键词：硅胶-氯化锂，复合干燥剂，干燥剂转轮，复合除湿空调

Study on Reinforcement Dehumidification Mechanism and Application of Composite Desiccant Based on Silica Gel

Abstract

Desiccant dehumidification has high mass transfer efficiency. It can make use of low-grade heat energy as driving force, such as waste heat and solar energy. Furthermore it also can be applied in the following fields, for example humidity control, industry desiccant and so on. However traditional desiccant has smaller dynamic adsorption amounts, unstable dehumidification performance, and it needs high temperature to regenerate the conventional desiccant. In this paper a composite desiccant with bigger dynamic adsorption amounts, stable dehumidification performance and low regeneration temperature is developed. The new composite desiccant is composed of silica gel and lithium chloride. The lyolysis puzzled the application of composite desiccant. In this paper the craft of forced lyolysis is determined. Furthermore the lyolysis is avoided and the optimal mixture ratio of the composite desiccant is obtained. SEM-EDAX, ASAP2010 and dynamical mechanics/differential thermal analyzer are used to character the composite desiccant. The reinforce adsorption mechanism of composite desiccant is explored based on the couple of physics adsorption and chemical adsorption. The adsorption isotherm of composite desiccant and traditional desiccants (silica gel and 13X molecular sieve) are measured under the classic temperature (25°C, 35°C, and 40°C). The experimental results indicate that adsorption capacity is higher than that of silica gel by about 67%~145%. This paper analysis the type of isotherm adsorption, adsorption heat and pore structure for composite desiccant. A water vapor equilibrium adsorption model of composite desiccant is put forward.

The dipping and adhesion method of composite desiccant wheel is raised in this paper. A new composite desiccant wheel is made and experimental equipment of desiccant wheel is built up. The dynamic and steady dehumidification performance of the desiccant wheels are measured and compared with traditional silica gel wheel by means of the experimental equipment. The experimental results reveal that the optimal regeneration temperature of

composite desiccant is lower than that of silica gel desiccant wheel under the same experimental conditions and the moisture removal amounts is higher than silica gel wheel by 30%~50%. Moreover the dehumidification predominance of the composite desiccant wheel is more obvious under low moisture climate. Especially a mathematical model for composite desiccant wheel based on ceramic is developed and validated by experimental data. On the base of valid model the effects of parameters on the optimal rotation speed are analyzed. These analytic results demonstrate the reinforce approach of heat and mass transfer.

Hybrid air conditioner equipment that deals the latent heat and sensible heat separately is designed and established. The transfer rule of latent heat and energy conversion characteristic of the hybrid air conditioner are analyzed theoretically and experimentally. It illuminates the advantage and energy conversion potential of the hybrid air conditioner using the composite desiccant wheel. Moreover the performance is optimized according to the performance index.

Key Words: Silica gel -Lithium chloride, composite desiccant, desiccant wheel, hybrid dehumidification air conditioner

目 录

摘要	1
ABSTRACT	III
第一章 绪论	1
1.1 研究背景与意义	1
1.1.1 室内环境湿度控制	1
1.1.2 干燥剂除湿的应用领域和产业前景	3
1.2 国内外研究现状与发展趋势	6
1.2.1 除湿材料的研究及发展	6
1.2.2 除湿器的研究及发展	8
1.2.3 除湿器性能分析的理论方法	9
1.2.4 除湿系统的应用研究	11
1.3 本文的主要工作	14
第二章 复合干燥剂的制备及其吸附等温线研究	15
2.1 概述	15
2.2 复合干燥剂的制备	15
2.3 配制工艺	16
2.3.1 硅溶胶的物理特性及其选择	16
2.3.2 氯化锂浓度的选择	19
2.3.3 复合干燥剂液解现象	20
2.3.4 强制液解过程	22
2.4 平衡吸附量的测试	24
2.4.1 平衡吸附量的测定原理	24
2.4.2 吸附等温线的测试分析	26
2.4.3 吸附热	29
2.5 本章小结	31
第三章 复合干燥剂强化吸湿机理分析	33
3.1 概述	33
3.2 复合干燥剂能谱分析	33
3.2.1 复合干燥剂成分分析	33
3.2.2 强制液解前后氯化锂含量对比	35

3.3	复合干燥剂孔结构分析	36
3.3.1	多孔介质孔隙测试方法的选择	36
3.3.2	干燥剂孔隙测试结果	37
3.4	复合干燥剂热分析	42
3.5	复合干燥剂强化吸湿模型	43
3.5.1	几种典型平衡吸附方程的比较	43
3.5.2	硅胶-水吸附平衡方程	44
3.5.3	复合干燥剂-水吸附模型	45
3.6	本章小结	47
第四章	复合干燥剂转轮实验研究	49
4.1	概述	49
4.2	蜂窝纸基转轮除湿特性实验	49
4.2.1	实验装置	49
4.2.2	性能评价指标	51
4.2.3	运行参数对动态除湿性能的影响	52
4.2.4	运行参数对稳态除湿性能的影响	56
4.3	陶瓷纤维基转轮除湿特性实验	60
4.3.1	转轮除湿器的设计及加工	60
4.3.2	100mm 转轮的实验研究	67
4.3.3	16mm 转轮的实验研究	70
4.3.4	误差分析	74
4.4	本章小结	76
第五章	除湿转轮传热传质模型及其传递过程强化研究	77
5.1	概述	77
5.2	除湿转轮传热传质模型与数值模拟	77
5.2.1	除湿转轮的物理模型	77
5.2.2	除湿转轮的数学模型	78
5.2.3	湿空气和干燥剂的物理性质	80
5.2.4	数学模型求解	83
5.3	除湿转轮除湿性能强化研究	85
5.3.1	性能参数对最优转速的影响	86
5.3.2	结构参数对最优转速的影响	87
5.3.3	运行参数对最优转速的影响	88
5.4	本章小结	92

第六章 复合干燥剂混合除湿空调节能特性	93
6.1 概述	93
6.2 干燥剂混合除湿空调系统实验装置	93
6.3 干燥剂混合除湿空调系统理论模型	96
6.3.1 除湿转轮的模型	96
6.3.2 压缩制冷系统的模型	96
6.3.3 模型的实验验证	99
6.4 变工况对混合除湿空调系统性能的影响	100
6.5 本章小结	105
第七章 总结与展望	106
参考文献	108
致谢	115
攻读学位期间发表论文与申请专利	116

获取更多资料 微信搜索 蓝领星球

符号说明

A	面积, 通道横截面积, m^2 ; 外表面积, m^2/kg
a	通道半高度, m
atm	一个标准大气压
Bi	毕渥数
b	通道半宽度, m
COP	制冷系数
c	质量浓度, kg/m^3 ; 比热, $J/(kg \cdot K)$
D	质量扩散系数, m^2/s ; 直径, m
$DCOP$	除湿性能系数
d	直径, m ; 维数
f	气流通道的面积占转轮总截面面积的比
G	压缩机质量容量 kg
H	焓, J
h	比焓, J/kg
J	概率流; 扩散流
K	传质速率, 反应速率, m/s
K_s	传质系数, $kg/(m^2 \cdot s)$
L	转轮厚度, m ; 吸附质的冷凝(蒸发)潜热, J/kg
M	摩尔质量, kg/mol ; 金属质量, kg
m	质量, kg
\dot{m}	质量流量, kg/s
Nu	努谢尔特数
p	压力, Pa
P	转轮通道周长
Pr	普朗特数
Q	换热量, J
q_s	等量吸附热, $J/kg \text{ adsorbate}$
R	半径, m ; 通用气体常数, 等于 $8.3143 J/mol \cdot K$
Re	雷诺数
S	面积, m^2 ; 行程, m
Sh	薛伦德数
T	温度, K
t	时间, s
V	速度, 迎面风速, m/s
W	干燥剂的吸附量, $kg \text{ adsorbate}/kg \text{ adsorbent}$; 功率, W

v	孔隙, m^3/kg , 比容, m^3/kg
x	干度
Y	空气的绝对含湿量, $kg\ water/kg\ dry\ air$
Y_s	干燥剂表面空气的绝对含湿量, $kg\ water/kg\ dry\ air$
希腊字母	
α	对流换热系数, $W/(m^2\cdot K)$
δ	长(宽)度, 直径, 界面厚度, m
ε	效能; 孔隙率
γ	纵横比; 水蒸气汽化潜热
η	效率
ξ	节电率
ϕ	相对水蒸汽压力, 相对湿度, %RH
λ	导热系数, $W/(m\cdot K)$, 输气系数
θ	处理(再生)区角度; 角坐标, rad
ρ	密度, kg/m^3
r	弯曲因子
ω	控制方程中的系数;
下标	
a	干空气; 表面的
ads	吸附
atm	大气条件
d	干燥剂; 排气
e	有效的; 蒸发的
eff	当量的, 有效的
f	肋片
g	汽相
h	复合的
i	节点序号; 管内侧
k	努森扩散
l	液态
m	混合的; 基材料; 迁移
p	定压; 颗粒; 处理空气侧的; 管子
o	外侧
r	再生空气侧的
reg	再生
s	饱和状态; 表面扩散; 过热区; 显热; 吸气
t	总的; 传统的
tp	两相区
v	水蒸汽
w	壁(界)面;
z	当地的, 局部的
0	初始时刻; 饱和状态; 总的

第一章 绪论

1.1 研究背景与意义

1.1.1 室内环境湿度控制

随着经济的发展和人们生活水平的提高，人们对于生活和工作环境质量提出了更高的要求。为了营造一个绿色、健康和舒适的空调环境，需要对室内空气进行必要控制和调节。湿度是影响空气环境品质的重要因素，空气中相对湿度的大小会对环境中的人员以及物质产生相当影响，由于人们对湿度的变化不敏感，在意识到湿度变化时，即使微妙的变化，也会对工业材料、工艺流程产生影响，产生许多质量问题。表 1-1 给出了影响室内环境的主要因素权重百分数^[1]，可以看出，影响人体舒适性最重要的因素是室内热环境，其中温度、湿度尤其重要。过去，在房间实施微气候控制时，往往把温度作为最主要的技术指标，但在实际过程中，空气湿度也是影响某一地区夏季闷热、冬季湿冷最主要的技术指标。因此能否有效地解决空气湿度问题是改善某一地区室内热环境的关键措施之一。美国采暖、制冷与空调工程师学会（ASHRAE）制定了 62-1989 标准：“Ventilation for Acceptable Indoor Air Quality”，旨在利用通风设施改善室内空气品质。ASHRAE 规定，为保证室内环境舒适，室内相对湿度应在 30%~60% 的范围，在高温环境下，湿度过高会增加人体的热感，但是在低温环境下，湿度过高会使衣物变的潮湿，从而降低衣物的热阻，加快了人体的散热，会增加人体的寒冷的感觉。而且送风湿度过高（超过 60%）容易导致细菌特别是霉菌的生长、繁殖，潮湿的室内环境会导致建筑围护结构的内墙面受潮起鼓，引起结构破坏，室内家具、电器物品损坏严重，使得室内卫生状况恶化，进而使人体健康受到严重影响。而湿度过低（低于 30%）会使人的鼻腔、咽喉感到干燥，导致人的呼吸道粘膜变干，使人易患感冒，影响人的身体健康。此外，殷平^[2]认为室内相对湿度的降低可以明显提高人体舒适感和室内空气品质，沈晋明^[3]指出降低空调房间微生物污染的最有效的方法是控制尘埃和空气湿度。同样在其它领域，空气湿度同样需要受到控制，过高的湿度，会引起金属锈蚀，机器损坏，粮食、种子、食品、水果、茶叶、药品等变质和霉烂，电器绝缘性能降级，给国民经济造成重大损失。在精密机械、计量仪器、电子、纺织和化工等生产工程中，如不对湿度进行控制，会严重影响产品质量。对湿度进行准确的控制不仅能保证空调环境中的空气质量达到工艺性或舒适性要求，保证人的身体健康，而且能节约能量，减少损失。因此室内空气的湿度控制问题成为人们关注的焦点。图 1-1 给出了常用的除湿方法示意图。目前常规的除湿方法主要包括：通风除湿，冷却除湿和干燥剂除湿。

表 1-1 影响室内环境舒适度的权重 (%)

音环境	噪声强度	8.7	21.9
	高低频率	4.6	
	杂音	8.6	
空气质量	气味	7.5	23.9
	灰尘	6.5	
	香烟味	9.9	
光环境	亮度	11.0	24.0
	辉度	8.0	
	阴影	5.0	
热环境	温度	15.9	30.2
	湿度	7.1	
	气流	7.2	

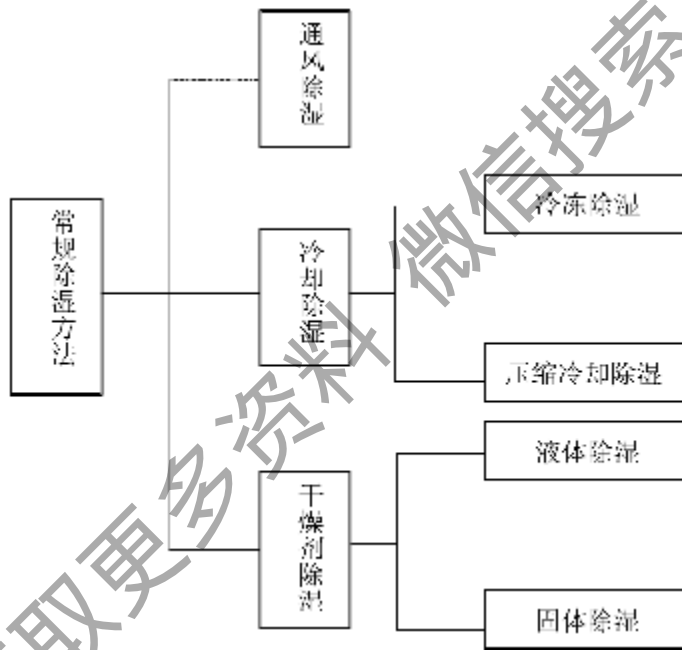


图 1-1 常用除湿方法的示意图

Figure 1-1 sketch map of conventional dehumidification methods

通风除湿是采用自然通风或机械通风使室外干燥空气和室内潮湿空气进行置换达到除湿的目的。这种方法虽然简单易行，但是由于通风量较大，导致能耗增加，一般应用在对舒适度要求不高，而且散湿量较大的场所。

冷却除湿包括冷冻除湿和压缩除湿两种方法。压缩除湿，先将空气进行压缩、冷却，然后分离其水分。经干燥处理后的压缩空气的常压露点最低可达到 -23°C 。在风

量小的场合有效，但不适宜于大风量。冷冻除湿是将空气温度降低到露点温度，使空气中水分冷凝，达到除湿的目的。这种方法性能稳定、可靠、可连续性工作，在高温、高湿地区应用时的效率较高。在露点为 $8^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ 以上的场合有效。但是冷冻除湿也存在以下缺点：(1)受限于冷却介质的温度，冷却除湿无法提供低露点或超低露点的送风工况；(2)温度、湿度不能实现单独控制，为了达到较低的湿度往往需要将空气首先处理到较低的温度，然后再将空气加热，到达送风的温湿度要求，这样更浪费了能源；(3)当送风要求的露点低于 -4°C 以下时，因蒸发器结霜问题，设备运行效率将大幅降低，能耗大大增加。

干燥剂除湿主要是利用干燥剂优良的吸湿特性来满足除湿的目的。干燥剂除湿主要包括固体除湿和液体除湿。固体除湿是利用毛细作用将空气中的水分吸附到干燥剂上的。固体除湿又包括固定床除湿和转轮除湿。固体除湿初投资低，设备简单，在低湿下仍能有良好的除湿效果，能够将空气处理到较低的露点，能够达到 $40^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，而且将干燥剂除湿技术与冷盘管结合起来可以实现温湿度单独控制，改善了室内空气品质。液体除湿采用氯化锂等液体干燥剂水溶液的喷雾吸收水分，不过由于液体是以雾状与空气接触，需要防止溶液带出或飞散。此外，如果采用氯化锂溶液时，由于氯化锂在不同的浓度和温度下会产生不同点的结晶，因此需要针对溶液特性控制浓度，否则易造成循环泵毁损或喷嘴堵塞。此外，液体除湿设置费高，维护费用也高。

空气的加湿主要采用以下两种方法：利用喷水室向处理空气中喷循环水；直接向处理空气中喷干蒸汽。由于喷水室占地面积大，维护不方便，因此在民用建筑空调中极少采用，一般仅用在纺织厂等工艺性空调系统，该空气处理过程属于等焓加湿过程。直接喷干蒸汽加湿过程属于等温加湿，如采用电极加湿、红外线加湿、PTC 加热加湿、高压蒸汽喷雾加湿等均属于这种加湿方式。此外，也可以利用被雾化的细小水滴直接与空调房间空气进行热湿交换，使水吸收空气中的显热而蒸发到空气中加湿空气，压缩空气喷水装置、电动喷雾机、超声波加湿器均属于这种形式。

1.1.2 干燥剂除湿的应用领域和产业前景

自从人们发现蒸汽压缩式制冷机中的氟利昂制冷剂会对大气臭氧层产生严重的破坏作用、二氧化碳等温室气体造成使地球逐渐变暖的温室效应这两大问题以及 20 世纪 70 年代能源危机以来，人们一直在寻求一种节能并且有利于环境保护和室内空气品质提高的制冷方法。在这种背景下，采用空气作为工质，水为制冷剂，整个系统在开放环境中运行，不再需要复杂的密闭系统，运行可靠，没有环境污染问题而且能够以废热和太阳能为驱动能源的干燥剂除湿技术日益受到人们的关注。除湿设备在商业上已占据一席之地，两个主要商业应用已经形成，见表 1-2^[1]。

干燥剂除湿技术利用特制的吸湿材料来吸收空气中的水分，立有成效地解决常湿低湿、低温低湿等用其他冷冻方法无法做到的除湿领域，特别是经配套组合处理后空气(露点可达 -40°C 以下，迅速替代冷冻除湿而占领市场，因而倍受注目。吸湿材料是将干燥剂和保护加强剂均匀涂抹(或固化)在基材料上烘干而成。干燥剂材料应具有很

强的吸湿和容湿能力。通常商用干燥剂吸附水分的质量可达其质量的 10%~1100%(要
依干燥剂类型和环境湿度而定)。当干燥剂表面蒸汽压与周围湿空气蒸汽分压相等时,
吸湿过程停止。此时使温度为 50℃~260℃的热空气流过干燥剂表面,可将干燥剂吸
附的水分带走,这就是再生过程。如此往复,就形成了除湿循环。

表 1-2 除湿技术的两个主要商业应用

商业应用	控制水平
改善室内环境 (作为超市、室内溜冰场、冷库等制冷过程中的辅助措施)	目标级(45%RH)
改善室内空气品质 (为医院、宾馆、剧院、学校、餐馆、商店、疗养院、办 公楼等通风)	按照 ASHRAE 62-1989 标准提供室外空气 (OA)

固体除湿又包括固定床和旋转床(转轮),由于固定床系统工作的间歇性(再生和
吸附要连续切换),旋转床系统越来越受重视并得到了较快的发展。蜂窝式除湿转轮
由于采用了蜂窝式流道结构,兼顾了空气的流动与除湿要求,构造非常简单,运转和
维护比较方便,因而极具推广价值。近年来转轮除湿系统发展较快,与液体干燥剂除
湿系统相比,其性能比较稳定。在现实生活和生产中的转轮除湿系统的应用越来越广
泛,见表 1-3,因而成为一个研究热点。

表 1-3 转轮除湿系统的应用

应用	说明
干燥	常温条件下也能通过干燥的空气(防止由于热风干燥而产生的品质变 质)。胶卷、医药品、木材、烟草、食品(生火腿、鱼、蘑菇、茶叶)等。
保管	零度以下也不结露的空气(防止昼夜温差以及低温条件下的结露)。炮弹 (弹药库)、药品包装、仓库(纸制品、钢铁、谷物、毛皮)等。
保养	不产生细菌、不发霉的空气(防止低温潮湿条件下的发霉、变质)。书籍、 贵重品、种子、茶叶等。
防潮	能帮助吸湿性物质防潮的空气(防止由于受潮产生的硬化、变质)。粉体 状物质的成形、转运(药品、食品、肥皂等)、锂电池的制造、研究、试 验、工艺研究(医药、试剂、涂料、粘合剂)。
环境实验室	-30℃也不结露、不结霜的空气(防止低温条件下的结露和结冰)。半导体、 汽车、OA 设备等。

近 50 多年来,干燥剂转轮除湿技术发展迅速,自 80 年代以来,该项技术已转成为成熟产品,见表 1-4^[4]。干燥剂除湿系统在采暖、通风、空调(HVAC)的国际市场上已经获得了较高的市场份额,并拥有光明的市场前景,见表 1-5^[4]。在美国能源部制订的目标中,到 2010 年,在美国的建筑物中,干燥剂除湿制冷系统将每年节能 1 千兆兆焦耳,减少二氧化碳排放量 24 百万吨,并占有空调销售额的 35%。

表 1-4 除湿转轮(床)的制造商和产品说明

公司	起源国家	干燥剂类型	转轮尺寸	出保
Munters USA	美国	硅胶、硅酸铝钛、新的专用干燥剂	0.25~4.5m	自用
Munters AB	瑞典	硅胶、硅酸铝钛、新的专用干燥剂	0.25~4.5m	自用
Seibu Giken	日本	硅胶、硅酸铝钛、新的专用干燥剂	0.1~6m	自用,出口至美国、南美、欧洲
Nichias	日本	硅胶、分子筛	0.1~4m	出口
DR	印度	硅胶、分子筛	0.3~4m	自用,出口
Klingenburg	德国	氧化铝、氯化锂	0.6~5m	出口,原始设备制造商(OEM)
ProFlute	瑞典	硅胶、分子筛	0.5~3m	原始设备制造商
Bry-Air	美国	球形硅胶		自用
Rotor Source	美国	硅胶、分子筛	0.5~3m	原始设备制造商
NovelAirc	美国	硅胶、分子筛	0.5~3m	原始设备制造商

表 1-5 美国商用干燥剂除湿市场的历史和规划、现状和潜力

	1985	1990	1995	2000	2010
在用系统	20	240	900	5700	114000
转轮制造商	1	1	3	4-5	6
系统制造商	1	3	4	7-8	18
应用方向	1	2	3	10-11	30

从上表中看到转轮除湿技术具有广阔的应用前景,但是为提高其市场竞争力,在技术领域仍然需要进一步努力,目前研究热点主要集中在以下两个方面:

(1) 低成本、高性能干燥剂和基材料的研发。干燥剂作为转轮的“心脏”，其性能的优劣直接关系到整个除湿系统的性能。高性能的干燥剂，不仅可以缩小转轮尺寸、降低成本，而且可以降低再生热源的温度。所以一直以来就是该领域的研究热点。

(2) 能量利用和管理策略。提高能量效率，加强对能源利用的管理，则需要深入了解转轮除湿性能和各参数之间的关系，根据不同的运行要求，调节参数使除湿转轮处于最佳运行。

1.2 国内外研究现状与发展趋势

1.2.1 除湿材料的研究及发展

干燥剂除湿机主要技术核心在于干燥剂材料的选择。目前对干燥剂材料的研究十分活跃，研究方向主要是寻找接近理想吸附性能的吸附剂材料，其在原有多孔吸附剂中添加其它成分形成高性能的复合吸附剂也是研究人员努力的方向。目前对于吸附剂材料筛选的两个原则：1) 饱和吸附量大，再生容易；2) 吸附特性曲线接近 IM 类型。

目前常用固体除湿材料主要有以下几种：

活性炭

活性炭作为除湿剂应用的历史最为悠久。活性炭属于碳类物质，它的单元晶格是由不规则组合的六碳环组成。活性炭的骨架就是由这些不规则的相互连通的晶体组成，由于这些晶体的存在，活性炭内表面积可以达到 $2000\text{m}^2/\text{g}^{[5]}$ ，这是非常有利于吸附的。由微孔决定的比表面积，大约是 $400\sim 900\text{m}^2/\text{g}^{[5-6]}$ 。

硅胶

硅胶是用得最为普遍的除湿剂，它又名氧化硅胶和硅酸凝胶，透明或乳白色颗粒，它的吸附量能达到它自身重量的 40%^[7]。硅胶一般以一种无组织的形式存在，是胶态二氧化硅球形粒子的刚性、连续网络。一般商品含水量为 3~7%，这种所谓的水分，实际上是连接于表面硅原子的单层羟基，形成硅醇基 Si-O-H ，在低表面覆盖度的情况下，水分子连接于硅醇基： $\text{Si-O-H}\cdots\text{OH}_2$ ；在高表面覆盖的情况下，水束内的氢键将占优势，此时键能或吸附热接近于水的液化能。常规密度硅胶的比表面积为 $750\sim 850\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 $2.2\sim 2.6\text{nm}$ 。

活性氧化铝

高微孔颗粒结构的铝氧化物 (Al_2O_3) 能够吸收的水分可达到其自身重量的 60%^[8]。最普遍应用的活性氧化铝的比表面积为 $100\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。活性氧化铝比硅胶具有更高的强度^[9]。吸附热基本上和硅胶的数值相同约为 46.64KJ/mol 。

分子筛

分子筛为微孔晶体结构，它具有很大的比表面积和不同的微孔尺寸，它通常仅仅用于低温环境中。分子筛没有已知的毒性。但是如果暴露于高酸性和碱性的空气中，

会对其性能有很大的损坏^[10]。沸石是最经常在分子筛中应用的材料，它的应用已经有 200 多年的历史了，最初是在火山灰质中发现的吸湿特性的。到现在为止，大约有 40 多种天然和同样多的合成沸石被发现和研制^[11]。沸石能够吸收自身重量 20% 的水分^[12]。用于除湿的大部分沸石都是 A 型，由 12 个 SiO_4 ，12 个 AlO_4 足够的金属阳离子组成。在这种除湿剂的骨架结构中，每一个立方八面体都和其邻近的立方八面体相连接。八个铝硅酸盐立方八面体以这种方式相互联结围成一个球型空间，水蒸气分子在吸收中能够渗透到这个球型空间中。分子筛的微孔比表面积能达到 $700\text{m}^2/\text{g}$ ^[10]。

氯化锂

氯化锂是一种化学行为非常稳定的盐。原则上，氯化锂晶体和食用盐氯化钠晶体有相似的结构。它是可利用的具有最大吸湿力的盐之一。氯化锂是一种溶解性除湿剂；它能够象固体一样吸收水蒸气，此时为化学吸收；并且在它吸收水变成液体溶液后还能继续吸收水分，此时为溶液吸收。氯化锂的吸湿行为并不由其微孔系统（物理结构）决定，微孔系统随着时间的增长会被污染物堵塞和老化，而是由其化学性质决定的。解吸同样质量的水分，氯化锂需要的解吸热差不多是硅胶的六倍^[1]。氯化锂能够在碱性环境下运行，还能够抑制细菌在其表面生长，而且在温暖和潮湿的环境中非常适用。它对人体健康无害^[1-3]。对氯化锂最严重的污染物是 SO_x 。

氯化钙

氯化钙分工业纯氯化钙（吸湿量可达 100%）和无水氯化钙（吸湿量可达 150%）氯化钙价格便宜，来源丰富，目前在工程中常做为一种简易的除湿方法加以应用，但它对金属有强烈的腐蚀作用，使用起来不如硅胶方便^[10]。

此外，美国太阳能研究院 Czanderna^[14]一直致力于能用于干燥冷却系统的聚合物材料的研究。聚合物吸湿重量可达其自重的 5%~80%，并且很容易做成需要的形状。聚合物可在低于 80°C 的温度下再生，能够经上千次的吸附和脱附循环而依旧维持长期的稳定性。

除湿材料的吸附性能、耐用性和成本在一定程度上决定了干燥冷却系统的经济性。为了提高除湿材料的吸水性能，国内外很多科研机构和研究者对除湿材料做了大量的研究。

传统的固体吸附剂的改性主要集中在改变吸附剂的形状、孔道结构、比表面积、表面基团等。Chung 等用中子通量照射掺杂了碘元素的硅胶，从而扩大了硅胶的微孔区，不仅使得吸水量增加了 23%，而且降低了再生所需的能量^[15]。丁静采用溶胶-凝胶技术制备了连续粘着的多孔活性硅胶薄膜，改变了固体吸附剂微孔界面的物理化学性质，有效地强化了分子扩散过程，和颗粒状硅胶相比，多孔硅胶薄膜的吸附热降低了^[16]。方玉堂等通过反复试验研究发现陶瓷纤维纸经水玻璃、钴盐溶液等浸渍及调节溶液 pH 值得到新型高吸附性能掺杂硅胶吸附材料。由于铝代硅进入硅胶网络，材料的吸附性能、耐热性能及机械强度等均优于同等条件下反应生成的硅胶^[17]。

由于硅胶等传统的干燥剂为生物惰性物质，难降解，遗弃在环境中会对环境造成

危害。因此，天然岩石基干燥剂逐渐成为研究热点。White 等用不同的金属盐改性斜方沸石制备各种离子形式的吸附剂，发现离子半径与吸湿量有关，离子半径关系如下： $r(\text{Ca}^{2+}) > r(\text{Mg}^{2+}) > r(\text{Na}^{+}) > r(\text{Li}^{+})$ ，平衡吸附量 (q_m) 顺序为 $q_m(\text{Ca}^{2+}) > q_m(\text{Mg}^{2+}) > q_m(\text{Na}^{+}) > q_m(\text{Li}^{+})$ 。与传统的硅胶和氧化铝相比，改性斜方沸石虽然吸附量不大，但价格却很便宜^[18]。Montes^[19]用相同浓度的不同金属盐对膨润土进行处理制备了几种干燥剂。在 23℃，95% 的相对湿度下，其吸附量与离子半径的关系不同于 White 的结果，具体如下： $q_m(\text{Na}^{+}) > q_m(\text{Li}^{+}) > q_m(\text{Mg}^{2+}) > q_m(\text{Ca}^{2+})$ 。Sadek 的试验结果表明，钠型蒙脱土的吸附能力为 $0.12 \sim 0.48 \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当预处理温度为到 200℃ 时，钠型蒙脱土的吸水量最强。不过，矿物干燥剂吸湿量不高，粉化问题严重，在脱附再生等方面还有待于更进一步的研究^[20]。

生物基干燥剂由于具有可降解性，可做食品干燥剂等优点，近年来备受青睐。周莉从海洋生物鲑鱼的软骨提取得到 β -甲壳质，实验表明，在 RH=93% 时， β -甲壳质的平衡吸附量为 0.35g/g，高于硅胶的 0.32g/g。在低湿度下，甲壳质可迅速释放水分，达到平衡^[21]。Ladisich 用谷物作材料来合成一种高亲水性的新吸附剂，这种材料有较大的中孔表面^[22]。Beery^[23]等通过对淀粉酶改性，产生了更多的吸附位，从而增加了比表面积，提高了吸附性能。淀粉是主要的吸附成分，其他的多糖也有吸附的性质。Khedari^[24]等用椰子壳和榴莲壳纤维来制备干燥剂，其吸附能力分别为 0.30g/g、0.17g/g。100g 椰子壳纤维每小时比硅胶少吸水 5g，但吸水时椰子壳纤维的放热量小，因此可节省冷却能量。生物基干燥剂仍然存在一些问题，主要是干燥剂的稳定性与耐久性，表面改性等。

由于 CaCl_2 、 LiCl 等盐吸湿性强，但不稳定，易潮解；硅胶、活性炭等孔隙发达，但吸湿性小，因此人们提出了多孔材料-卤素盐复合干燥剂，这种材料具有吸湿量高、易再生等优点。Aristov 等和刘业凤在理论和实验方面进行了大量的研究。Aristov^[25-31]分别将 CaCl_2 和 LiBr 等卤素盐植入中孔硅胶、膨胀的蛭石、活性炭等多孔介质，制成各种复合吸附剂。刘业凤制备了 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y \text{CaCl}_2$ 复合吸附剂，试验发现在 $t=25^\circ\text{C}$ ，RH=40% 时，平衡吸湿量可达 $0.4 \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。吸附水可以在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 的条件下脱附，因此设备可由太阳能来驱动，最大的优点是再生温度低^[32]。张学军等^[33]利用分形等温吸附理论模型，对干燥剂表面的氮气平衡吸附量进行拟合，发现分形维数随 CaCl_2 含量增加呈波动变化。海泡石在相对湿度为 80% 时饱和吸附量为 0.18g/g，Gonzlez^[34]等将海泡石与 CaCl_2 按 8:2 的质量比复合，吸湿量达到了 0.70g/g。

1.2.2 除湿器的研究及发展

干燥剂除湿系统中的除湿部件通常称作除湿床，通常有两种类型：固定床式和旋转床式。旋转床式除湿机包括平行通道式除湿转轮和蜂窝式除湿转轮。

Laven^[35-36]等人提出了交叉冷却式固定床。该固定床具有交叉式平行冷却管道，冷却管道交叉地布置在每个除湿管道中。管道内通过冷水或冷空气。在吸附的过程中冷却干燥剂。这种固定床的缺点是所占体积太大，而且是间歇运行，要连续工作需要配备两个固定床，一个除湿、一个再生。刘晓茹、袁卫星^[37]等在普通堆积固定床的

基础上,提出了一种改进形式。该除湿器除湿隔热板换热面,还有翅片形式的二次换热面与隔热板换热面紧密接触构成三角形通道。三角形通道内填充除湿材料,属于“主边流道”,相应地通过隔板另一侧通道称为“次边流道”。前者存在热质交换,而后者仅有换热。“次边流道”的换热减弱了吸附热和脱附热的影响。S. Singh 等(1998)用实验同时研究了两种固定床式除湿机的除湿性能^[38],其中一种为多抽屉式除湿机(Multi-shelf dehumidifier),另一种为堆积床式除湿机(Packed bed dehumidifier)。冯圣洪等人对硅胶固定式吸附床的不同形状的通道结构进行了实验研究,其中包括:直通、弯曲通道、螺旋通道。研究得到,螺旋通道在相同流速的条件下吸附/解吸效果最佳^[39]。

由于固定床的运行的间歇性,除湿转轮越来越受到重视。除湿转轮一般由支撑结构、附有干燥剂的转芯(耐热并且具有一定吸湿特性的特种纸或纤维材料)、微型马达等组成。转芯由隔板分为两部分:处理空气侧和再生空气侧。为达到较好的传热传质效果,两侧常采用逆流布置。转芯在马达的驱动下,以一定的速度转动。在一般情况下,除湿转轮的再生区角度应为除湿角度的三分之一,即 90° 。但是研究发现,在除湿过程的最初阶段,处理空气的出口含湿量反而要大于进口含湿量,也就是说,转轮刚由再生区进入除湿区时,不但没有对处理空气除湿,反而对处理空气加湿了。对于某些对湿度要求很严格的场合,为避免这种对处理空气加湿的状况,许多转轮生产厂家采用了一种最直接的方法就是将这段过渡区通过再分区的办法形成一个预冷区,把被加湿的处理空气从处理区中隔离出去。S. M. Lai 等人^[40]研究了硅胶平行通道除湿转轮的特性,结果发现减小通道间的间隙有利于增大转轮传质系数。R. K. Collier 等(1991)提出了分级再生的思想^[41]:第一阶段由来自换热器的一部分未经加热的气流直接送入干燥器对干燥剂进行再生;第二阶段由换热器出来的另一部分气流经加热器加热至再生温度后对干燥剂进行再生。并对以硅胶为干燥剂的系统进行研究,结果表明该方案优于在干燥剂中加入惰性热容成分的方案;认为联合采用分级再生技术和低热容的干燥剂是改善干燥转轮性能的理想手段。

1.2.3 除湿器性能分析的理论方法

除湿转轮是转轮除湿系统中的核心部件。除湿转轮的转速、干燥剂的吸附性质、和转轮结构及尺寸等因素对转轮的传热传质特性,进而对其除湿性能的影响非常大。因此强化除湿转轮传热传质过程是提高除湿性能的有效途径之一,对该过程的进行分析,从而得到其强化机理是目前的一个研究热点。对于结构形式、材质与制造工艺不同的转轮,其定量性能可以很不相同。对于型号规格确定了转轮,其除湿能力与再生空气进口温度和含湿量、处理空气进口温度和含湿量、再生与处理风速、转轮转速等众多因素有关。压缩式除湿系统为单纯的传热过程;而干燥剂除湿系统则是传热、传质两过程同时进行,相互耦合,因此相对来讲更加复杂。对于这种传热传质耦合过程,理论和实验的研究方法纷繁众多,这些研究方法在不同程度上阐明了这种耦合过程的传热传质机理。

随着计算技术的日益发展,考虑到除湿和再生过程的复杂性以及平衡方程和传递

方程理论求解的困难性，研究者们往往采用数值计算方法对除湿转轮进行传热传质研究。由于多孔介质结构的复杂性，加上多孔介质干燥剂构成的吸附床内部的流道结构可能非常复杂，目前多采用简化的方法将吸附床分解成许多具有简单流道形状的子单元，然后针对子单元建立数学模型，利用有限差分法进行求解。颇具代表性的诸如 R. S. Barlow (1982) 编制的 DESSIM 程序^[42]、J. J. Jurinak 等 (1984)^[43] 和 D. Charoensupaya 等^[44] (1988) 编制的计算程序，在模拟计算除湿过程中传热传质方面都取得了成功。R. K. Collier 等 (1991) 修改了 DESSIM 程序，使模拟过程在计算量及精度上都有提高^[44]。以上程序均使用显式有限差分法，W. Zheng 等 (1993) 使用隐式有限差分法编制了模拟程序，同时指出隐式有限差分法精度高，无条件稳定，使得模拟速度更快^[45]。

传热传质比拟理论是通过分析传热过程来预测传质过程中传质行为的一种研究方法。I. L. Maclaine-cross 等 (1972) 提出转轮除湿和再生过程的比拟理论，将湿空气状态与两个独立的和干燥剂特性相关的势函数关联起来^[46]。T. Van Den Bulck 等 (1985, 1988)^[47-49] 进一步完善了势函数分析法，提出了利用效能-传热单元数 (ϵ -NTU) 法对除湿转轮进行系统设计的思想，并且对除湿转轮进行了第二热力学分析，从提高除湿过程的可逆性方面，对如何改进除湿性能进行了有益的探讨，研究了具有无限大传递系数的理想除湿转轮，在周期性操作时，绝热流动熵的产生及各种不可逆性产生的原因；指出理想除湿转轮的第二定律效率是操作条件（转轮转速、再生温度和空气（质量流量）的函数，而实际除湿转轮（即具有有限传递系数的除湿轮）的第二定律效率是传热单元数 NTU 的函数；得出了即使除湿轮以最小能量操作，也能够产生当地最大第二定律效率的结论。

将除湿转轮出口、沿周向各湿空气状态点记录下来，示于湿度图上，可以得到一个波形图，根据干燥剂与湿空气之间传热传质的特性，可以通过出口湿空气状态在一个循环周期的变化，对干燥剂在循环周期内的变化进行预测，这就是波形分析法。波形分析法能够非常直观形象地描述转轮除湿过程中的传热传质现象，因而得到了广泛的重视和应用。代彦军 (1999) 全面总结了波形分析的概念和方法，并结合计算程序，对影响系统性能的干燥剂的一些特性参数进行了讨论，从波形分析的角度进一步阐明了提高系统性能的途径和方法，为系统的优化提供了依据^[50]。

张学军等 (2003) 在研究除湿转轮再生空气通道内传热传质过程中发现^[51, 52, 53]，在再生过程中，沿着空气通道存在一条空气含湿量的峰值线，它是由不同时刻再生空气含湿量的最大值组成。峰值分析法就是研究如何提高再生空气出口含湿峰值，降低其迁移时间，从而提高再生效率，增加转轮除湿量的一种研究方法。峰值分析法和波形分析法相结合可更加完备而详细地、从内到外地获取各个系统参数的改变对转轮在再生和除湿过程中的传热传质和除湿性能的影响程度。他们基于一个经过了实验验证的除湿转轮传热传质数学模型及其计算程序，结合峰值分析法和波形分析法，对一个实验除湿转轮进行了性能优化分析，讨论了十二个系统参数对再生空气出口含湿峰值的大小及其迁移时间和温湿图上分布波形的影响，提出了一系列的单参数优化和系统设计方案，最后在尽可能不影响转轮运行经济性的情况下，抓住对转轮性能影响最为敏感的因素，对用于实验的蜂窝式纸基硅胶除湿转轮，提出了一个多参数整体优化方

案。

Pesaran 和 Mills 建立了固侧阻力模型和气侧控制模型来研究硅胶填充床中的水分传递过程,他们的研究表明考虑固侧阻力的模型计算结果更接近实验数据^[54,55]。Pradip Majumdar^[56]建立了同时考虑气侧阻力和固侧阻力的传热传质模型来研究复合干燥剂除湿转轮,其中固侧阻力更是包括了气象扩散和表面扩散。Niu and Zhang^[57]提出了一个传热传质的二维模型,其中考虑了除湿转轮固侧传递阻力,分析了除湿转轮的运行过程中温度和湿度分布,指出了对于厚壁转轮,在最佳转速时,只有“活性层”参与了传递过程。国内,西北工业大学的张鹤飞教授等对除湿转轮的性能进行了数值模拟研究,在模型中不仅考虑了轴向质扩散、热扩散的影响,而且还在控制方程中加入了周向对流项和非定常项,更加准确地描述了转轮除湿的物理过程^[58]。

在强化吸附剂热、质传递方面,Tai-Hooc Eun^[59]等在硅胶中添加膨胀石墨来强化吸附剂的传热性能。崔群等^[60]比较了吸附床内混装导热材料和在吸附剂制备过程中添加导热材料的改性吸附剂的传热性能和对制冷量的影响,研究发现采用混装铁屑的吸附剂制冷量比单独使用时提高了 24%,而采用添加导热材料的改性吸附剂其导热能力得到提高,尤其脱附能力大大改善。朱冬生等对强化吸附剂材料的导热性能进行了研究。将高分子导热材料与吸附剂颗粒复合可以将材料的有效导热系数提高 4 倍多,而且它的吸附性能基本保持不变。与加入金属铝粉、石墨粉相比采用聚苯胺复合方法强化吸附剂的传热,在相同的质量百分比含量下,效果最好。虽然金属粉、石墨粉的导热系数很高,但是为了不影响吸附性能,一般加入的比例很小,不能形成连续相,进而有效导热系数提高不大^[61]。在强化传质方面,华南理工大学的丁静等作了许多研究。丁静制备的多孔活性硅胶膜,具有较低的流动阻力和较大的传递面积^[16]。

1.2.4 除湿系统的应用研究

目前压缩式制冷系统一般采用氟里昂做工质,它泄漏到空气中会破坏大气中的臭氧层,而且空调机的室外冷凝器会散发出大量的热量,加剧城市的“热岛”污染,并且给空调机供电的电厂也会产生氮氧化物与二氧化硫气体污染环境。因此传统的压缩式制冷系统对环境的污染是多方面的,也是很大的。此外,相对湿度的控制在舒适性空调方面一直未能受到足够重视。针对送风工况相对湿度偏大问题,传统的设计方法无非是过冷空气,辅以末端再热。这无疑将带来能源的浪费及投资费用、运行费用的增加。然而除湿冷却系统只用到空气、水与干燥剂,其原理是将传热过程通过一个传质过程(水蒸汽的吸附与解吸)来实现,其制冷量可以通过输入的热量实现无级调节,经过干燥剂处理后的高温低湿的空气,经热交换器进行降温,再经蒸发冷却器通过绝热蒸发,以进一步迅速、简便有效地冷却空气而达到调节室内温度与湿度的目的。干燥剂除湿冷却系统不仅可以起到调节和控制相对湿度的目的,而且便于与原有的集中式空气处理机组相匹配,并且能够有效利用工业余热、太阳能和天然气等作为再生用加热器的热源,除不污染环境外,还可消除一部分工厂的热污染,省去了压缩机、二质与空气的间接换热及一些辅助设备,无压缩机噪音,符合环保要求,可谓是一种环保型的制冷方式。此外利用转轮除湿制冷机,还可以提高细菌的扑捉率(达到 39~64%)

^[62]，从而极大地提高了室内空气品质和人的舒适性水平。

干燥剂除湿冷却系统的一大优点是可以适应各种工况，便于在任何气候条件下对湿度的控制，尤其适用于对相对湿度要求较高的场所，如手术室、洁净室等。自 N. A. Pennington 于 1955 年取得了第一个除湿冷却系统的专利以来^[63]，世界各国相继积极地开展了除湿冷却系统的研究和开发，并已将其广泛地应用于各行各业。以天然气为能源的转轮除湿机与以天然气为燃料的双效溴化锂直燃机的配合使用，在北美等发达国家已有成功的工程实例，节能率达到 30% 以上^[64]。目前在欧美和日本，干燥剂除湿冷却系统仍被列为重点研究项目。

最初由 Pennington 提出的除湿冷却系统以通风模式运行，工作气流完全来自室外，在 ARI 标准环境和室内条件（环境：干球温度为 35.0℃，湿球温度为 23.9℃，相对湿度为 40%RH；室内：干球温度为 26.7℃，湿球温度为 19.4℃，相对湿度为 50%RH）下，其 COP 通常为 0.8~1.0。对 Pennington 通风模式循环的一个早期的改进是再循环模式^[65]，在 ARI 标准条件下，其 COP 通常不高于 0.8。对于再循环模式，室内空气经过除湿转轮后，湿度降低，温度升高，然而经余热回收转轮冷却后，进入增湿器，空气（等焓吸湿（即蒸发冷却），温度进一步降低，达到 20℃ 左右，然后进入房间，达到冷却房内空气的目的。除湿转轮的再生是由室外空气执行的，室外空气首先经过余热回收转轮预热，然后在加热器内被加热至 90℃ 左右，进入除湿转轮，加热再生里面的干燥剂。

Dunkle 循环^[66]综合了再循环模式可以给制冷空间提供较大制冷量，以及通风模式可以给换热器提供较低冷却气流温度的特点，把通风模式和再循环模式的优点结合在一起。做法是增加了一个转轮式换热器。与再循环模式一样，缺点是新风量不足。为了进一步改善系统性能，相继出现了众多循环模式，如 SENS 循环^[67]、DINC 循环^[68]等。但是 J. J. Jurinak 等（1984）^[69]、T. S. Kang 等（1989）^[70]认为在众多的循环中，通风模式或者说 Pennington 循环是至今证明最具有前途的。

冯毅等（2000）提出了一个以太阳能驱动的除湿冷却系统，在实验基础上，对该系统进行了详细分析。实验与计算表明，该系统的太阳 COP 可达 0.18^[71]。H-M. Henning 等（2001）利用 TRANSYS 软件分析和比较了多种太阳能驱动的转轮除湿冷却系统的性能，指出在温暖潮湿气候里，以太阳能为辅助热源的转轮除湿冷却系统，无论从能量观点还是从经济观点上讲，都是可行的^[72]。

从热力学角度来看，传统压缩式制冷设备是从低温热源中移走热量，使之散发到环境（高温热源）中去，这是一个不可逆过程，需要外界给系统做功，即消耗外界的有用能（电能）；干燥剂除湿冷却系统则是利用消耗的有用能（热能），从来自环境的新鲜空气中取湿（水分），使之散发到环境中去。若把除湿冷却机组和室内作为一个系统，这是一个开式系统，它的流动方向是从低温向高温，也是一个不可逆过程，需要消耗外界有用能（热能）。比较这两种不同的制冷设备，可以发现主要有以下两个不同之处：

1. 使用的能源不同，这正是除湿冷却系统相对于压缩式制冷系统的优势之所在。

2. 压缩式制冷系统为单纯的传热过程；而除湿冷却制冷系统则是传热、传质两个过程同时进行，相互耦合。

干燥剂除湿系统与利用闭式制冷机的空调系统相比，具有除湿能力强、有利于改善室内空气品质、处理空气不需再热、工作在常压、适宜于中小规模太阳能热利用以及灵活性大等特点。它与带制冷机结合构成的复合系统，使开、闭两种方式得以互相取长补短，有更大的适应性和灵活性。不足之处是结构较复杂，初投资比单一系统要高。通过提高各组成设备的效率和针对不同应用进行整体优化配置，可以提高这种系统与常规空调系统的竞争力。

如图 1-2 所示，转轮除湿空调复合系统的循环模式有：通风-冷凝循环（Ventilation-condenser cycle），再循环-冷凝循环（Recirculation-condenser cycle）和通风-热交换循环（Ventilation-heat exchanger cycle）等等。P. R. Burns 等（1985）对以上三种循环模式的固体干燥剂除湿空调复合系统进行了全面研究，并与传统的空调系统进行了比较，指出在适中的环境条件下，复合系统可以节能 56.5%~66%^[73]。

J. C. Sheridan 等（1985）研究了一种类似于再循环-冷凝循环的除湿空调复合系统^[74]，指出在热-湿和热-干两种气候条件下，高显热负荷时，节能 24~40%；发现在热-干气候条件下比在热-湿两种气候条件下（此时，复合系统甚至比传统系统耗能更多）节能更多。W. M. Worek 等（1986）也对除湿空调复合系统进行了模拟性能分析^[75]。P. L. Dhar 等（2001）分别对四种复合循环的转轮除湿空调系统在典型的热-干和热-湿气候条件下，进行了模拟性能分析，研究了室内显热因素（Room sensible heat factor）、通风混合率（Ventilation mixing ratio）和再生温度对系统的影响；指出与传统的压缩式空调系统相比，在绝大多数经常遇到的工况下，转轮除湿空调复合系统能节约大量能源^[76]。

此外，研究者们对液体干燥剂除湿空调复合系统也进行了大量研究。比如，代彦军（1999）提出了一种液体干燥剂除湿空调复合系统，对该系统进行了实验研究，并在 ART 标准条件下，进行了湿热过程分析^[59]。结果表明，与相同条件下的蒸汽压缩系统相比，复合系统的制冷量增加了约 20~30%，COP 增加了约 30~40%。

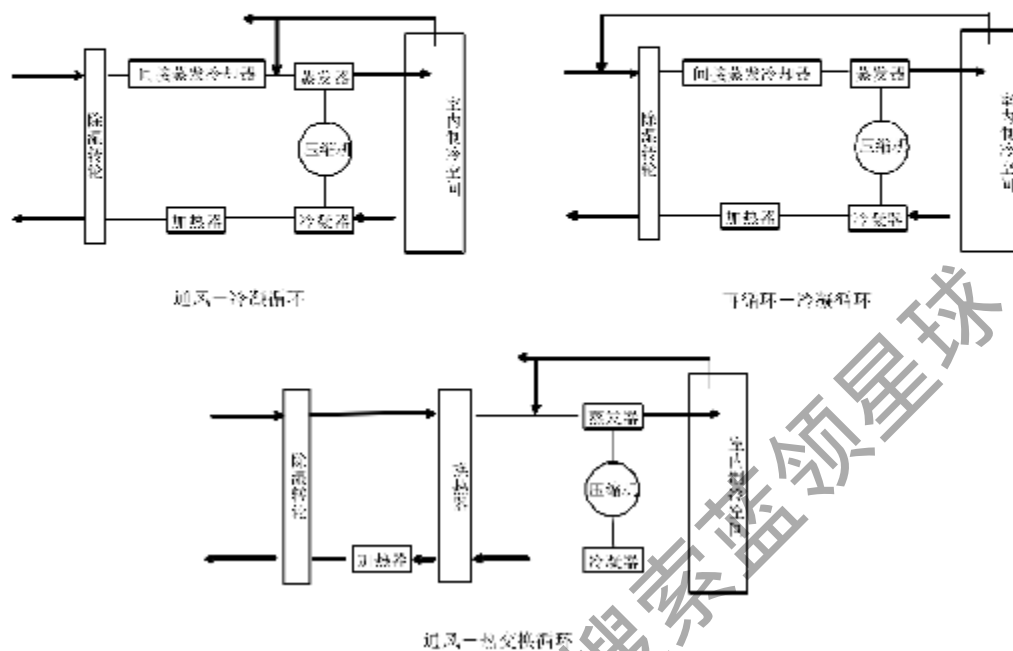


图 1-2 转轮除湿空调复合系统的几种循环模式

Fig 1-2 Schematic diagrams of rotary dehumidification air-conditioning hybrid system

1.3 本文的主要工作

基于国内外对干燥剂除湿领域取得的研究成果，以及研究热点问题，发现获得高效、低成本的干燥剂是进一步促进干燥剂除湿设备产业化和提高其与传统空调系统竞争力的前提条件。本文的研究目标旨在解决新型复合干燥剂的液解问题，解释新型复合干燥剂复杂的吸湿原理，并在此基础上研究与湿空气传热、传质有关的问题。本文首先确定了复合干燥剂的强制液解工艺过程，解决了阻碍复合干燥剂应用的液解问题。然后提出了复合干燥剂水分平衡吸附模型，在此基础上揭示了硅胶基复合干燥剂吸湿机理。全文研究了实验室自主制作的新型复合干燥剂转轮的除湿性能，并且发展了陶瓷基干燥剂转轮除湿器数学模型，利用该模型研究强化转轮传热传质的途径。最后，将新型干燥剂转轮应用到复合除湿空调实验系统中，并对该系统的空气处理过程进行了分析，以及围绕性能指标对复合空调系统的运行参数进行了优化。

第二章 复合干燥剂的制备及其吸附等温线研究

2.1 概述

干燥剂除湿技术的关键问题之一是选用吸湿性能优良的干燥剂。即在自然气候条件下,吸附剂有高的吸水量,考虑到应用太阳能等低温热源驱动,希望再生温度较低,并且再生过程较完全。但干燥冷却空调系统性能的优劣同时取决于很多其他因素,比如传热传质性能、价格等,因此干燥剂的选择要综合考虑整个系统的使用要求。

一般来说,干燥剂的选择主要考虑以下一些因素:

1 在一个大气压,自然环境温度范围($10^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 左右)、相对湿度为 $30\%\sim 90\%$ 的应用条件,干燥剂的物理、化学性质稳定;

2 在上述应用条件下,干燥剂的吸水量要大。高吸水量可以减少干燥剂用量,从而减小设备、装置尺寸;

3 在低水蒸气分压力下也具有较高的吸水能力;

4 吸附热、解吸热小;

5 传热、传质性能好;

6 价格低、来源广泛。

实际上,并没有哪一种干燥剂能够同时满足这些要求,我们所能做的是从实际应用情况出发,寻找最合适的干燥剂。目前应用于除湿转轮的固体干燥剂主要有硅胶、氯化钙和氯化锂。然而这些干燥剂分别在吸湿性能和稳定性上存在缺点:硅胶吸湿量较小;氯化钙和氯化锂尽管吸湿量大,但是不稳定,容易发生液解现象。研究和开发新型固体干燥剂是提高除湿系统性能和增加其市场竞争力的关键问题。在这种前提下,一种新型的硅胶-卤素盐复合干燥剂得到重视和研究。该新型硅胶-卤素盐复合干燥剂具有高吸湿量、易再生和稳定性高等特点。其吸湿量高于单纯硅胶材料,又能够有效防止传统卤素盐容易液解,进而导致转轮除湿器性能过快衰减的问题。

2.2 复合干燥剂的制备

将含有硅胶的基材料充分浸渍在氯化锂溶液中形成中间体,然后对所形成的中间体进行强制液解处理形成最终的硅胶-氯化锂复合干燥剂。这种样制备出的复合材料能够充分利用硅胶等传统干燥材料发达的孔隙结构容纳卤素盐,实现利用原有孔隙结构吸湿的同时,通过卤素盐材料强化吸湿效果;另一方面由于卤素盐容纳于孔隙结构当中,发生液解的可能性大大降低。

复合干燥剂具体的制备过程如下：

(1) 选择陶瓷纤维 (ceramic) 作为基材料，放到热湿试验箱（具体技术指标见表 2-1）内加热，干燥到材料的质量不再改变。干燥温度为 100℃。其中称重用电子天平的精度为 0.01g

(2) 将基材料在室温下冷却（与空气隔绝，以免吸附空气中的水蒸气）到常温。放入到硅溶胶中浸泡，使硅溶胶充分附着在陶瓷纤维基材料上。然后将浸泡了硅溶胶的基材料放到热湿箱内加热，干燥到材料的质量不再改变。同样干燥温度为 100℃。由于硅溶胶含有硅胶颗粒并且具有一定的粘度，所以硅溶胶的作用主要是作为载体以及起到粘剂的作用。

(3) 将按照上述方法处理好的材料再浸泡到氯化钾溶液中。使氯化钾充分进入硅胶的多孔通道内。然后将浸泡了氯化钾的材料放到环境温度为 100℃热湿箱内加热，

(4) 为了防止样品发生液解现象，将样品放置于高温高湿的热湿箱内，使其完全液解，然后将样品烘干，这样就可以制得用于除湿转轮的复合干燥材料。

通过以上步骤描述，我们大致了解复合材料的制备过程。这也是我们研发这种新材料的总体思路。但是进一步开发成为产品，以上的配制工艺还需要细化，例如：硅溶胶的选择、盐溶液浓度的选择、干燥时间和液解时间等等都是需要在实验中进一步确定的。

表 2-1 低温湿热试验箱的主要技术指标

温度范围	-20~100℃
温度均匀度	≤1℃（湿热）；≤2℃（高低温）
温度波动度	±0.5℃
温度偏差	±2℃
湿度范围	30~98%RH
湿度偏差	-3~+2%RH（低于75%RH时，为+5%）

2.3 配制工艺

2.3.1 硅溶胶的物理特性及其选择

硅胶的物理特性主要包括：粒径、孔径、比表面积等。这些特性主要是受溶胶的反应温度、SiO₂的含量、胶凝时间与PH值对应关系的影响。如图 2-1 所示 PH 值达到 2 时凝胶时间最长，之后随着 PH 值的增加，逐渐降低^[77]。

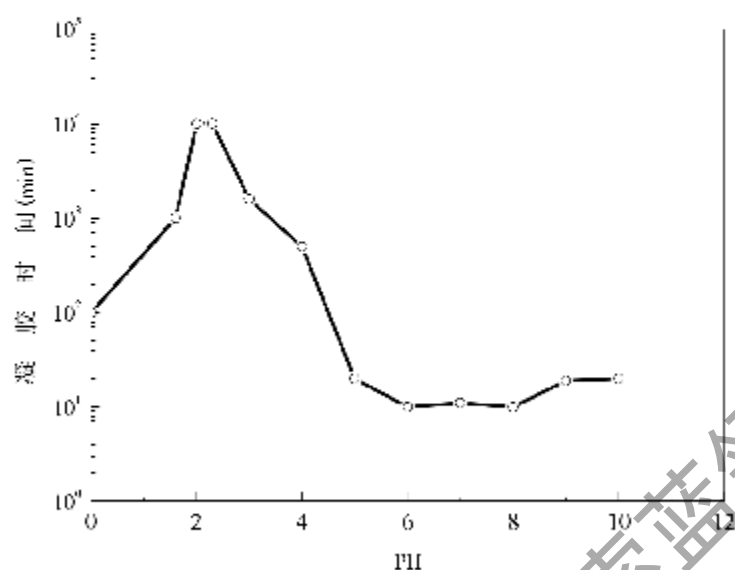


图 2-1 凝胶时间与溶胶 PH 值的关系

Fig 2-1 Gelling time vs. PH of sol

除了上面提到的 PH 值，凝胶的形成还受溶胶的粘度、 SiO_2 的含量等因素的影响。为了选出最佳硅溶胶，我们针对不同技术参数的三种硅溶胶作了实验。实验所用硅溶胶参数见表 2-2。

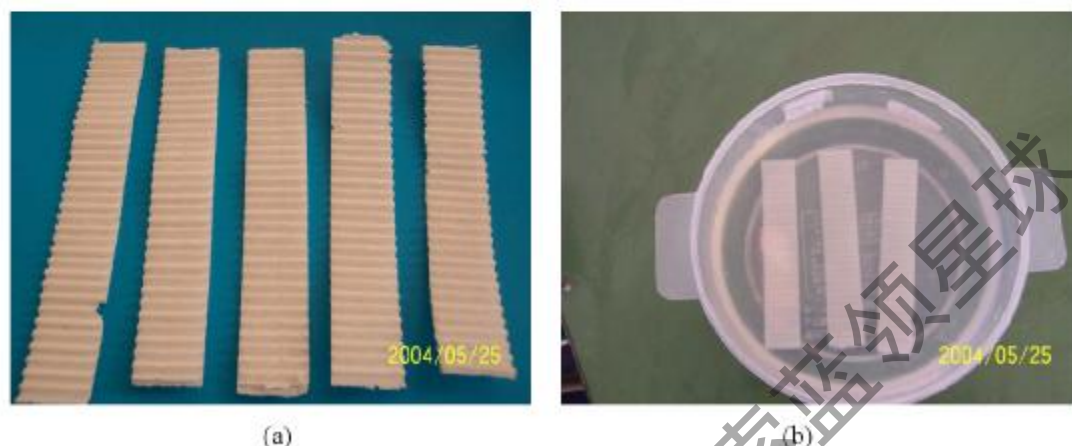
表 2-2 实验用硅溶胶的技术指标

型号	JN 25	JN 20	SW 20
SiO_2 (%)	25-26	20-21	20-21
Na_2O (%)	<0.3	<0.4	<0.5
PH	8.5-10.0	9.0-10	1.8-3.5
粒度/μm	10-20	8-15	10-20
粘度	<6	<10	<3
比重	1.12-1.14	1.14	1.13

目前国内采用的硅溶胶中 SiO_2 的含量普遍要高于 20%。最常见的型号就是表 2-2 中采用的 JN 25，张学军博士论文中涉及的复合材料中采用的也是这种硅溶胶。此外，由于酸性硅溶胶的贮藏期（半年）相比碱性硅溶胶（一年半）要短很多，所以市场上也较难找到。为了满足要求，我们特别定制了两种硅溶胶，分别是表中的 JN-20（碱性）和 SW-20（酸性）。

为了筛选合适的硅溶胶，我们按照上节复合材料的制备方法中提到的步骤 1，选相同质量的陶瓷纤维薄片（每份陶瓷基材试样 10 克），分别在三种硅溶胶中浸泡相同

的时间。然后，在热湿箱中干燥直到质量不变。获得的三种试样分别被命名为 CS-1 (浸泡在 JN-25 的硅溶胶中), CS-2 (浸泡在 JN-20 的硅溶胶中) 和 CS-3 (浸泡在 SW-20 的硅溶胶中)。陶瓷纤维薄片和浸泡方法见图 2-2。



(a)

(b)

图 2-2 陶瓷纤维薄片及其浸泡过程

Fig 2-2 Ceramic slice and dipping process

和瓦楞纸基材料相比，实验中所采用的陶瓷纤维不仅不易变形，而且浸泡硅溶胶之后材料的强度增大，硅胶不易脱落。最重要的一点，陶瓷纤维本身就是孔道丰富的多孔材料，更有利于提高硅胶的附着量。

陶瓷纤维浸泡硅溶胶之后的质量见表 2-3。

表 2-3 浸泡不同硅溶胶之后的质量比较

	CS 1	CS 2	CS 3
陶瓷基材(g)	10	10	10
硅胶质量(g)	10.42	15	11.88

从表 2-3 可以发现浸泡在 JN-20 硅溶胶中的上胶量最大，基材与硅胶的质量比为 1: 1.5，其次为浸泡在 SW-20 硅溶胶中的上胶量，基材与硅胶的质量比约为 1: 1.19。浸泡在 JN-25 硅溶胶中的上胶量最小，基材与硅胶的质量比为 1: 1.04。比较三个试样发现，浸泡在 SiO_2 含量低的硅溶胶 (JN-20, SW-20) 中的上胶量要高于浸泡在 SiO_2 含量高的硅溶胶 (JN-25)。此外，对于 SiO_2 含量相同的硅溶胶 (JN-20, SW-20) 相比来说，浸泡在碱性硅溶胶中的上胶量要比浸泡在酸性硅溶胶高约 26.3%。对比这两种硅溶胶的技术参数，发现碱性硅溶胶的粒径为 8-15nm 要比酸性硅溶胶的粒径小大约 20%-25%，而粒径小的硅溶胶粒子更容易进入到陶瓷纤维的孔隙中去，因此上胶量越大。此外碱性硅溶胶的粘度要比酸性硅溶胶的粘度大的多，这也是促使上胶量增大

的一个因素。上胶量越大，材料的比表面积也就越大，进而复合干燥剂的吸附量也势必会增大。根据以上的分析比较，在今后的转轮制作过程中我们选择型号为 JN-20 的硅溶胶。

2.3.2 氯化锂浓度的选择

按照复合干燥剂制备方法描述的步骤 3，将 CS-2、CS-3 分为三份，分别浸泡到浓度为 20%、30%、40% 的氯化锂溶液中足够长时间，然后干燥直到试样质量不发生变化。

表 2-4 浸泡不同浓度氯化锂之后的质量比较

试样	CS-21	CS-22	CS-23	CS-31	CS-32	CS-33
氯化锂溶液的浓度	20%	30%	40%	20%	30%	40%
浸泡前总质量 (g)	8.12	7.94	9	7.08	7.48	7.66
陶瓷基材 (g)	3.25	3.18	3.6	3.19	3.37	3.45
硅胶 (g)	4.87	4.76	5.4	3.89	4.11	4.21
氯化锂 (g)	2.40	3.84	4.96	2.22	3.50	4.22
氯化锂: 基材	0.74	1.21	1.36	0.69	1.04	1.22

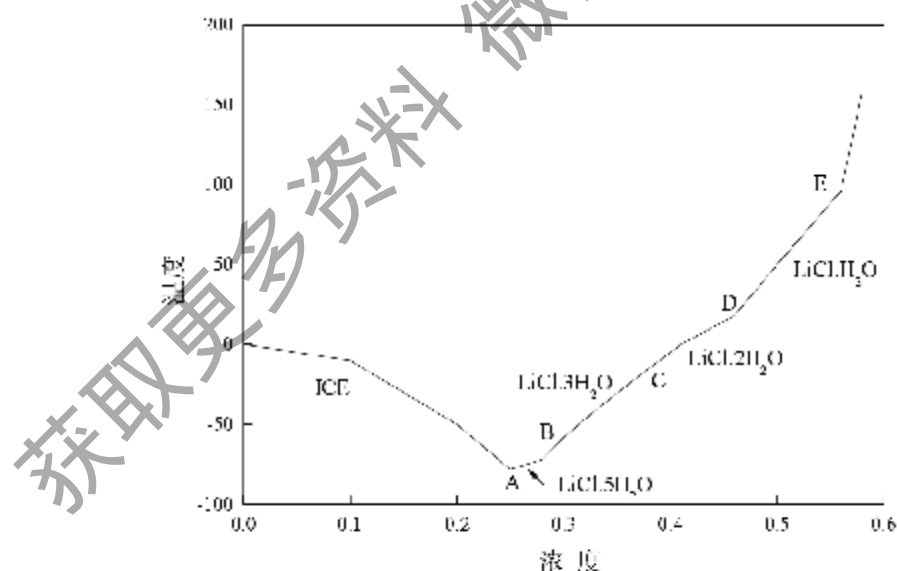


图 2-3 氯化锂溶液的溶解度^[28]

Fig 2-3 Solubility boundary of aqueous solution of lithium chloride

从表 2-4 中可以发现，对于浸泡在相同浓度氯化锂溶液中的 CS-2、CS-3，前者附

着氯化锂的能力更强些，与上一节分析结果是吻合的。因为 CS-2 上胶量比 CS-3 提高了 26.3%，材料的比表面积更大，进而孔道更丰富，填充的氯化锂更多。对于 CS-2、CS-3 来说都是随着浸泡氯化锂溶液浓度的增加，复合干燥剂孔道中氯化锂填充的越多、越充分。但是随着氯化锂浓度的增加，附着氯化锂的增量却越来越小。以 CS-2 系列的试样为例来说明这个问题，当氯化锂溶液的浓度从 20% 增加到 30% 时，CS-22 中氯化锂的含量比 CS-21 中氯化锂的含量增加了 63.5%，而当氯化锂溶液的浓度从 30% 增加为 40% 时，CS-23 中氯化锂的含量比 CS-22 中氯化锂的含量仅增加 12.3%。这说明硅胶的孔隙是一定的，随着氯化锂浓度的增加，溶液的利用率会越来越低。虽然我们并没有继续研究其他浸渍浓度下氯化锂的含量，但从上面的分析兼顾经济角度出发，并不是浓度越高越好。而且从图 2-3 氯化锂溶液的溶解度图可以看出，当环境温度较低的情况下，浓度超过 40% 的氯化锂溶液可能结晶，所以在以后的实验中都是采用浓度为 40% 的氯化锂溶液。

2.3.3 复合干燥剂液解现象

观察复合材料的吸附特性发现，在复合材料的吸水过程中，随着吸水量的增加，复合吸附剂逐渐变得透明，当达到一定的吸附量时，会有液解现象出现，即在吸附剂外表面出现液态水。以上一节配制的六种复合干燥剂（CS-21、CS-22、CS-23、CS-31、CS-32、CS-33）为试样，在低温热湿试验箱中测试了它们的动态吸附性能，以确定液解发生时干燥剂试样的临界吸水量，进而研究其吸湿规律，找到解决液解问题的方法。

动态吸附性能测试过程如下：

(1) 调节低温湿热箱的参数，把工作室内的温度和相对湿度分别控制在 35℃、35%。将上述 6 种干燥剂试样放在器皿中，再放入低温湿热箱内进行吸附试验。每 10 分钟用电子天平称重一次，并记录数据。当干燥剂材料表面出现液滴的时候，认为液解现象发生；

(2) 另取同样样品，改变环境室内参数，把相对湿度依次调为 55%、75%、95%，按照上一步骤，确定复合干燥剂液解发生时的临界吸水量；

以时间为横坐标、吸附量为纵坐标可以得到不同相对湿度下的动态吸水线，如图 2-4。图中的实验数据仅取到干燥剂发生液解为止。观察图 2-4 发现，当温度保持一定，随着相对湿度的增加，同一个干燥剂样品发生液解的时间缩短了。测试环境的温湿度为 35℃、35%，样品 CS-23 需要 3 个小时才能发生液解，当相对湿度提高到 55% 时，样品 CS-23 仅需要 50 分钟就发生液解了。发生液解的时间缩短了 72%。湿度的变化对复合干燥剂液解的发生产生显著影响。但是将不同湿度下发生液解现象时复合干燥剂的临界吸水量列出并且比较，如表 2-5 所示。可以发现对于两个系列的试样都具有相同的趋势，那就是尽管测试环境工况不同，但是同样的复合干燥剂的临界吸水量相近，各工况下测试值相差在 6%~10% 范围内。这说明复合材料的临界吸水量与环境相对湿度无关。同样，在相对湿度一定的条件下，研究温度对复合干燥剂临界吸水量的影响，以 CS-23 为例，保持相对湿度不变，按照上面提到的步骤，测试在不同的

温度下该材料的临界吸水量，测试结果见表 2-6。从表中发现，在不同的温度下试样 CS-23 的临界吸附量与 35℃ 时相近，各工况下测试值相差 8%。以上两个实验从某种程度上可以说明，复合材料发生液解的速度与环境温湿度有关，但是临界吸水量却与环境条件无关。这可以解释为液解现象的发生是由于复合干燥剂吸附的水量大于吸附剂孔道所能容纳的水量，导致溶液溢出孔道。

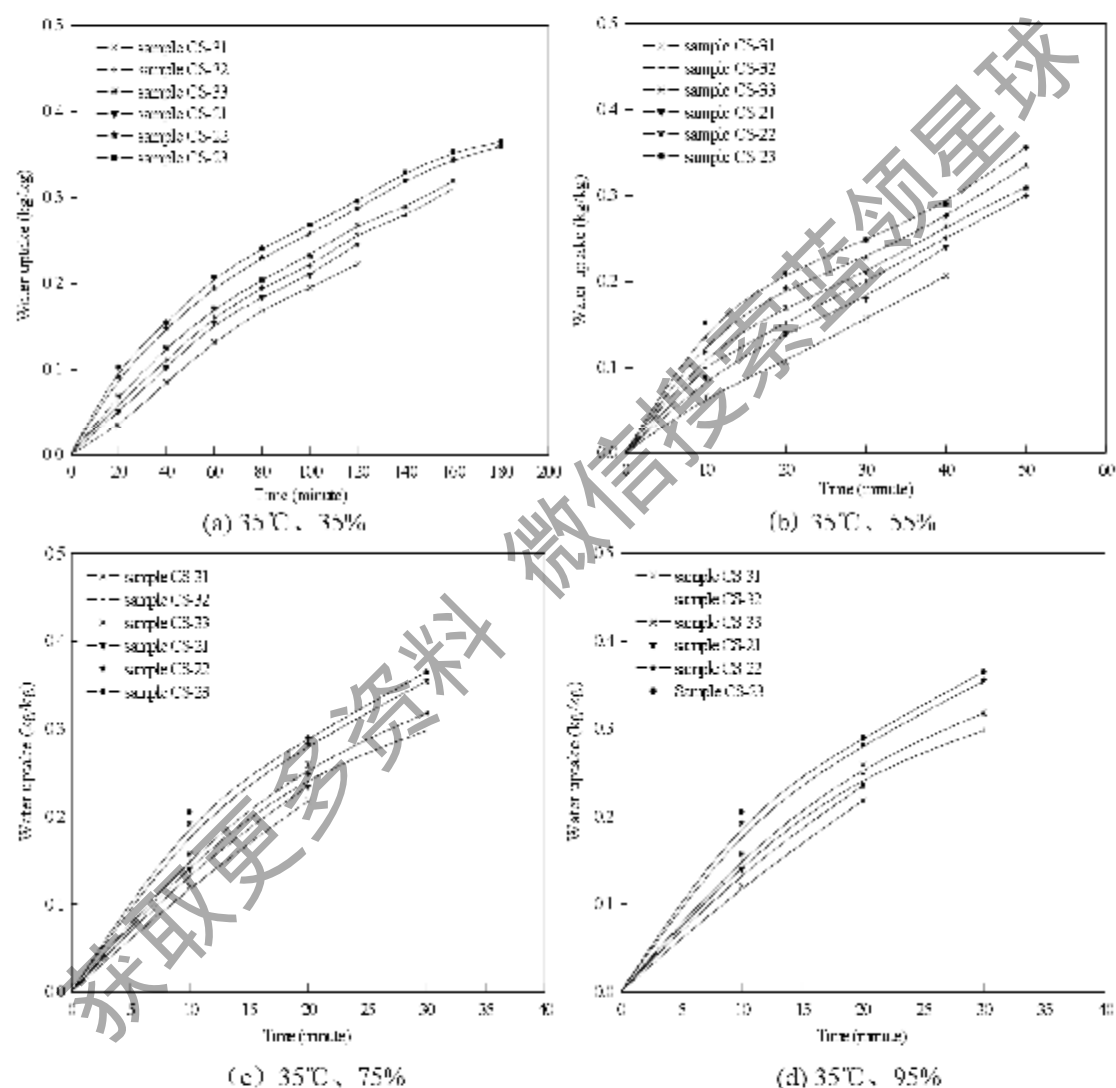


图 2-4 复合干燥剂的临界吸水量
 Fig 2-4 Critical water uptake for composite desiccant

表 2-5 不同相对湿度下复合干燥剂的临界吸附量 (35℃)

试验工况	试样					
	CS-21	CS-22	CS-23	CS-31	CS-32	CS-33
35℃, 35%	0.24	0.35	0.36	0.22	0.31	0.32
35℃, 55%	0.24	0.33	0.35	0.21	0.3	0.31
35℃, 75%	0.25	0.34	0.36	0.20	0.29	0.31
35℃, 95%	0.23	0.35	0.37	0.22	0.30	0.32

表 2-6 不同温度下复合干燥剂的临界吸附量

环境参数	30℃ 55%	35℃ 55%	40℃ 55%	30℃ 35%	40℃ 35%
临界吸水量 (kg/kg)	0.37	0.35	0.36	0.34	0.36

湿转轮的转速为 5~30rph, 对应的循环周期为 2~12 分钟。这样, 我们如果将研制的复合干燥剂应用到除湿转轮上, 转轮运行一个周期, 吸附尚未达到液解临界吸水量就进入了再生区开始解吸。因此新型复合干燥剂转轮在实际运行过程中不会发生液解。但是作为一种成熟的产品, 除了应该考虑运行过程中是否发生液解之外, 还应该考虑其静态放置过程中是否产生液解。因此, 不仅要提出干燥剂转轮的运行工况, 而且还必须确定材料的保管温湿度范围, 如图 2-5 所示。

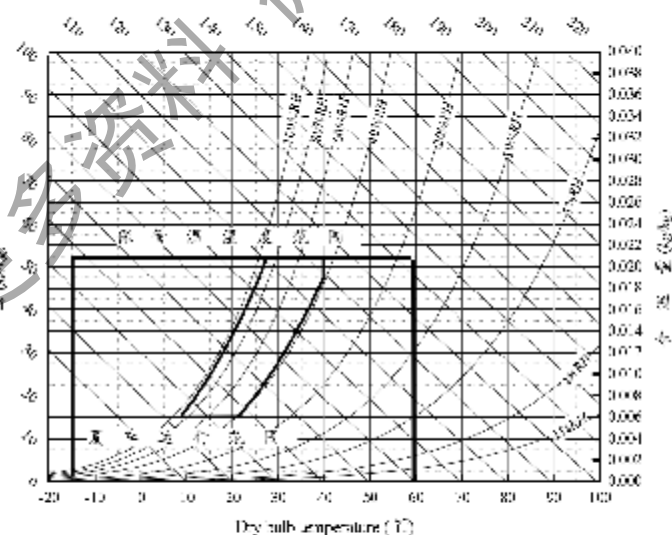


图 2-5 复合干燥剂应用的温湿度范围

Fig 2-5 Application range of the composite desiccant

2.3.4 强制液解过程

为了避免复合干燥剂液解带来转轮除湿性能的衰减，提出了强制液解这一后处理工艺。具体方法是将复合干燥剂放在高温高湿的环境中，通过复合材料吸收空气中的水蒸气充分液解，将复合材料中的氯化锂以溶液的形式带走，直到复合材料孔隙中氯化锂水合物对应的饱和水蒸汽压力和空气中水蒸汽压力平衡，并且孔隙能够容纳氯化锂吸附的水量，不发生溢出。这时经过干燥去掉水份后，剩余的硅胶和氯化锂的含量就是不发生液解的最佳配比。为了研究复合干燥剂的最佳配比，实验室在不同的高温高湿二况下做了强制液解试验。实验结果见表 2-7。

表 2-7 不同条件强制液解后复合干燥剂的配比

	sample 1	sample 2	sample 3
陶瓷纤维基材	5	5	5
硅胶	7.5	7.5	7.5
氯化锂	3.65	6	6.75
液解前质量	16.15	18.5	19.25
液解环境		40℃, 90%	
液解后质量	13	13.8	14.5
液解环境		50℃, 90%	
液解后质量	12.5	13.4	14.1
液解环境		50℃, 90%	
液解后质量	12.5	13.2	13.8

对比表 2-7 的实验结果发现，随着后处理工艺中温湿度的提高，液解后剩余的复合材料的质量越少。这主要是因为，在实验过程中将在 40℃, 90% 环境中处理过的已经没有液体流出的复合材料，放在 60℃, 90% 的环境中，复合材料会继续发生液体溢出现象，造成氯化锂质量的减少。这说明在低温低湿的工况下，复合干燥剂不能完全液解。强制液解过程的关键在于经过处理后的复合材料不会再有液体溢出，因此将复合材料放在 60℃, 90% 的环境下，使复合材料继续液解。为了使强制液解产生的氯化锂水溶液完全排出复合材料体外，在所述强制液解工序中，最好使发生液解的复合干燥剂周围的空气进行循环，而且需要在液解的过程中反复地将水甩尽，再在 100℃, 相对湿度 10% 的条件下对复合材料进行干燥。经过多次反复试验，复合材料持续吸附 48 小时都没有液体溢出，这样就认为复合材料液解已经完成。

对比实验中三个样品，发现经过强制液解处理后的 sample1、sample2 和 sample3 在 60℃, 90% 高温高湿环境下均不会发生液解。在保证不发生液解的前提下，为了确定最佳的配比，下一步需要比较哪种配比的复合材料吸附量最大。因此，将强制液解

完全并经过干燥的三个样品放在 60℃, 90% 的环境中, 吸附空气中的水蒸汽, 每一个小时称一次重, 得到复合干燥剂的吸水量。测试结果见表 2-8。

表 2-8 强制液解后复合材料吸附量测试

	sample1	sample2	sample3
1 小时	0.180	0.196	0.212
2 小时	0.257	0.275	0.297
3 小时	0.314	0.333	0.353
4 小时	0.339	0.353	0.375
5 小时	0.351	0.365	0.386
6 小时	0.363	0.376	0.396
7 小时	0.376	0.388	0.406
8 小时	0.384	0.400	0.413
9 小时	0.388	0.401	0.420
10 小时	0.392	0.410	0.427
11 小时	0.398	0.416	0.433
12 小时	0.404	0.420	0.439

比较表 2-8, 由于 sample1 和 sample2 中氯化锂的含量小于 sample3 中氯化锂的含量, 所以前两者的平衡吸附量要小于后者, 选择 sample3 的配比, 作为复合材料不发生液解的最佳配比。其中基材、硅胶和氯化锂的含量比为 1: 1.5: 0.26。

2.4 平衡吸附量的测试

2.4.1 平衡吸附量测定原理^[79]

吸附剂与流体呈平衡时, 它的吸附量与固体的本性、表面状态、被吸附物质的本性、被吸附气体的分压力以及温度等因素有关。以 x 表示吸附量, T 表示流体温度, P 表示流体的压力(或浓度), 则

$$x = f(T, P) \quad (2-1)$$

此式称为平衡吸附量公式。压力一定时, 称为等压吸附曲线; 吸附量一定时, 称为等量吸附曲线; 温度一定时, 称为等温吸附曲线。通常用等温吸附线来表示吸附平衡。等温吸附曲线的测试方法主要有三种, 分别为: (1) 容量法; (2) 动态法; (3) 重量法。所谓重量法就是用天平直接测量吸附剂吸附气体后, 本身所增加重量的方法。这种方法比较直观、简单。

考虑到转轮除湿时，干燥剂是在一个大气压下的湿空气中吸附水分，所以测量吸附量的实验也应在一个大气压的湿空气中进行的，这与常用的吸附制冷闭式循环是不同的。因此采用的主要设备是上章提到的低温湿热试验箱。针对采用的这种设备，用重量法测干燥剂的平衡吸附量。用电子天平称重，当干燥剂重量不再增加时，吸附即达到平衡。用重量法测平衡吸附量比用容量法和动态法简单、方便、准确，避免了因体积测量、换算等所产生的误差。但是，由于低温湿热试验箱的湿度测试范围较窄，为了在更广阔的环境工况下做测试，本节对实验方法做了一些改进。对于一定浓度的硫酸溶液，即使温度不同，都会对应几乎相同的空气湿度。具体对应关系见图 2-6。有了这个前提条件，我们就可以用低温湿热试验箱仅起到控制温度的作用，而用硫酸溶液来控制湿度。具体测试方法如下：首先将被测的干燥剂放在装有硫酸溶液（根据实验要求配制相应的浓度）的干燥皿内（如图 2-7），然后将干燥皿放入到低温湿热试验箱，接着就可以调节低温湿热试验箱的控温装置，达到相应的温度。如此反复数次就可以测试出不同温度下干燥剂的等温线。

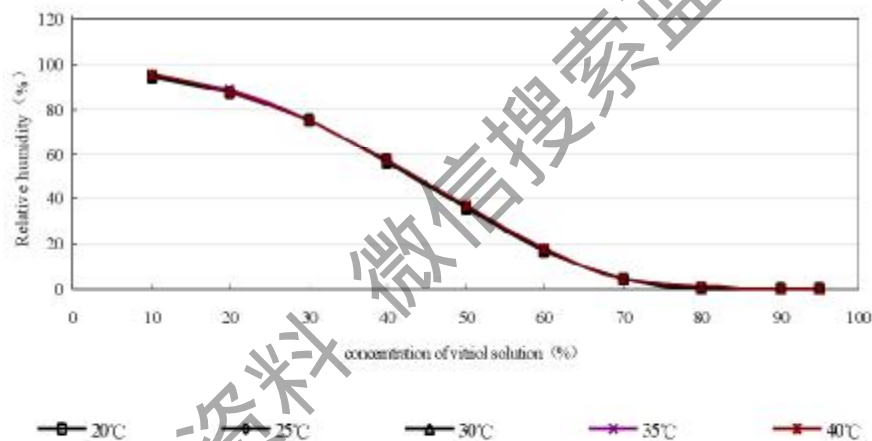


图 2-6 硫酸浓度和相对湿度的关系

Fig 2-6 Relationship between concentration of H₂SO₄ solution and relative humidity

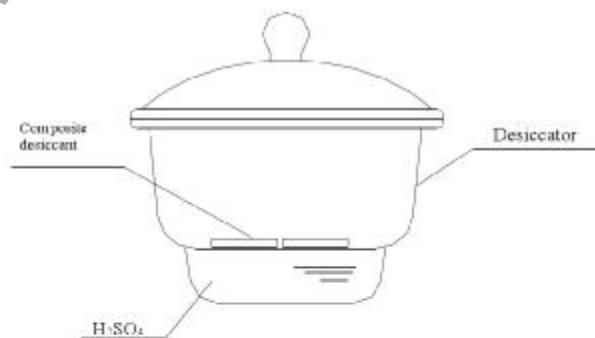


图 2-7 干燥皿示意图

Fig 2-7 Schematic of the desiccators

2.4.2 吸附等温线的测试分析

如图 2-8 所示, Brunauer^[80]等将吸附等温线分成五种基本类型:

- ◇ I 类吸附等温线是平缓地接近饱和值的单分子层吸附的 Langmuir 型吸附等温线, 只有当物理吸附受到限制而只生成一层吸附分子时, 才会出现这种形状的吸附等温线。一般发生化学吸附的吸附曲线具备这种特点, 此外, 多孔性固体的微孔吸附也属此类等温线。
- ◇ 类型 II、III、IV、V 都属于物理吸附。类型 II 是多分子层吸附的典型情况。
- ◇ 类型 III 是吸附力很弱的场合, 此时第一吸附层与固体表面的相互作用远比第一吸附层与第二吸附层间相互作用弱, 即吸附分子本身的相互作用大于其与固体表面的相互作用。它的特点是吸附热与液化热大致相等。
- ◇ 当多孔性吸附剂内表面形成的多分子层受到空间限制时(在孔内只能吸附一定厚度的分子层), 就会出现类型 IV 和 V, 也可以认为是由于产生毛细管凝结现象所致。其中类型 IV 是 II 在这种情况下变形; 类型 V 则是类型 III 的变形。

毛细管凝聚现象的存在可以解释第 IV 类型等温线在高压段的形状。多孔性固体有许多大小和形状各异的孔隙, 如果简单地把孔隙看成是许多半径不同的圆管形毛细管, 则当气相压力逐渐增大, 但还没有达到(平面)液体饱和蒸汽压时, 在较小的毛细管中蒸汽就可能发生凝聚。这是因为半径较小的孔中的凹面液体饱和蒸汽压较低, 故在较小孔中蒸汽已能凝聚为液体。随着压力的增大, 渐次在半径更大的孔中发生凝聚, 这就是 Kelvin 毛细管凝聚现象。对于孔径有限制(例如不存在半径在某个值以上的孔)的多孔固体, 在发生多分子层吸附时, 也发生了毛细管凝聚作用, 所以等温线后段吸附量增加较快, 当所有孔中很快充满液体后, 吸附量随压力变化的趋势就平缓下来, 基本上不再随压力的上升而增加, 在接近正常液体饱和蒸汽压时, 等温线变平, 出现吸附再次饱和的现象。

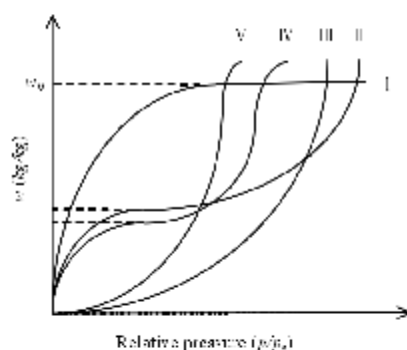


图 2-8 吸附等温线的五种类型

Fig 2-8 Five types of adsorption isotherm.

对上节配制的复合干燥剂、硅胶干燥剂 (silica gel) 和分子筛 13X(synthetic zeolite 13X) 的吸水等温线进行了测试。以空气的相对湿度 RH(即吸附压力与饱和压力比 p/p_0) 作横坐标, 以单位质量复合干燥剂、硅胶、分子筛所吸附的水量 $x=m(p,T)/m$ (吸附剂) 作纵坐标, 得 25℃、30℃和 40℃的吸水等温线, 分别见图 2-9、图 2-10 和图 2-11。

对比图 2-9、图 2-10 和图 2-11 中各种干燥剂在 25℃、30℃、和 40℃的吸附等温线可以看出: 各类吸附剂在不同温度下的吸附等温线特征相同。根据图 2-8 中给出的各种类型吸附等温线的特点, 可以对复合干燥剂和常用干燥剂在空气中吸附水蒸气的吸附等温线进行如下分类: 复合干燥剂-水的吸附等温线属于类型 III, 硅胶-水的吸附等温线属于类型 III, 分子筛 13X-水的吸附等温线属于类型 I。

各干燥剂的平衡吸附量具有不同的特点。总起来看, 各干燥剂的平衡吸附量都是随湿度的增加而增加。但增加的特点不同, 吸附等温线的斜率表明平衡吸附量随湿度增加而增加的幅度。其中, 复合干燥剂的平衡吸附量增加的幅度很大, 尤其是在相对湿度大于 80% 的区域; 硅胶的平衡吸附量在相对湿度低于 50% 的区域内, 增加的幅度不大, 而且平衡吸附量大约为 13% 左右, 在相对湿度 50%—90% 区域内, 硅胶的平衡吸附量增加的幅度明显提高; 分子筛的吸附等温线斜率比较小, 平衡吸附量增长缓慢, 尤其是在相对湿度大于 70% 以后。与硅胶的平衡吸附量相比, 当相对湿度小于 39% 左右时, 分子筛的平衡吸附量大于硅胶, 当相对湿度大于 39% 时, 分子筛的平衡吸附量小于硅胶的。因此, 在除湿干燥时先让湿空气经过硅胶进行初步干燥, 然后再经过分子筛进行深度干燥。图 2-12 对比了不同温度下各干燥剂的平衡吸附量, 我们发现, 各种干燥剂的平衡吸附量受温度的影响比较小。

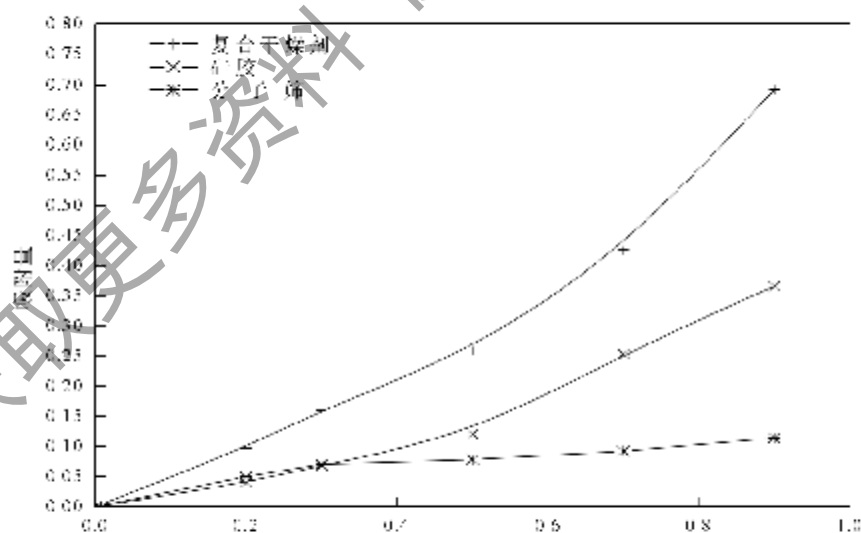


图 2-9 各种干燥剂 25℃ 吸水等温线

Fig 2-9 25°C adsorption isotherms of desiccants

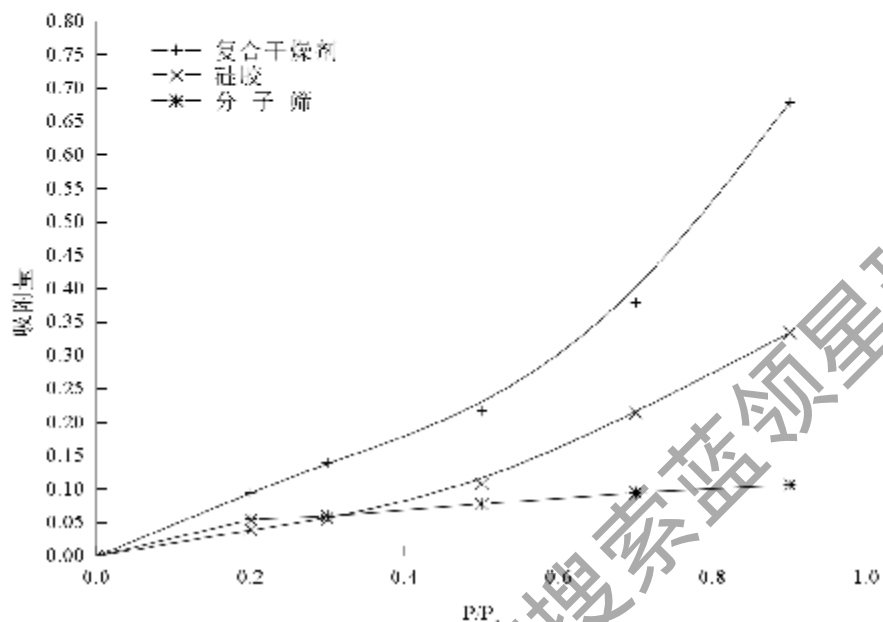


图2-10 各种干燥剂30℃吸水等温线
Fig 2-10 30°C adsorption isotherms of desiccants

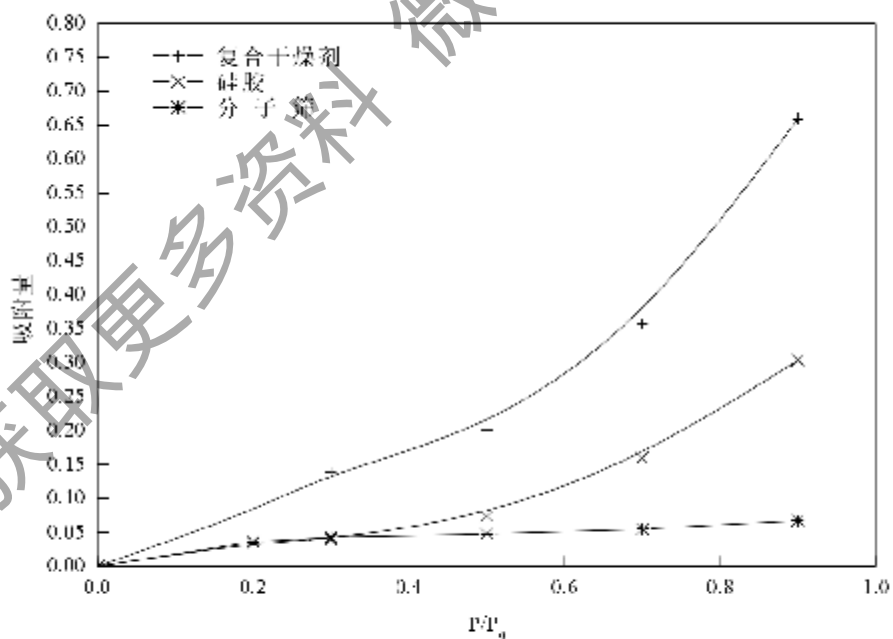


图2-11 各种干燥剂40℃吸水等温线
Fig 2-11 40°C adsorption isotherms of desiccants

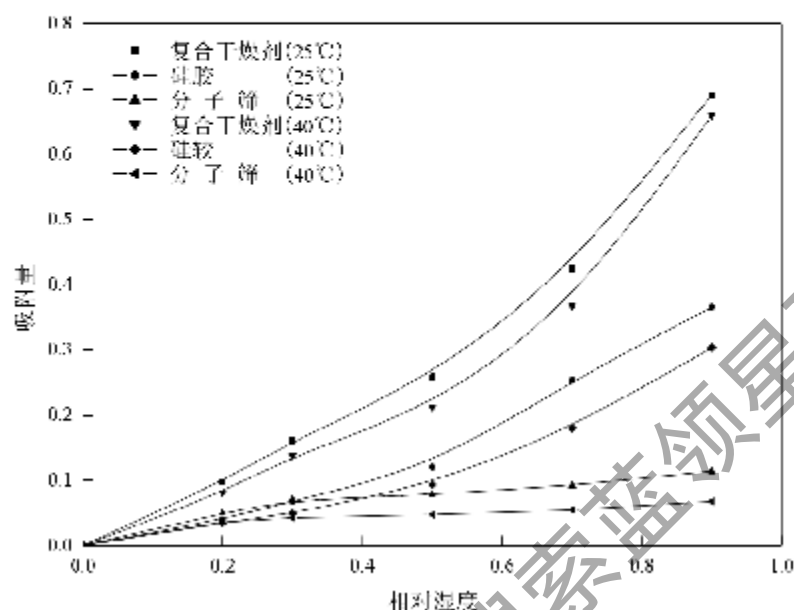


图 2-12 各种干燥剂 25°C 和 40°C 吸水等温线比较

Fig 2-12 Comparison of adsorption isotherms of desiccants at 25°C and 40°C

对比复合干燥剂和常用干燥剂的吸附等温线可以看出：在同样温度、相对湿度条件下，复合干燥剂的平衡吸附量均高于常用干燥剂的。以 25°C 等温线为例，当相对湿度分别为 20%、30%、50%、70% 和 90% 时，复合干燥剂的平衡吸附量分别是硅胶的 2.45 倍、2.35 倍、2.14 倍、1.67 倍和 1.83 倍，分别是分子筛 13X 的 1.69 倍、2.01 倍、2.67 倍、3.69 倍和 5.35 倍。可以看出：硅胶中加入氯化钾后，平衡吸附量的提高是显著的，尤其是在低湿度区。这主要是由于复合干燥剂吸水的过程中存在着化学吸附作用，实际上一种表面化学反应的化学吸附只能是单分子层，但它开始有显著吸附所需的压力较物理吸附低很多。因此，在吸附压力很低时，水分子就可以在 LiCl 原子表面发生化学吸附。随着压力的增加，水分子将首先在非 LiCl 的表面发生单个分子层的物理吸附，连同在 LiCl 表面上发生的化学吸附一起形成覆盖整个内表面的单个分子层，并随着相对压力的进一步增加，形成多分子层吸附以及发生毛细冷凝。换言之，由于化学吸附的存在，相对于单纯的物理吸附而言，吸附质分子将更容易在吸附剂表面形成单分子层和多分子层，从而使得毛细冷凝现象提前发生。

2.4.3 吸附热

吸附热也可以从实验得到的吸附等温线计算，所以称为等量吸附热 q_w ，可以用下式表示^[81]：

$$q_w = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_x \quad (2-2)$$

式中R—通用气体常数；
X—吸附量；
T—温度，K；
q_{st}—等量吸附热，J/mol。

根据式(2-2)变形可得：

$$q_{st} = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_x \quad (2-3)$$

实测不同温度的一组吸附等温线(至少三个温度),从而求出一定吸附量x下的lnp与1/T的对应关系,然后作lnp~1/T图。在很大的温度与压力范围内,气体的这种吸附等量线是直线,因而可以从直线斜率按式(2-3)求出q_{st}。这种对吸附的热力学处理既适用于物理吸附,也可应用于化学吸附。

利用实验测得25℃、30℃、40℃和60℃平衡吸附数据,得出吸附剂的等量吸附线,从直线斜率按式(2-3)求出q_{st},图2-13、图2-14分别给出了硅胶、复合干燥剂的等量吸附线。表2-9给出根据吸附等量线和式(2-3)计算出来的等量吸附热。

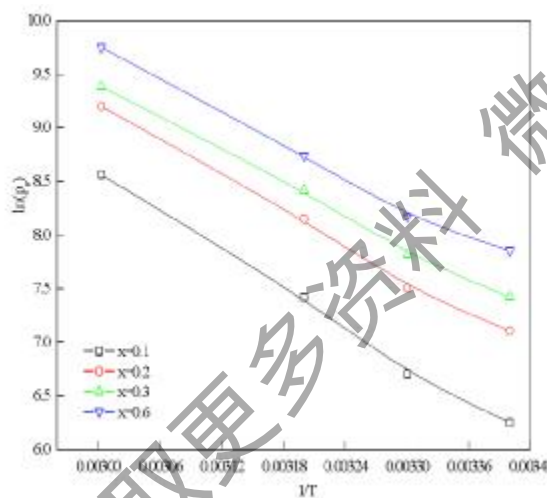


图2-13 CDI的吸附等量线

Fig 2-13 Adsorption isometric line of CDI

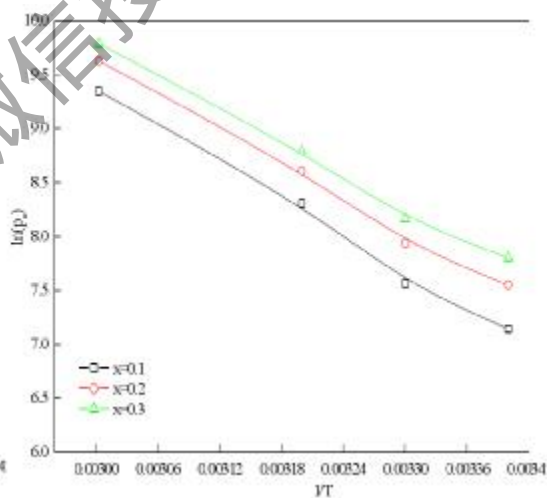


图2-14 硅胶的等量吸附线

Fig 2-14 Adsorption isometric line of silica gel

在大气压下,25℃至65℃水蒸气的冷凝热范围为2394.2(kJ/kg)至2440.75(kJ/kg)^[82]。从表2-9可以看出:分子筛的吸附热和水蒸汽的冷凝热相比要高出1倍左右,而硅胶和复合干燥剂的吸附热和水蒸汽的冷凝热相比,仅高出大约1%-19%,在同一数量级上,这也与上节对复合干燥剂和硅胶等温吸水线类型分析是一致的,这说明水在硅胶和复合吸附表面的吸附绝大多数是以物理吸附为主的。分子筛吸附水的吸附热之所以比水蒸汽的冷凝热高出很多,这与分子筛的结构有很大关系。分子筛是天然或人工

合成的沸石型硅酸盐晶体，在分子筛的晶体结构中，有好几种笼，各种笼之间可以通过各种形式的多面体环形成的孔道而互相贯通。分子筛的“窗口”就是这些环构成的孔隙，被吸附分子通过“窗口”进入分子筛内部。直径比“窗口”大的分子会被阻挡在外，这也就意味着分子筛的具有选择吸附的特点，这与化学吸附非常相似，所以分子筛的吸附热更接近化学反应热。此外，比较表 2-9 中的数据发现，当吸附量为 0.1, 0.2 时，复合干燥剂的吸附热比硅胶高出 1.5% 左右，而当吸附量增加到 0.3 时，硅胶的吸附热比复合干燥剂高出 4% 左右，而且随着吸附量的增加，复合干燥剂的吸附热越来越低，这说明当采用复合材料作为转轮干燥剂吸水时，将减少过程中输入的能量，提高系统的性能系数。等量吸附热随着吸附量的增加而减小，主要有以下两点原因：一是吸附质首先占据吸附剂表面上强的活性中心，随着吸附的不断进行，吸附质开始占据较弱的活性中心，二是随着吸附量的增加，吸附质分子之间的距离不断减小，相互作用力逐渐增强。以上的实验现象也可以解释为，对于复合干燥剂来说当吸附量较小时，即意味着吸附剂表面覆盖率较低的情况下，呈现出化学吸附的特性，随着吸附量的提高，物理吸附逐渐占主导地位。

表2-9 硅胶和复合吸附剂的等量吸附热

干燥剂	吸附量 x (kg/kg)	吸附热 q_{st} (kJ/kg)
复合干燥剂	0.1	2909
	0.2	2751
	0.3	2509
	0.6	2460
硅胶	0.1	2856
	0.2	2720
	0.3	2601
分子筛	0.07	6074
	0.1	4257

2.5 本章小结

本章主要介绍了复合干燥剂的制备工艺，并且测试得到复合干燥剂-水的等温吸附线。主要研究内容如下：

1. 提出新型复合干燥剂的制备工艺。并且经过反复试验得到所需原材料的最佳技术参数，如采比小粒径、碱性硅溶胶；实验用氯化锂溶液的浓度为 40%。
2. 提出强制液解后处理过程，解决了复合干燥剂的液解问题，进而确定不发生液解的复合干燥剂的最佳配比。在强制液解的过程中，人为地造成一个比普通容易发生

液解的工况更加恶劣的环境,并在该环境下进行强制液解处理,以使存留在中间体上多余的卤素金属盐排掉,保证卤素金属盐含量的最佳值。并将强制液解工序持续到从所述中间体不滴下液解水为止,从而获得在通常的使用工况下难以发生液解的复合干燥剂。

3. 实验测试了经过强制液解处理后的复合干燥剂和常用固体干燥剂(硅胶和沸石分子筛 13X)在 25℃、30℃和 40℃下的吸水等温线。结果表明:复合干燥剂的平衡吸附量高于常用吸附剂。复合干燥剂的平衡吸附量是硅胶的 1.67~2.45 倍,是 13X 分子筛的 1.69~5.35 倍。

4. 通过分析硅胶和复合干燥剂的等量吸附热得出:复合干燥剂在吸附水蒸气的过程中,当吸附量较低时, LiCl 的化学吸附作用显著,吸附热较高,随着吸附量的增加,吸附质逐渐占据弱的活性中心,也即多层物理吸附作用开始占主导。

获取更多资料 微信搜索蓝剑全球

第三章 复合干燥剂强化吸湿机理分析

3.1 概述

从第二章等温线分析可知，由于 LiCl 的引入，复合干燥剂的平衡吸附量提高了，尤其是在相对湿度较低的环境下。对于这类同时具有物理吸附和化学吸附活性中心的络合干燥剂，文献[32]报道了水蒸汽在 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CaCl}_2$ 复合吸附剂上吸附平衡数据，并且分别用不同的模型对数据进行了关联，但却没有建立同时考虑物理吸附和化学吸附情况下的吸附模型。由于吸附作用机理的多样性，对吸附过程无论从宏观上还是微观上进行描述都显得比较复杂，这使得对吸附过程的研究变成了一件有相当难度的事情。因此，本章首先从实验的角度进行研究，借助能谱分析方法、 N_2 吸附法、热分析法对复合干燥剂的成分和表面结构进行了分析。为进一步探讨复合干燥剂的吸湿机理提供理论基础。并从复合干燥剂的吸附特点出发，建立合适的平衡吸附模型关联实验数据，探讨复合干燥剂的强化吸湿机理。

3.2 复合干燥剂能谱分析

3.2.1 复合干燥剂成分分析

上海交通大学分析测试中心的扫描电镜-X射线能谱仪 (SEM-EDAX) 能够对金属、非金属进行观测，获得表面形貌、成分等信息。其中，SEM 观察金属材料表面形貌能够取得最佳效果，对于非金属材料粉末材料经过特殊处理也可进行观测。但是由于实验室制备的硅胶、复合干燥剂属于多孔材料，孔内充满了空气，采用 SEM 进行观测时放电现象严重，成像效果较差，所以这里仅采用 X-射线能谱仪来进行成分分析。对陶瓷纤维基材、硅胶干燥剂和复合干燥剂的成分分析结果见图 3-1，图 3-2，图 3-3。

经过测试发现，陶瓷纤维基材内含有 Si、O、Al，重量百分比分别为 35.84%、57.44%、6.44%。硅胶材料与陶瓷纤维不同的是，除了含有上述三种元素外，还包含 1.07% 的 Na 元素，而且 Si 元素的含量提高到 39.87%。根据测试结果可以推测陶瓷纤维可能含有 Al_2O_3 、 SiO_2 等氧化物，这说明陶瓷纤维本身就具有丰富的孔隙。硅胶干燥剂之所以含有 Na，这主要是由于采用含有 Na 离子的碱性硅溶胶浸渍陶瓷纤维。与上述两种材料相比，最终配置成的复合材料不仅含有 Si、O，而且还含有 4.48% 的 Cl 元素，但是却不含 Al、Na 元素，这可能是以下两个原因造成的：(1) 当浸泡在 LiCl 溶液中后， Na^+ 、 Al^{3+} 发生了离子交换反应，和溶液中的 Cl^- 结合；(2) 这两种元素含量本身较低，由于取用样品量及其微小，所以可能分布在测试样品上的上述两种离子的质量非常小，可以在测试的过程中忽略掉。如果按照复合干燥剂的制备方法，复合干燥剂中包含 LiCl，原则上通过能谱仪应该能够测试到，但是由于 Li 元素的原子序数只有 3，而

本次实验所采用的 X-射线能谱仪仅仅能探测到原子序数大于 4 的元素，所以能谱分析结果测不到 Li 元素，但是能够测到 Cl 元素，这个结果也能说明复合材料中确实含有 LiCl。

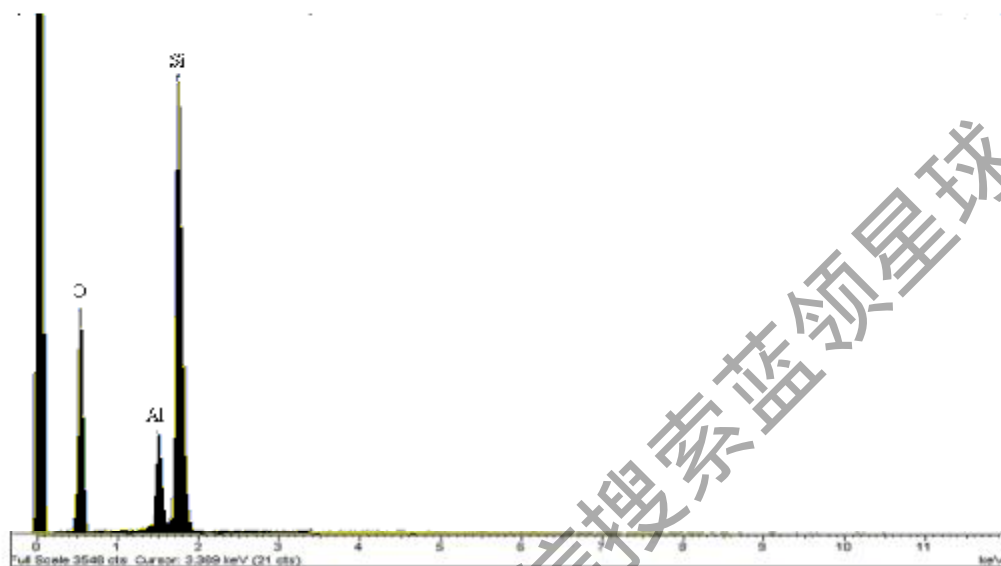


图 3-1 基材料能谱分析

Fig 3-1 Energy spectrum analysis of matrix material

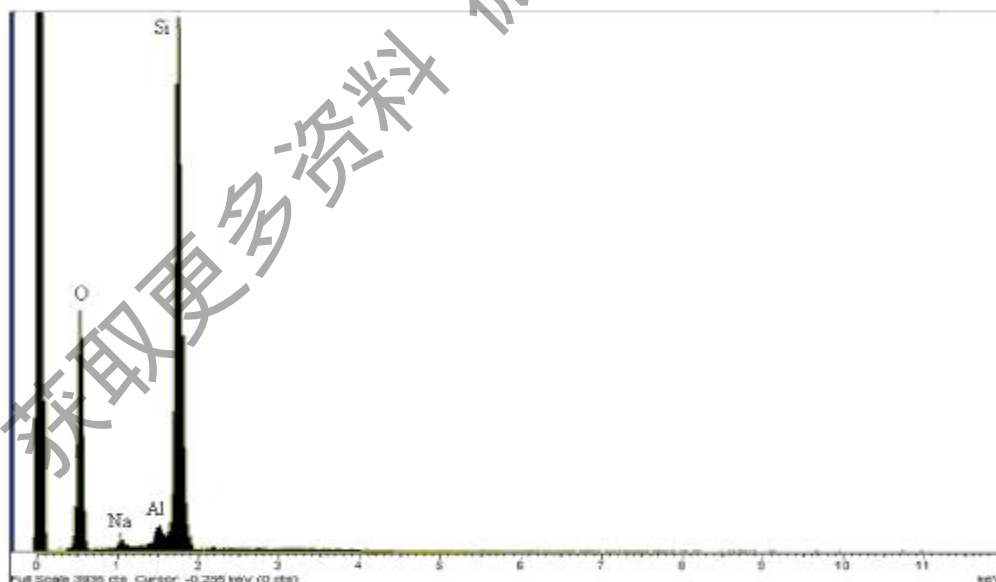


图 3-2 硅胶能谱分析

Fig 3-2 Energy spectrum analysis of silica gel desiccant

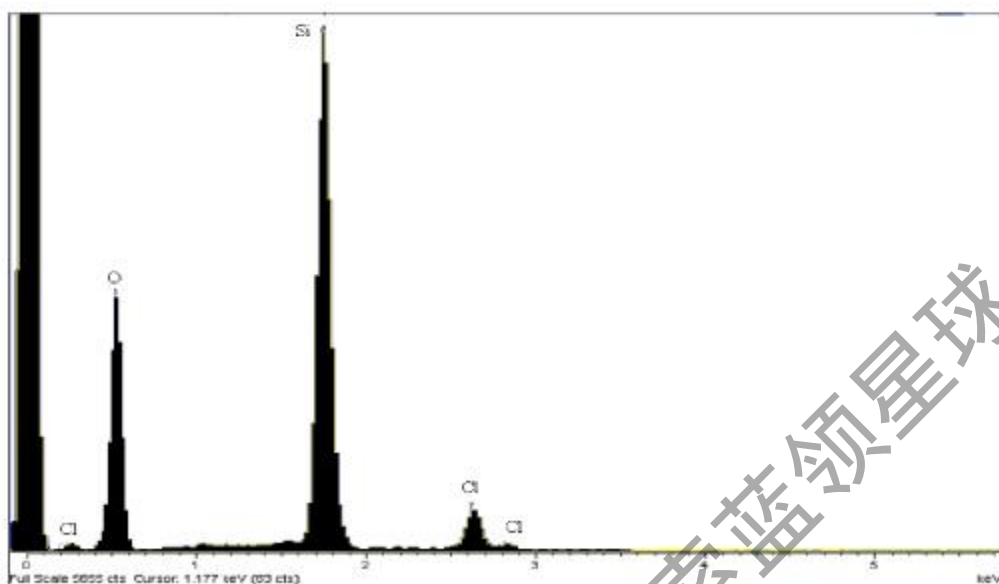


图 3-3 复合干燥剂能谱分析

Fig 3-3 Energy spectrum analysis of composite desiccant

3.2.2 强制液解前后氯化锂含量对比

使用日本电子社的 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 装置进行 X 射线能谱分析, 简称 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 分析, 测出强制液解工序前复合干燥剂和液解工序后复合干燥剂中氯化锂的含量。图中黑点表示 LiCl 的含量。

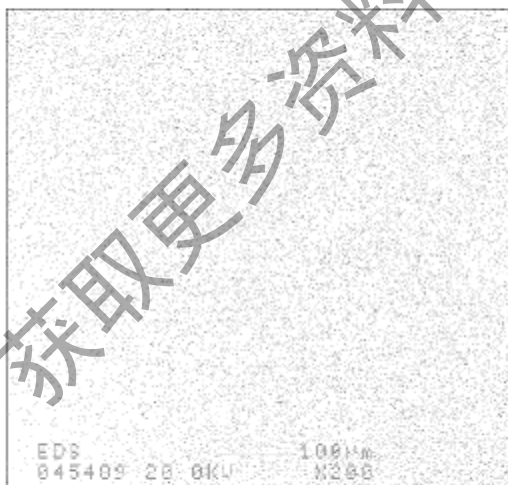


图 3-4 复合材料液解前的能谱分析

Fig 3-4 Energy spectrum analysis of composite desiccant before post treatment

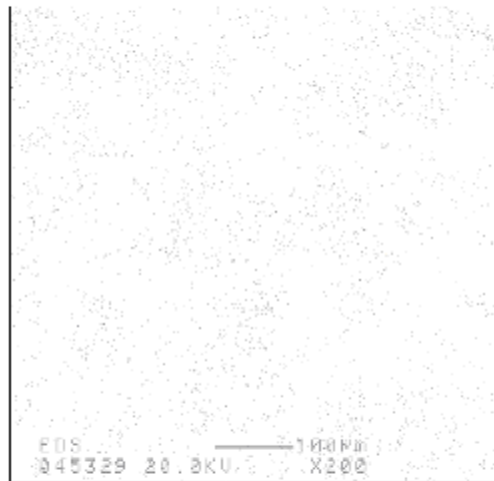


图 3-5 复合材料液解后的能谱分析

Fig 3-5 Energy spectrum analysis of composite desiccant after post treatment

在图 3-4 中表示 LiCl 的黑点全面覆盖了整个画面，而在图 3-5 中表示 LiCl 的黑点明显减少，与图 3-4 相比减少了约 80%。从此处可以推算出，液解工艺后所包含的氯化锂的含量为液解前所包含氯化锂含量的 20% 左右。通过上一节分析比较经过强制液解处理后三个不同配比的氯化锂复合材料的动态吸附量，已经选出了能够保证复合干燥剂不发生液解时的 sample3 的配比最优。从表 2-7 可以得到，sample3 液解后氯化锂的含量占液解前氯化锂含量的 19.25%，与经过能谱分析检测的结果相差较小。经过强制液解处理后的复合干燥剂在通常使用条件下吸收空气中的水分后，即使覆盖硅胶的表面以及硅胶的孔隙内部的一部分氯化锂发生液解，液解水也会被硅胶以及基材所吸收，所以不会发生液解水溢出现象。

上述试验中基材采用了陶瓷纤维纸，在实际使用过程中，基材也可以使用玻璃纤维纸、PVC 等材料。此外上述制造过程包括硅胶浸渍工序，如果使用包封硅胶的基材，例如白陶瓷纤维和纤维状硅胶/沸石所组成的复合纤维，可以省略该工序。另外上述过程中卤素金属盐采用了氯化锂，而实际使用时可以采用氯化钙、氯化镁等。

3.3 复合干燥剂孔结构分析

3.3.1 多孔介质的孔隙测试方法的选择

吸附剂的孔容大小和孔隙结构形状对吸附剂的吸附性能有重要的影响。描述孔隙的参数主要包括比表面积、孔容、孔径分布和平均孔径。孔隙的孔径大小影响比表面积的大小、吸附剂的吸附容量。要估计孔隙对吸附机理的影响，只了解孔的总容积、平均孔径是不够的，还要了解孔容的分布（或称孔径分布）。孔容分布是指不同孔径下的孔容，测定不同大小孔隙的容积所占总容积的分数可以得到孔径分布的情况。由 IUPAC 对孔径大小的分类^[85]：孔径大于 50nm 的为孔；孔径介于 2—50nm 的为中孔（有的又称为过渡孔）；小于 2nm 的为微孔。关于孔径分布的测量方法^[84]：对于大孔一般用光学显微镜法、SEM、压汞法；对于中孔可用压汞法、气体吸附法，常用气体吸附法测定其孔径分布；对于微孔用分子探针法或测定气体向孔外扩散速率的方法。由于科技的进步，各类测试仪器不断地更新换代，测量孔径的范围越来越大，所以选择测定方法时不仅要根据孔径大小的分类，还要注意测试仪器所能达到的测试范围。硅胶和复合吸附剂的孔径范围基本属于中孔^[32]，可以采用压汞法、气体吸附法来测定孔径分布，但是由于压汞法很难测出孔隙中孔径小于 10nm 的比表面积和孔隙率，这样对分析孔结构会造成很大误差，所以这里选择气体吸附法来测量孔径的分布。它是根据实验的吸附等温线和适当的吸附理论模型，得出吸附剂表面被单分子层覆盖满时的吸附量，再从被吸附物质一个分子所占面积及固体重量，就可计算出比表面积，最常用的被吸附物质是在液氮温度下（78K）的 N₂。本文的硅胶和复合干燥剂的孔隙测试，是采用华东理工大学分析测试中心的 ASAP2010 吸附仪对硅胶和复合干燥剂的孔隙结构参数进行了测量，测量结果包括吸附剂的比表面积、孔容、孔径分布和平均孔径等。它是利用氮气吸附法（温度为 77.35K 的氮）进行测量，可测孔径最小为 1.7nm。

3.3.2 干燥剂孔隙测试结果

3.3.2.1 硅胶的孔隙测试结果

对实验所采用的原材料之一硅胶进行了孔隙测试。孔径分布是以脱附分支所得结果为准,吸附和脱附等温线见图 3-6、孔径积分分布见图 3-7、孔径微分分布见图 3-8,数值结果见表 3-1。孔径微分分布表示不同大小孔径(对应横坐标)所具有的体积,孔径积分分布是微分分布的积分,表示孔径大于和等于横坐标所对应孔径的孔体积。由于孔径的分布比较集中,为了更清楚地表示出孔径的分布,在孔径的积分和微分分布图中的孔径(横坐标)采用对数坐标表示。

表3-1 硅胶孔隙测试结果

材料	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)	平均孔径(μm)
硅胶	236	0.21	3.8

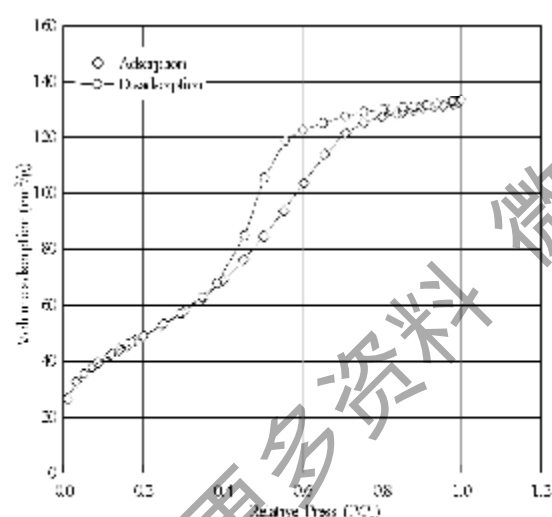


图 3-6 硅胶氮吸附和解吸等温线

Fig 3-6 Adsorption/desorption isotherms of silica gel

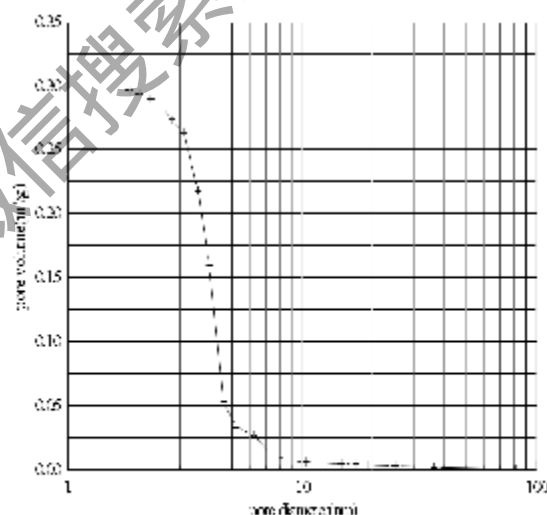


图 3-7 硅胶的孔径积分分布曲线

Fig 3-7 pore diameter integral distribution of silica gel

结合上一章吸附等温线的类型分析,可以知道氮气在硅胶上的吸附行为属于多层物理吸附和毛细管凝聚现象的综合结果。而且孔隙测试结果表明:硅胶的孔径分布比较集中,主要集中在 4nm,属于中孔范围。

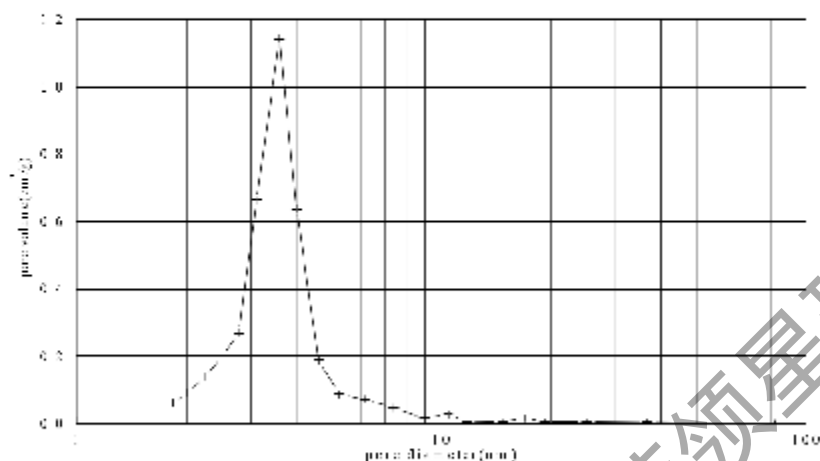


图 3-8 由 ASAP2010 得到的硅胶孔径的微分分布曲线

Fig 3-8 Pore diameter differential distribution curve of silica gel

3.3.2.2 复合干燥剂的孔隙测试结果

当氯化锂填充到硅胶孔道后，必然改变孔容、比表面积、孔径分布和孔隙结构。复合吸附剂孔容、比表面积和平均孔径的变化大小不仅与氯化锂的质量含量（即填充的氯化锂质量）有关，还与氯化锂在孔道内的分布有关。为了研究复合干燥剂孔结构的变化，分别对液解后(CD1)、液解前(CD2)复合干燥剂的孔隙进行了测试。吸附和解吸等温线见图 3-9、孔径积分分布见图 3-10，数值结果见表 3-2。测试结果表明：随着氯化锂含量的增加，比表面积减小，而平均孔径却增加了。为了更清楚地观察氯化锂含量增加对复合干燥剂孔径分布的影响，把硅胶和两个复合吸附剂的孔径微分分布曲线表示在同一坐标图中，见图 3-11。这样可以比较直观地表示出：随着氯化锂含量的增加，不同孔径大小所占孔体积的变化。

表 3-2 复合干燥剂的 ASAP2010 测试的比表面积和平均孔径

复合吸附剂	比表面积(m^2/g)	孔容积 (m^3/g)	平均孔径(nm)
CD1	194.24	0.17	3.9
CD2	127.43	0.11	4.1

对比硅胶和复合干燥剂的等温线和孔径分布曲线，可以发现如下特点：

- (1) 硅胶和复合干燥剂的吸附等温线和解吸等温线的形状相似，形成的滞后圈也相似；
- (2) 随着氯化锂含量的提高，复合吸附剂的最小孔径逐渐增大；
- (3) 随着氯化锂含量的提高，孔径微分分布曲线的峰向高孔径偏移，偏移量较小。

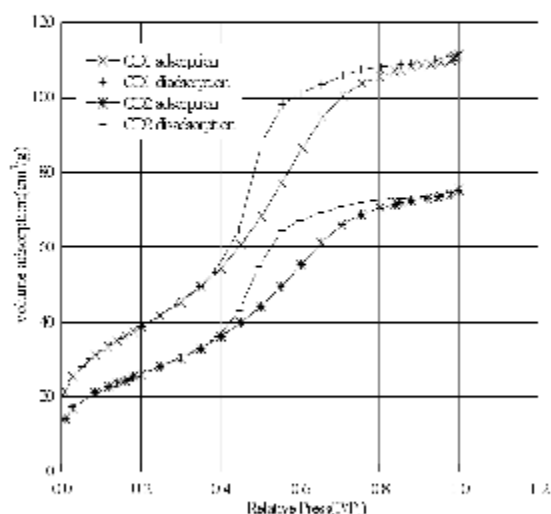


图3-9 CD1、CD2的氮吸附和解吸等温线
Fig 3-9 N₂ adsorption/desorption isotherms curves of CD1, CD2

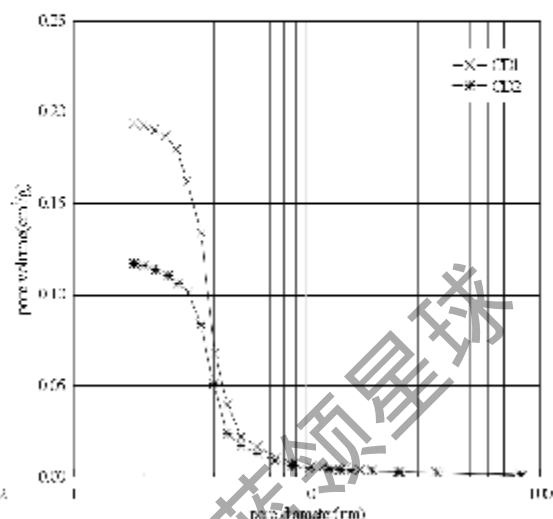


图3-10 CD1和CD2的孔径积分分布图
Fig 3-10 Pore diameters integral distribution of CD1 and CD2

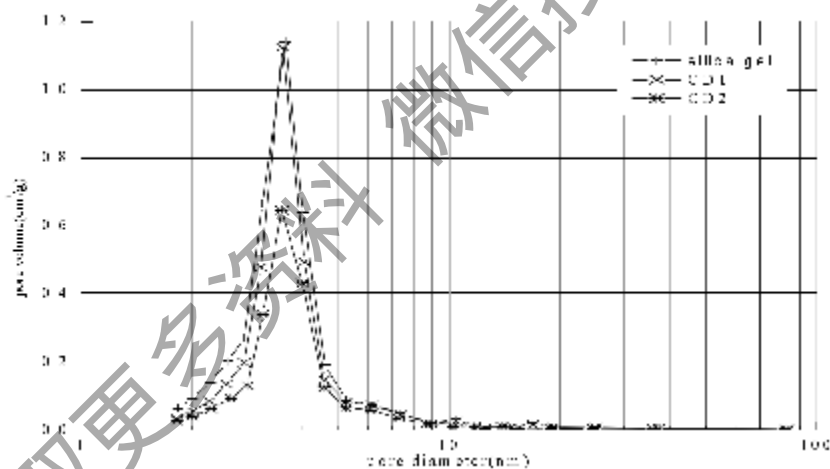


图3-11 硅胶和复合吸附剂孔径的微分分布对比

Fig 3-11 The comparison of pore diameter differential distribution curves between silica gel and composite desiccant

3.3.2.3 干燥剂孔隙分形维数的测定

前面对硅胶和复合干燥剂的孔隙结构进行了测试分析，本节将从另一个侧面对干燥剂的孔隙进行分析。硅胶及其复合干燥剂表面具有分形特点，属于分形结构。分形维数是描述孔隙发育程度的一个重要指标。对于复合干燥剂而言，氯化锂填充在硅胶

孔隙中，引起了材料的变形，所以分形维数可以定量的描述复合干燥剂的变形性能。金属或非孔固体，其表面是光滑均匀的， $d_f=2$ ；而大多数多孔介质， $2 < d_f < 3$ ， d_f 越大表示孔隙越不规则。所以在一定程度上，确定了表面分形维数的大小就可以定量地说明硅胶及其氯化锂复合干燥剂表面复杂的几何形态。

目前，多孔结构的分形维数大都是通过实验来确定的^[85,86]。常用的方法有：小角散射法（SAXS）包括小角 X-射线散射法和小角中子散射法、水银孔度计法和气体吸附法^[87-92]、压汞法和 SEM 法等。上节根据硅胶、复合干燥剂孔的特征，我们选择了 N_2 吸附法，所以本节将采用这种方法测得的数据来回归出硅胶干燥剂和复合干燥剂的分形维数。最初的吸附法测定分形维数时，要选用不同半径的分子作为吸附剂，通过测定单层分子的分子数 n ，结合分形结构的无标度性，将单层吸附分子数 n 与吸附分子的半径进行关联，即：

$$n \sim r^{-df} \quad (3-1)$$

这种实验方法的缺点在于要重复实验测定，较繁琐，1989年 Avnir&Jaronic^[93]提出了直接通过 N_2 吸附测量结果来计算分型结构表面分形指数的方法，即将分形孔结构的孔容积与吸附相对压力进行关联：

$$\frac{V}{V_m} \sim \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)^{df-3} \quad (3-2)$$

式中： V_m —单层吸附容积； V —在相对压力 P/P_0 时的 N_2 的吸附容积； P_0 —标准吸附压力； P —吸附压力。

根据 N_2 吸附数据做出硅胶干燥剂和两种复合干燥剂的 $\log\left(\frac{V}{V_m}\right) \sim \log\left(\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right)$ 图，可以得到直线，通过计算直线的斜率可以确定不同干燥剂的分形维数。结果见图 3-12，表 3-3。

表 3-3 干燥剂分形维数的测定

材料	分形维数 df
硅胶	2.42
复合材料 (CD1)	2.40
复合材料 (CD2)	2.37

在对硅胶及其氯化锂复合干燥剂吸附氮气的实验数据的拟合过程中，发现当 P_0/P 小于其上限值时，拟合结果与实验数据相符得极好，这正是该模型的运用范围所致，因为在高压段存在毛细凝聚现象；因此在拟合实验数据求取分形维数时，高于该上限

值的实验数据应该摒弃。对于硅胶和复合干燥剂该上限值均为 0.80。

从表 3-3 中的拟合结果可以看出，分形维数随氯化锂填充量的增加，而降低，其中 CD2 的分形维数最小。由此可见，复合干燥剂中氯化锂的含量对其分形维数的大小影响非常大。在氯化锂填充孔隙的过程中，随填充量的增加， d_f 减小，这说明填充的氯化锂越多复合干燥剂的表面越规则，比较面积也越小。这与从另一个侧面验证了硅胶和复合干燥剂孔径分布的测量结果

对于复合干燥剂而言，由于硅胶、氯化锂的同时存在，复合干燥剂的肯定同时存在着物理吸附和化学吸附耦合。对于物理吸附而言，比表面积是一个非常重要的参数，直接影响着多孔材料的吸附能力。比较面积越大，平衡吸附量越大，反之平衡吸附量越小。从上面的分析可以知道，和硅胶相比，复合干燥剂的比表面积减小，意味着物理吸附能力减小。这说明复合干燥剂的物理吸附和化学吸附不是简单吸附量的相加。因此，需要建立合适的数学模型来解释复合干燥剂的吸附机理。

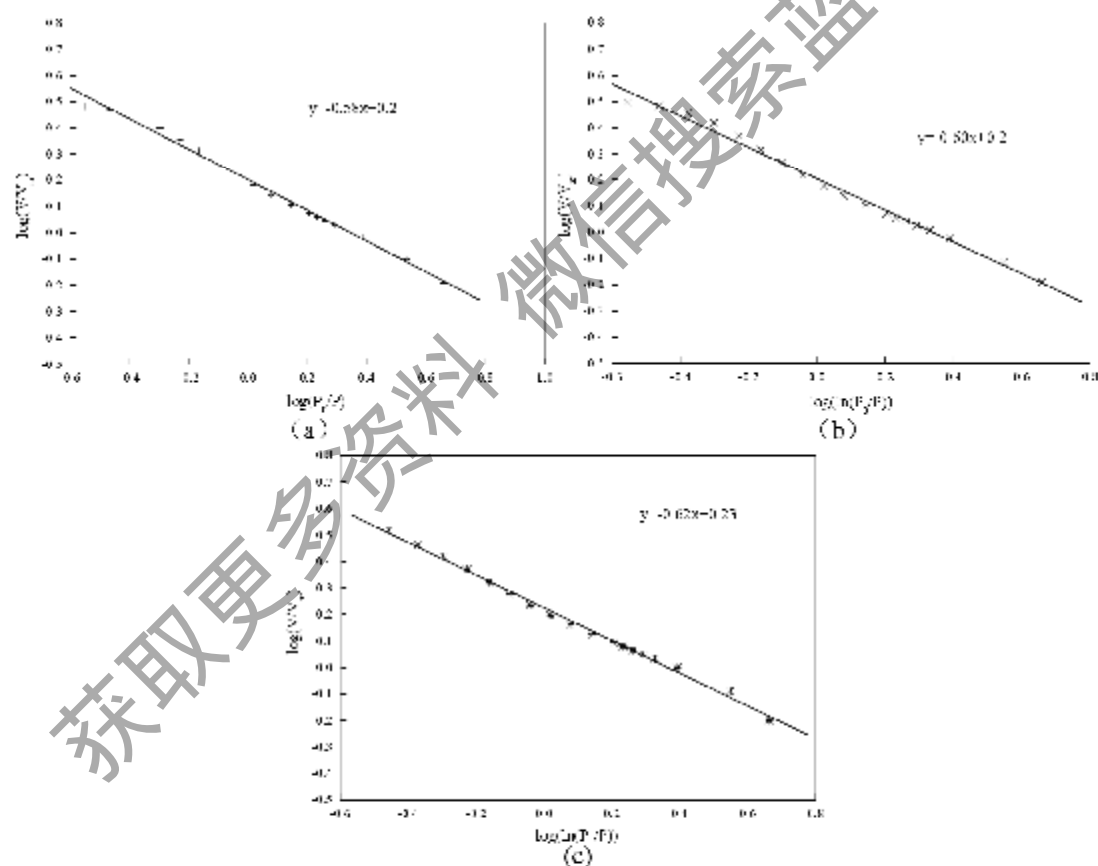


图 3-12 干燥剂分形维数的测量

Fig 3-12 The measure of the fractal dimensions for different desiccants

3.4 复合干燥剂热分析

热重法(Thermogravimetry)简称 TG,是在整个过程控制温度,测量物质的质量(或重量)随着温度变化的一种技术。它是以样品的质量作为温度的函数来记录,广泛地应用于各种材料热稳定性的评价。

本文采用华东理工大学分析测试中心型号为 DMA2980/DSC2910 的动态力学/差热分析联用仪,对硅胶干燥剂和强制液解后的复合干燥剂进行了脱附性能分析,测试结果见图 3-13。计算了硅胶和强制液解后复合干燥剂在各温度区间的脱附量,结果见表 3-4。从表 3-4 可以看出,在低温段 24℃~100℃复合干燥剂脱附量占总脱附量 86.3%,比硅胶脱附量要高 2.1%,在中温段 100℃~200℃复合干燥剂脱附量占总脱附量 12.5%,比硅胶脱附量要高 4.2%,在高温段 200℃~300℃复合干燥剂脱附量占总脱附量 1.2%,比硅胶要低 65%。这说明复合干燥剂和硅胶干燥剂的主要脱附都发生在种低温段,可以采用低温热源做驱动力。和硅胶相比复合干燥剂更具优势。

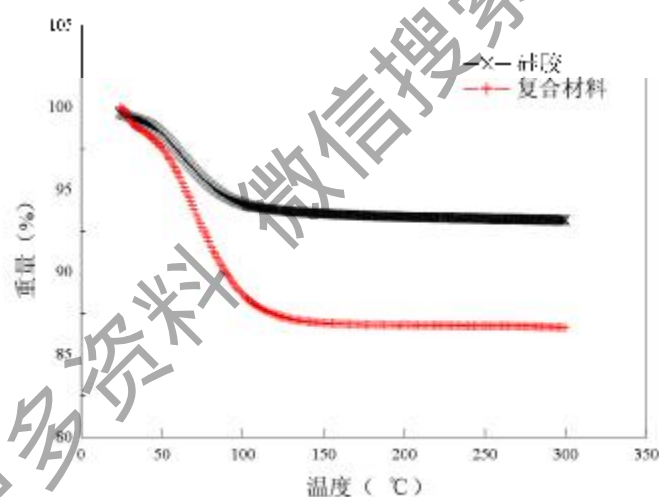


图 3-13 硅胶和复合干燥剂的脱附性能分析

Fig 3-13 Desorption of the silica gel and composite desiccant

表 3-4 干燥剂不同温度区间脱附量对比

干燥剂	温度区间	脱附量(%)	占总脱附量比例(%)
复合干燥剂	24℃~100℃	11.5	86.3
	100℃~200℃	1.67	12.5
	200℃~300℃	0.16	1.2

	24℃~100℃	5.5	81.5
硅胶	100℃~200℃	0.78	12
	200℃~300℃	0.23	3.5

3.5 复合干燥剂强化吸湿模型

3.5.1 几种典型平衡吸附方程的比较

经众多学者努力, 目前已有多种理论模型可成功解释上述各种不同类型的吸附等温线, 表 3-5 列出了典型的吸附方程以及各方程适用的吸附类型。

表3-5 典型吸附方程的比较

	等温吸附方程	参数的物理意义	吸附类型
基于 Langmuir 方法	Langmuir 方程: $\frac{x}{x_2} = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p}$	x_2 为极限饱和吸附量, K_1 为 Langmuir 常数	适用于单层吸附
	Freundlich 方程: $\frac{x}{x_2} = k \times (p/p_0)^n$ BET 方程: $x = \frac{x_2 C p}{p_0 \left[1 - (C-1)(p/p_0) + n(p/p_0)^{n+1} \right]}$	k 为 Freundlich 常数, n 常数 n 为吸附的分子层数	适用于物理吸附以及化学吸附 解释多层吸附
基于 Gibbs 方法	$\ln(p/p_2) = B - C/(V^2)$	B 在一定温度下为常数	许多 II 型的吸附等温线符合这个方程
基于 Polanyi 位势理论	Dubinin Radushkevich 方程: $W = W_0 \exp\left(-k \left(\frac{RT \ln P_0}{\beta}\right)^2\right)$	W_0 为微孔总体积, ϵ 吸附势能, β 亲和系数	假设类似容器的微孔为吸附质填充的吸附空间模型, 可以解释第 III 类吸附等温方程

	Dubinin-Astakhov 方程: $x = x_0 \exp[-D(T \ln \frac{P}{P_0})^n]$	x_0 极限吸附量, D 为常数	
--	---	--------------------	--

3.5.2 硅胶-水的吸附平衡方程

根据图 2-8 所给出的吸附等温线类型, 结合实测的硅胶等温线可知, 硅胶吸附水蒸汽属于物理吸附, 其吸附等温线属于类型 III。可用于描述类型 III 等温线的方程有 Freundlich 方程、BET 方程和 D-A 方程。本小节采用最小二乘法将硅胶-水在 30℃ 时的吸附数据拟合成上述三个等温吸附方程的形式。并用高斯-牛顿法求解曲线拟合中的非线性参数, 拟合结果见图 3-14。

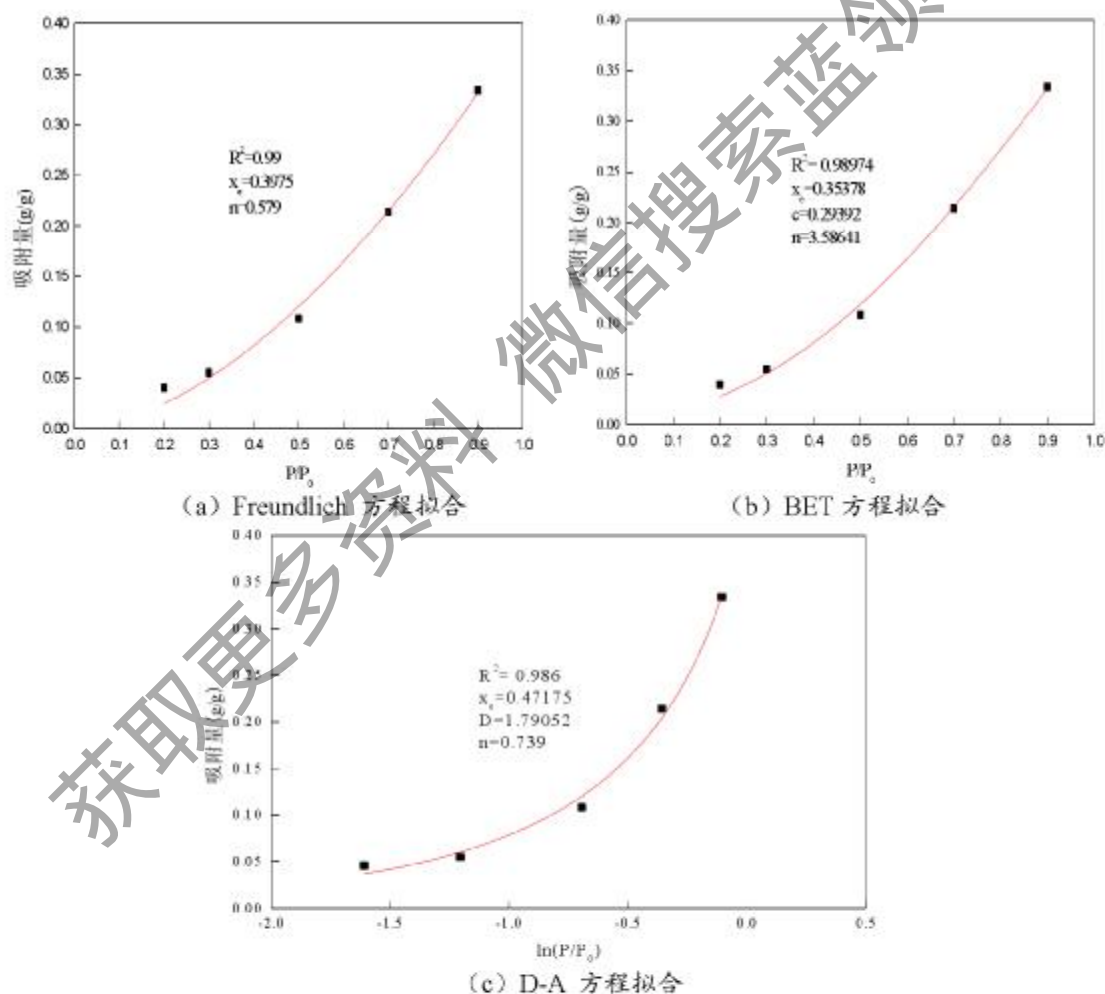


图 3-14 硅胶-水等温吸附方程选择

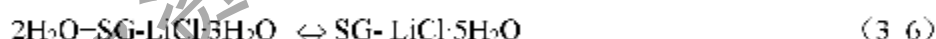
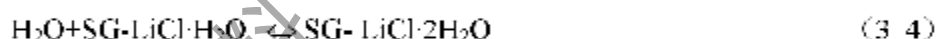
Fig 3-14 Isotherm Comparison of silica gel-water vapor

比较图 3-11 可知，三个方程的相关性均达到 0.98 以上，这说明单纯从数学角度上看，这三个方程都可以用来描述水蒸汽在硅胶表面的吸附作比。但是从等温方程的物理意义出发，其中 Freundlich 的拟合结果并不理想。因为 Freundlich 方程中 n 的取值在 2~10 之间，而根据硅胶-水等温吸附数据拟合出来的 $n=0.579$ 。因此不采用 Freundlich 方程。虽然 BET 方程和 D-A 方程的拟合结果的相关性差不多，但是 BET 方程中的参数物理意义更明显，因此决定采用 BET 方程作为描述硅胶-水物理吸附作用的等温吸附方程。

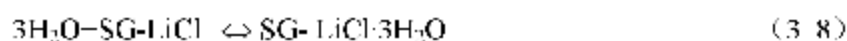
3.5.3 复合干燥剂-水吸附模型

与硅胶相比，复合干燥剂吸附水蒸气的吸附特性发生了改变。硅胶-水属于物理吸附，主要作用力是范德华力。而碱金属盐负载在硅胶载体上的负载型络合吸附剂具有两种活性中心：一类是载体本身所具有的物理吸附活性中心；另一类是引入碱金属盐络合剂后产生的络合吸附活性中心。水蒸汽与碱金属盐之间发生的是络合反应。文献 [94] 认为当化学键哪怕是弱的络合形成后，分子轨道内的电子分布随之改变，从而导致范德华力从根本上被削弱，这样可以把物理吸附和化学吸附分开，因此水蒸汽在有碱金属盐存在的硅胶载体表面发生化学吸附，而在不含金属离子的载体表面发生的是物理吸附。在建立复合干燥剂-水等温吸附模型的时候应该综合考虑化学吸附和物理吸附这两部分的作用。

水蒸汽在复合干燥剂上的络合吸附实质上是 H_2O 与 $LiCl$ 之间的络合反应。一个 $LiCl$ 分子能够络合 5 个水分子。 H_2O 与 $LiCl$ 之间的络合反应方程如下^[78]：



其中式 (3-22)、(3-23)、(3-24) 也可以表示为：



络合反应的平衡常数分别为：

$$k_1 = \frac{C_{SG-LiCl \cdot H_2O}}{(p_{H_2O}/p_0) C_{SG-LiCl}} \quad (3-10)$$

$$k_2 = \frac{C_{SG-LiCl \cdot 2H_2O}}{(p_{H_2O}/p_0)^2 C_{SG-LiCl}} \quad (3-11)$$

$$k_3 = \frac{C_{SG-LiCl3H_2O}}{(p_{H_2O}/p_0)^3 C_{SG-LiCl}} \quad (3-12)$$

$$k_4 = \frac{C_{SG-LiCl5H_2O}}{(p_{H_2O}/p_0)^5 C_{SG-LiCl}} \quad (3-13)$$

复合干燥剂中 LiCl 的总浓度 C_{LiCl} 为:

$$C_{LiCl} = C_{SG-LiCl} + C_{SG-LiClH_2O} + C_{SG-LiCl2H_2O} + C_{SG-LiCl3H_2O} + C_{SG-LiCl5H_2O} \quad (3-14)$$

由式 (3-10) (3-11) (3-12) (3-13) (3-14) 联立, 求得由于络合反应引起的 H_2O 的吸附量为:

$$\begin{aligned} x_{H_2O} &= C_{SG-LiClH_2O} + 2C_{SG-LiCl2H_2O} + 3C_{SG-LiCl3H_2O} + 5C_{SG-LiCl5H_2O} \\ &= k_1 \frac{p_{H_2O}}{p_0} C_{SG-LiCl} - 2k_2 \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right)^2 C_{SG-LiCl} + 3k_3 \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right)^3 C_{SG-LiCl} + 5k_4 \left(\frac{p_{H_2O}}{p_0}\right)^5 C_{SG-LiCl} \\ &= \frac{C_{LiCl} [k_1 (p_{H_2O}/p_0) + 2k_2 (p_{H_2O}/p_0)^2 - 3k_3 (p_{H_2O}/p_0)^3 + 5k_4 (p_{H_2O}/p_0)^5]}{1 + k_1 (p_{H_2O}/p_0) + k_2 (p_{H_2O}/p_0)^2 + k_3 (p_{H_2O}/p_0)^3 + k_4 (p_{H_2O}/p_0)^5} \quad (3-15) \end{aligned}$$

其中络合反应常数 k_1 、 k_2 和 k_3 是一个温度的常数可以通过热力学关系式来表示, 这里将通过复合干燥剂—水吸附数据通过 Levenberg-Marquardt 算法求出来。

H_2O 在复合干燥剂表面的物理吸附用 BET 方程来表示, 这样, H_2O 在复合吸附剂上的复合干燥剂上的总的吸附量可以表示成为:

$$\begin{aligned} x &= \frac{C_{LiCl} [k_1 (p_{H_2O}/p_0) + 2k_2 (p_{H_2O}/p_0)^2 - 3k_3 (p_{H_2O}/p_0)^3 + 5k_4 (p_{H_2O}/p_0)^5]}{1 + k_1 (p_{H_2O}/p_0) + k_2 (p_{H_2O}/p_0)^2 + k_3 (p_{H_2O}/p_0)^3 + k_4 (p_{H_2O}/p_0)^5} \\ &\quad - \frac{x_e C \frac{p_{H_2O}}{p_0}}{p_0} \left| \frac{1 - (n-1)(p_{H_2O}/p_0)^n - n(p_{H_2O}/p_0)^{n-1}}{1 + (C-1)(p_{H_2O}/p_0) + C(p_{H_2O}/p_0)^{n-1}} \right| \quad (3-16) \end{aligned}$$

采用上式对复合干燥剂—水的吸附数据进行拟合, 结果见图 3-15。回归曲线的相关系数较好, 而且实验点在拟合曲线的两侧分布的也较随机。这些都说明本节建立的复合干燥剂的吸附模型是合理的。

比较复合干燥剂和硅胶干燥剂的物理吸附参数部分, 也即 BET 方程中 x_e 、 n 发现, 复合干燥剂的极限物理吸附量 $x_e=0.28$ 小于硅胶干燥剂 ($x_e=0.35$), 这主要是由于干燥剂的吸附活性中心发生了变化。从前面的孔结构分析可知, 一方面氯化锂的引入使得硅胶的比表面积和孔容减小了, 减少了载体本身的物理吸附活性中心, 水蒸汽在干燥

剂上的物理吸附降低；另一方面，LiCl 提供了化学络合吸附活性中心，增加了水蒸汽在干燥剂上的化学吸附。此外，复合干燥剂的 n 值为 2.77 比上小节拟合得到的硅胶干燥剂的 $n=3.586$ 更接近 1，这表明由于 LiCl 占据了硅胶载体的一部分表面，使得物理吸附活性中心更趋向于均匀。

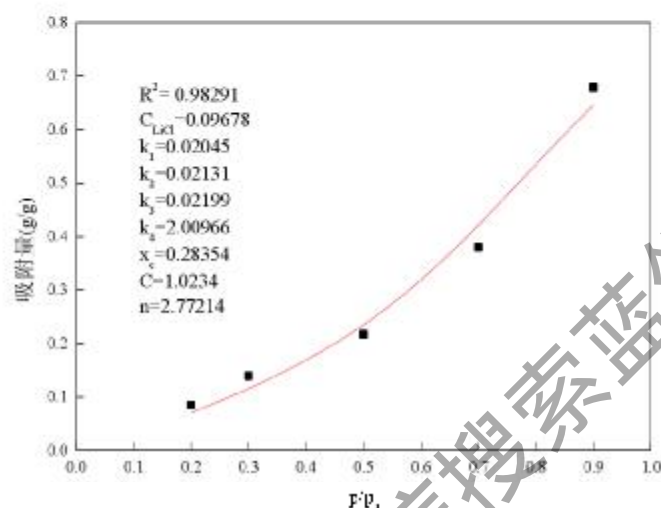


图3-15 复合干燥剂吸附模型的拟合结果

Fig 3-15 adsorption model regression for 30°C adsorption isotherm of composite desiccant

此外，利用上述模型拟合复合干燥剂，其中 C_{LiCl} 代表 LiCl 在复合干燥剂中的质量百分比。参数拟合结果中 $C_{LiCl}=9.7\%$ 与第二章复合干燥剂制备结果中强制液解后所得的氯化锂的含量 9.4% 相比，误差为 3%。这进一步说明本章提出的吸附模型具有明确的、适合复合干燥剂的物理意义。按照上面解释的复合干燥剂的吸附机理，利用复合干燥剂的吸附模型可以预测，增加 LiCl 的负载量，复合干燥剂的总的吸附量将增加，其中化学吸附量将增加；由于大量 LiCl 分布占据了物理吸附的活性中心，物理吸附量将会减少，表现在物理极限吸附量 x_c 和吸附层数 n 值将会减少。但是，如果氯化锂的负载量增加到一定程度，络合的水分超过了硅胶载体所能容纳的量，将会发生液解现象。结合复合干燥剂应用的实际情况，权衡利弊选择氯化锂的负载量在 10% 左右，那么复合吸附剂和水蒸汽的吸附将不会发生液解现象。

3.6 本章小结

本章在借助多种实验方法分析复合干燥剂的微观结构和吸附特性的基础上，进一步探讨复合干燥剂的强化吸湿机理。主要内容研究内容如下：

1. 采用电镜扫描-X-射线能谱仪 (SEM-EDAX)、 N_2 吸附法和热分析法对硅胶干燥剂、复合干燥剂的成分和表面孔结构以及吸附性能进行了分析。能谱分析的测试结果进一步验证了复合干燥剂的最佳配比。孔结构的测试表明随着氯化锂含量的增加，

复合干燥剂的比表面积和孔容降低，而平均孔径增加。对硅胶和强制液解后的复合干燥剂进行热 (Thermogravimetry) 分析，结果表明复合干燥剂更适用于采用低品位热能的干燥剂除湿空调系统。

2. 提出了水蒸汽在复合干燥剂上的平衡吸附模型，对复合干燥剂 水吸附试验数据进行了拟合，得到了令人满意的结果。从该方程出发，解释水蒸汽在硅胶干燥剂、复合干燥剂上吸附特性的不同。在通常吸附剂（如硅胶）的吸附中，比表面积越大越有利于吸附。而在复合吸附剂中，物理吸附和化学吸附不是简单叠加，而且其中化学吸附占主导作用，硅胶的物理吸附起次要作用。

获取更多资料 微信搜索 蓝领星球

第四章 复合干燥剂转轮除湿器实验研究

4.1 概述

除湿转轮是转轮除湿器的核心部件，除湿转轮的传热和传质过程是相互耦合、相互影响的。除湿转轮性能受到很多因素的影响，包括转轮的物性参数（如干燥剂定压比热、基材料定压比热）、结构参数（如干燥剂质量、基材料质量、转轮厚度、通道半高度、通道半宽度、再生角度）和运行参数（如再生温度、再生风速、处理风速、转速）。而且绝大多数情况下，除湿转轮的运行工况是变化的，而数值模拟和仿真方法却很难处理这种边界条件随时间无规律变化的问题。因此为了更准确地评估和预测转轮的除湿性能，对除湿转轮进行变工况的实验研究就显得尤为重要。本文详细研究了各个参数对蜂窝纸基和陶瓷基除湿转轮动态及稳态除湿性能的影响。

4.2 蜂窝纸基转轮除湿特性实验

4.2.1 实验装置

实验装置及传感器布置如图 4-1。实验装置主要包括：温湿度调节箱、除湿转轮、再生加热器、风机、风门以及过滤装置。温湿度调节箱包括一个 8 KW 电加热器和一个 7.5KW 的电热式加湿器。处理空气经过空气过滤器后进入温湿度调节箱，加温加湿到所需的实验工况，然后进入转轮除湿箱进行除湿。再生空气经过再生加热器加热到所需的再生温度然后对转轮进行再生。再生电加热器的功率是 7.8KW，再生温度的调节范围是 60~120℃。处理空气的加热加湿和再生空气的加热分别可由各自的控制柜进行设定和控制。处理空气出口处的风门可以调节风量，处理风的风速在 1~3 m/s 之间可调。为了避免空气中的灰尘降低干燥转轮的性能，在处理空气、再生空气进口处安装了过滤装置。详细的设计和运行参数见表 4-1。

为了分析转轮的除湿性能，分别在转轮的处理空气和再生空气进出口布置一个温湿度传感器来测试转轮进出口温湿度，这些温湿度传感器所获取的电流信号在通过 Keithley 数据采集器转换后，都存入计算机以供分析时使用。实验中用到的温湿度传感器型号为 TIT-N2G3A，其温度的测量范围为：-10~60℃，精度为：±0.5℃；其湿度的测量范围为：10~100%RH（无凝露时），精度为：±2%RH。空气的流速采用热球风速仪来测量，精度 12%。实验中用到的两种转轮委托工厂加工制造，如图 4-2，尺寸均为直径 $\phi=40\text{cm}$ ，厚度 $\delta=20\text{cm}$ 。

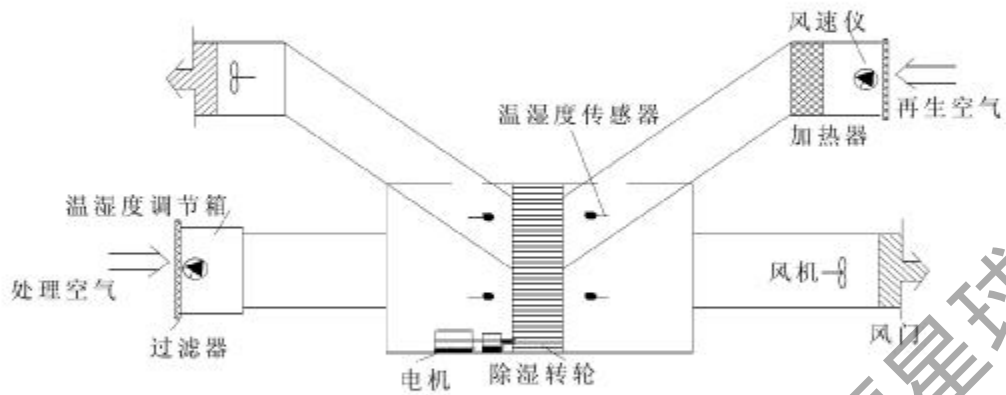


图 4-1 实验装置示意图

Fig. 4-1 Schematic of experiment setup



图 4-2 两个实验除湿转轮

Fig 4-2 Two experimental desiccant wheels

表 4-1 试验转轮结构参数和运行参数范围

参数	范围
转轮半径	200mm
转轮厚度	200mm
转轮转速	7r/hr
处理空气体积流量	600~1000m ³ /h
再生空气体积流量	250m ³ /h
再生温度	60~120 ℃
处理空气温度	23~35 ℃
处理空气湿度	10.6~21.8g/kg

4.2.2 性能评价指标

目前用于转轮除湿性能的评价指标主要有以下几种^[23,33,51]。

1. 除湿性能系数 $DCOP$ (Dehumidification Coefficient of Performance)^[23]

$DCOP$ 的定义式为:

$$DCOP = \frac{\dot{m}_p L (Y_{p1} - Y_{p2})}{\dot{m}_r (h_{r1} - h_{r2})} \quad (4-1)$$

式中, \dot{m}_p 、 \dot{m}_r 分别为处理空气和再生空气的流量, kg/s ; L 为水蒸汽的蒸发潜热, J/kg , 2256685J/Kg ; Y_{p1} 、 Y_{p2} 分别为处理空气进出口含湿量, kg/kg ; h_{r1} 、 h_{r2} 分别为再生空气(进出口)比焓, J/kg 。

除湿性能系数 $DCOP$ 对转轮的整体除湿性能和能量利用率进行了综合评价, 反应了收益和消耗之比。 $DCOP$ 越高, 说明转轮的能量利用率越高, 转轮的性能越好。

1. 除湿量 D

$$D = Y_{p1} - Y_{p2} \quad (4-2)$$

除湿量 D 直观地体现了处理空气经过转轮后绝对含湿量的变化, 利用 D 对转轮除湿性能进行评价时, 应以处理空气进口绝对含湿量 Y_{p1} 相同为基准, 否则没有多大的意义。在 Y_{p1} 相等的条件下, D 越大说明转轮的除湿能力越大。

2. 除湿率 ε_d

$$\varepsilon_d = \frac{Y_{p1} - Y_{p2}}{Y_{p1}} \quad (4-3)$$

除湿率 ε_d 反应了处理空气经过转轮后绝对含湿量的变化率, 一般而言, ε_d 越高说明转轮的除湿性能越好。

4. 单位时间除湿量 DP (Dehumidification Power for desiccant), kg/s

$$DP = \dot{m}_p (Y_{p1} - Y_{p2}) \quad (4-4)$$

单位时间除湿量 DP 反应了转轮单位时间内能从处理空气中除去的总的水量, 是评价转轮除湿性能的一个最常用和重要的指标, DP 越高说明转轮的除湿性能越好。

5. 单位质量除湿剂单位时间的除湿量 SDP (*Specific Dehumidification Power for unit mass of desiccant*), $kg/kg\cdot s$

$$SDP = \frac{\dot{m}_e (Y_{r1} - Y_{r2})}{m_d} \quad (4-5)$$

m_d 为转轮中除湿剂质量, kg 。

单位除湿剂单位时间的除湿量 SDP 反应了转轮除湿材料的除湿能力, 同时也反应了转轮的除湿性能。 SDP 越高说明除湿材料的除湿能力越强, 同时也说明用该材料制成的转轮的除湿能力越强。

4.2.3 运行参数对动态除湿性能的影响

目前关于各参数对转轮除湿性能影响的研究有很多, 但基本上以模拟为主。对于除湿转轮的实验研究较少, 尤其是对除湿转轮从非稳态向稳态过渡运行特性方面的研究, 国内外文献鲜有报道。对于连续运行的通风式干燥除湿空调系统来说, 转轮的非稳态过渡时间的长短对于系统的技术性和经济性的影响都不是很明显的。但是鉴于现在能源日趋紧张的趋势, 节能型的间歇式系统将会有广阔的前景。在间歇式系统中转轮非稳态过渡时间对整个系统正常运行将会有显著影响, 如未不确定转轮非稳态过渡时间, 间歇式运行的通风系统将会有大量的潮湿空气进入空调区域。另外, 对于混合除湿空调来说, 间歇式运行的系统是否匹配很大程度上取决于转轮的非稳态过渡时间, 压缩式制冷空调达到稳定一般需要很久的时间, 而相关文献报道的干燥除湿机达到稳定需要的时间从 12 分钟到 60 分钟不等。如果系统采用温度控制, 也许压缩式制冷已经达到了热负荷要求, 而湿负荷却不能够满足, 造成大量湿空气进入室内, 影响室内人员的舒适度、破坏室内的材料。以上的分析都说明了解转轮的非稳态过渡时间, 以及各运行参数对非稳态过渡时间的影响是非常重要的。因此, 本节将对此展开详细研究。

表 4-2 基本实验工况

处理空气进口			再生空气进口	
温度 ($^{\circ}C$)	含湿量 (g/kg)	风量 (m^3/hr)	温度 ($^{\circ}C$)	风量 (m^3/hr)
30	16	750	100	283

实验系统中转轮的设定转速为 $7r/hr$, 即转轮的旋转周期为 8.5 分钟。电脑数据采集系统每 32 秒采集一次实验数据。故每采集 16 次实验数据取一次平均值为转轮旋转一周的测试值。

值得指出的一点, 由于瓦楞纸转轮是委托工厂加工制作的, 并没有关于转轮干燥剂的制作工艺和配比的详细数据, 所以我们选择了不涉及转轮干燥剂质量的性能指标

(D 和 $DCOP$) 来比较瓦楞纸转轮。下一节对于我们自主加工制作的陶瓷基转轮,除了上述性能指标之外,为了详细了解转轮的性能,还选择了与干燥剂质量有关的 SDP 作为性能指标对陶瓷基转轮的性能进行详细的研究。

图 4-3 利用除湿量 D 和除湿性能系数 $DCOP$ 作为指标,比较了复合干燥剂转轮和硅胶转轮的动态除湿性能。从图 4-3 可以发现,复合干燥剂转轮除湿量达到稳定的所需要的时间要比硅胶转轮长。硅胶转轮需要运行 6 个周期为 51 分钟,除湿量达到稳定。而复合干燥剂转轮则需要大约一个小时的时间才能达到稳定。后者比前者大约需要的时间长了 14%。

在从非稳态向稳态过渡的整个过程中,复合干燥剂转轮的 D 和 $DCOP$ 值始终高于硅胶转轮,且随着向稳态靠近,两者之间的差值逐渐增大。如图 4-3(a)所示,就 D 而言,刚开始复合干燥剂转轮比硅胶转轮多 0.001kg/kg ,稳态时则多了 0.0016kg/kg 左右。对于 $DCOP$,如图 4-3(b)所示,刚开始时复合干燥剂转轮比硅胶转轮多了 0.19,高出了 41%,稳态时多了 0.40,高出了 34%。无论是 D 还是 $DCOP$,在刚开始时各曲线的斜率较大,然后逐渐变小至平稳状态。主要是由于刚开始时,转轮干燥剂初始温湿度分布对动态过程影响很大,再生温度的能量绝大部分都用于消除初始温湿度的影响,故 D 和 $DCOP$ 均较小。随着运行时间的增长,转轮干燥剂初始温湿度分布影响越来越小,再生空气的能量逐渐用于干燥剂正常再生过程,因此 D 和 $DCOP$ 逐渐增大,直至达到稳定状态,转轮的除湿性能完全由再生空气和处理空气的进口状态决定,不再受初始温湿度分布影响。

通过比较图 4-3,可以知道,用于评价转轮除湿性能的两项指标 (D 和 $DCOP$) 在转轮除湿过程中的变化趋势是一致的,说明除湿量 D 和 $DCOP$ 都能非常好的对转轮的动态除湿性能进行评价,两者是一致的。

以复合干燥剂转轮为例,通过改变表 4-2 中一个运行参数,保持其它参数不变,以除湿量为衡量指标,分别研究了再生温度、处理空气风量(速度)、处理空气进口温度和湿度对干燥剂转轮非稳态过渡过程的影响。

如图 4-4 所示为再生温度变化对干燥剂转轮除湿性能的影响。实验工况为改变表 3 中再生温度为 60°C 、 80°C 、 100°C 、 120°C ,保持其它参数不变,可以看出,随着再生温度增高,除湿转轮从非稳态向稳态过渡的时间就缩短。这主要是由于再生温度越高,干燥剂和空气之间的传热、传质系数越大,而且干燥剂的有效扩散系数也增大了,所以非稳态向稳态过渡时间就缩短了。在实验中,再生温度为 60°C 、 80°C 、 100°C 、 120°C 对应的转数分别为 63.75 分钟、59.5 分钟、51 分钟、42.5 分钟左右,相邻两种工况之间增加的幅度分别为 7%、14%、17%。比较实验结果可以知道,再生温度越低,则再生温度的波动对转轮非稳态过渡时间的影响越大,这也说明了当再生温度高到一定程度时,再生过程已经很完全了,对非稳态过渡时间的影响已经很小了。

图 4-5 表示了转轮非稳态过渡时间与处理空气风量的对应关系,实验发现,处理空气风量越大,对应转轮由非稳态向稳态过渡的时间越短。处理空气风量为 $600\text{m}^3/\text{hr}$ 、 $750\text{m}^3/\text{hr}$ 、 $900\text{m}^3/\text{hr}$ 时,转轮非稳态过渡时间分别约为 59.5 分钟,51 分钟,38.25 分

钟。提高处理空气风量，在转轮有效面积保持不变的前提下，也即意味风速提高了，进而除湿转轮的传热、传质系数也会增加，所以能更快地从非稳态过渡到稳态。

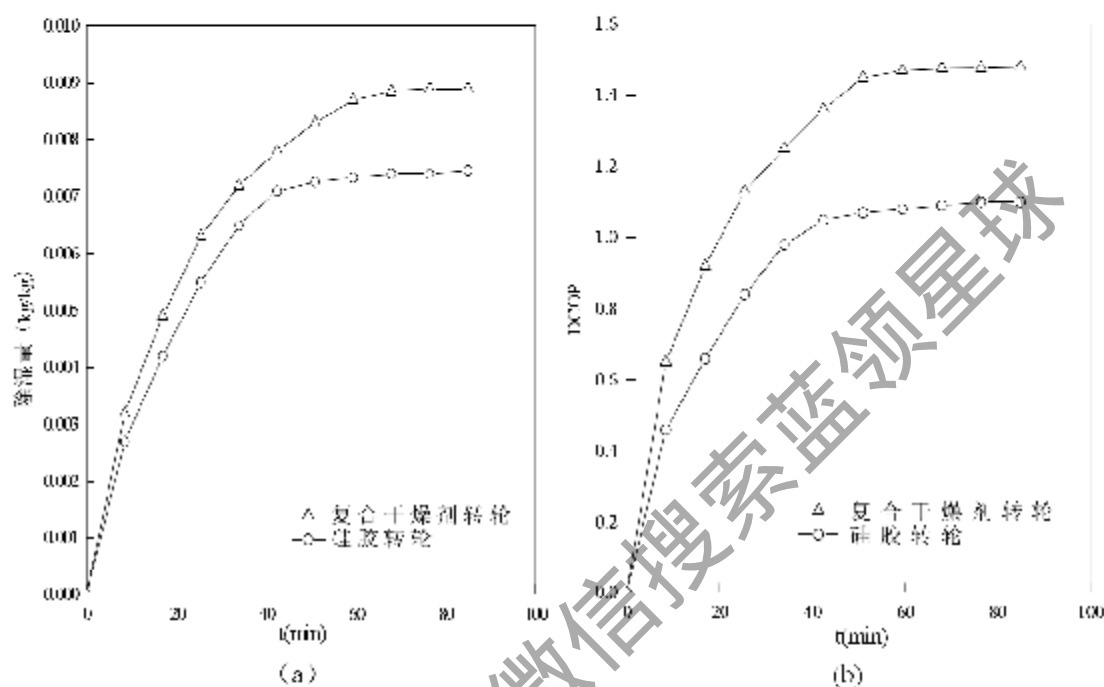


图 4-3 两个实验转轮除湿动态特性比较

Fig 4-3 Comparison of two experimental desiccant wheels on dynamic dehumidification property

图 4-6、图 4-7 表示了处理空气进口温湿度变化对转轮非稳态过渡时间的影响。从图 4-6 可以看出，在三种不同的处理空气进口温度下（26℃、30℃、35℃），转轮非稳态过渡时间基本上是一致的。说明处理空气进口温度对过渡时间的影响并不显著。相比之下，进口空气温度越高，非稳态过渡时间越小。这主要是由于进口温度提高了，和再生温度之间的温差缩短了，干燥剂经过再生区域时能够更快地被活化，因此除湿量也能尽快地从非稳态过渡到稳态。

从图 4-7 可以看出，转轮非稳态过渡时间随处理空气进口含湿量的增加而稍微有所增加，但增加量不是很大。含湿量为 12.6、16 和 21.6g/kg 时，转轮非稳态过渡时间分别对应为 51 分钟、55.25 分钟和 59.5 分钟，相对湿度每增加 20%，非稳态过渡时间增加 8% 左右。这主要是因为随着含湿量的增加，空气中水分子的碰撞频率增加了，这将会减慢水分子在孔中的传递。除此之外，湿空气的比热也增加了，降低了传热、传质系数。

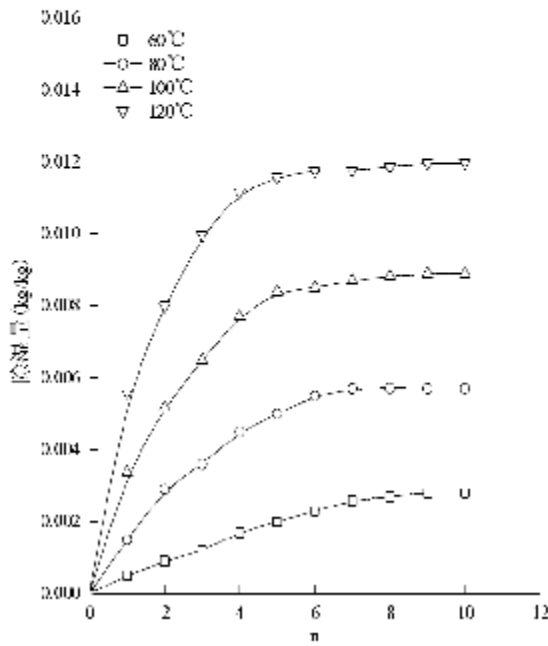


图 4-4 再生温度对动态特性影响

Fig 4-4 Impact of regenerate temperature on transient time

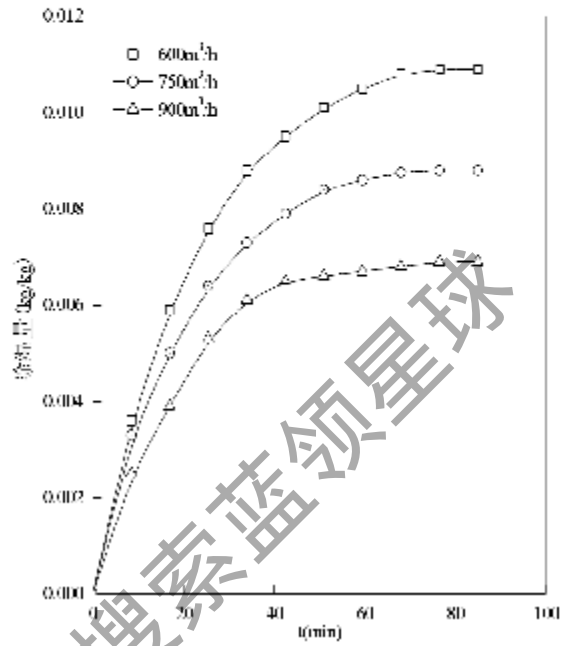


图 4-5 风量对动态特性影响

Fig 4-5 Impact of flow rate on transient time

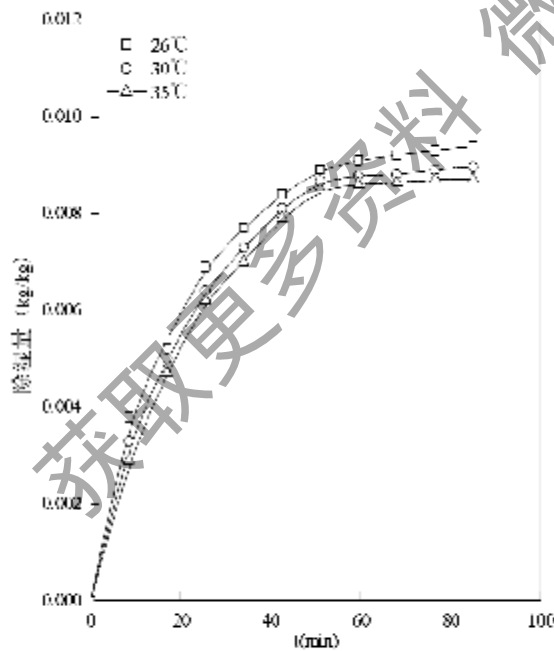


图 4-6 处理空气温度对动态特性影响

Fig 4-6 Impact of temperature on transient time

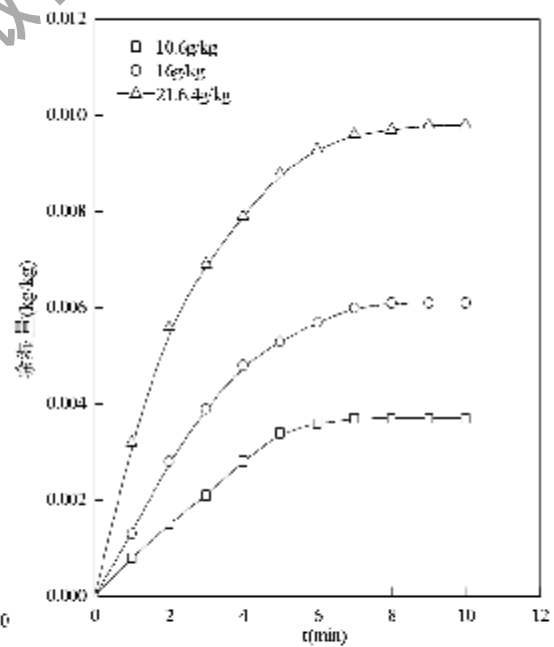


图 4-7 处理空气含湿量对动态特性影响

Fig 4-7 Impact of humidity ratio on transient time

4.2.4 运行参数对稳态除湿性能的影响

上一节研究了运行参数（再生温度、处理空气风量、处理空气温度和湿度对除湿转轮动态除湿性能的影响。本节将研究运行参数对除湿转轮的稳态除湿性能的影响，并且比较了复合转轮和硅胶转轮的稳态除湿性能。

图 4-8 在焓湿图上表示出了两个干燥剂转轮的过程线，虚线（过程线 p_i-p_o 及 r_i-r_o ）代表除湿转轮理想运行过程，也即等焓过程。Akio Kodama 在文献[95]中曾指出转轮在理想运行过程时具有最优的除湿性能，转轮运行的实际过程均不可能超过图 4-8 中虚线所包围的区域。图 4-8 中状态点 p_o^s, r_o^s 代表实验中经过复合干燥剂转轮处理过空气的出口状态。同样，状态点 p_o^c, r_o^c 代表实验中经过硅胶转轮处理过空气的出口状态。其中字母 p, r 分别表示经过转轮的处理空气和再生空气。从图 4-8 中可以看出和过程线 $p_i-p_o^s, r_i-r_o^s$ 相比，过程线 $p_i-p_o^c, r_i-r_o^c$ 更靠近理想的过程线 p_i-p_o 和 r_i-r_o 。而且复合干燥剂转轮的除湿量比硅胶转轮高出大约 30%。这也就意味着，复合干燥剂转轮的除湿过程和再生过程和硅胶转轮相比效率更高。说明新型复合干燥剂在提高转轮除湿性能这方面是值得研究的。

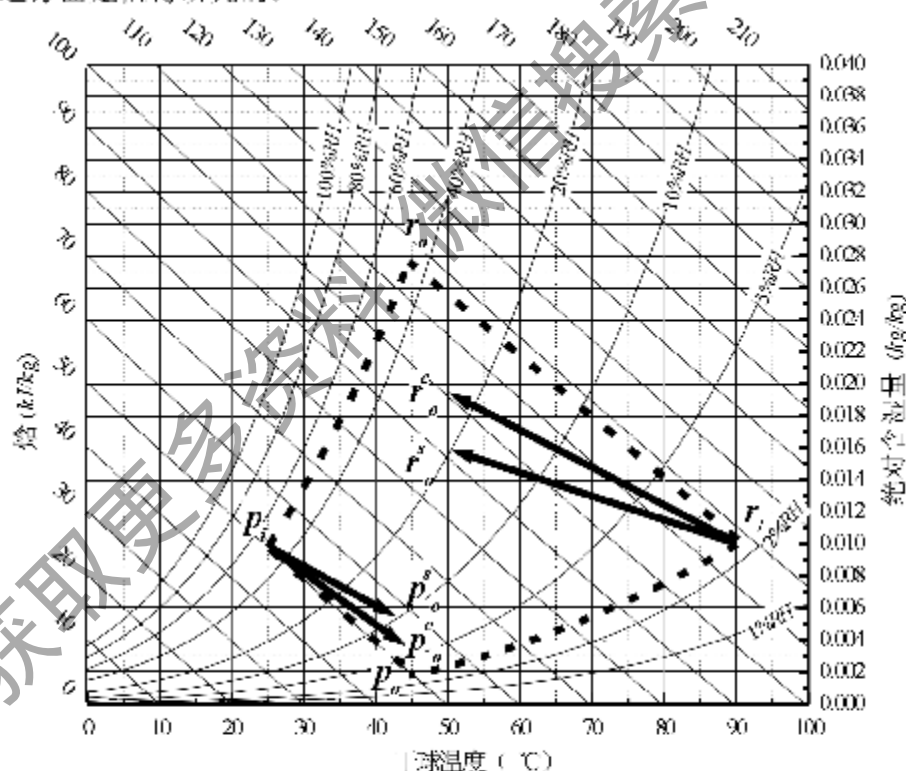


图 4-8 实验转轮除湿、再生过程在焓湿图上的表示
Fig 4-8 Psychrometric process of experimental desiccant wheel

图 4-9 表示了两个实验转轮的除湿量和 DCOP 随再生温度的变化。将实验结果通过线性拟合，得到关于再生温度的回归方程，如图 4-9 (a)。比较两个转轮的实验结果发现复合转轮的除湿量比硅胶转轮平均高出 40% 左右，而 DCOP 要高出 38% 左右。随着再生温度升高两个实验转轮的除湿量也增加，然而对于两个实验转轮来说 DCOP 存在一个最大值，之后随着再生温度升高，DCOP 却下降。这主要是因为再生温度越高，除湿量越高，但是当再生温度高到一定程度，处理空气需要很长时间去冷却和活化干燥剂，这样除湿量增加的就不太明显。因此，虽然再生温度越高，除湿量就越大，但是从能量利用率的角度出发，却存在最优的再生温度故从能量利用角度来考虑，应该尽量使再生温度处于最优温度段。从图 4-9 (b) 可以看出硅胶转轮对应最大 DCOP 的最优再生温度是 100℃，而复合干燥剂转轮对应的最优再生温度是 80℃。这说明复合干燥剂转轮更适合应用于低温热源（例如，太阳能、地热、和工业废热）的干燥空调系统中。

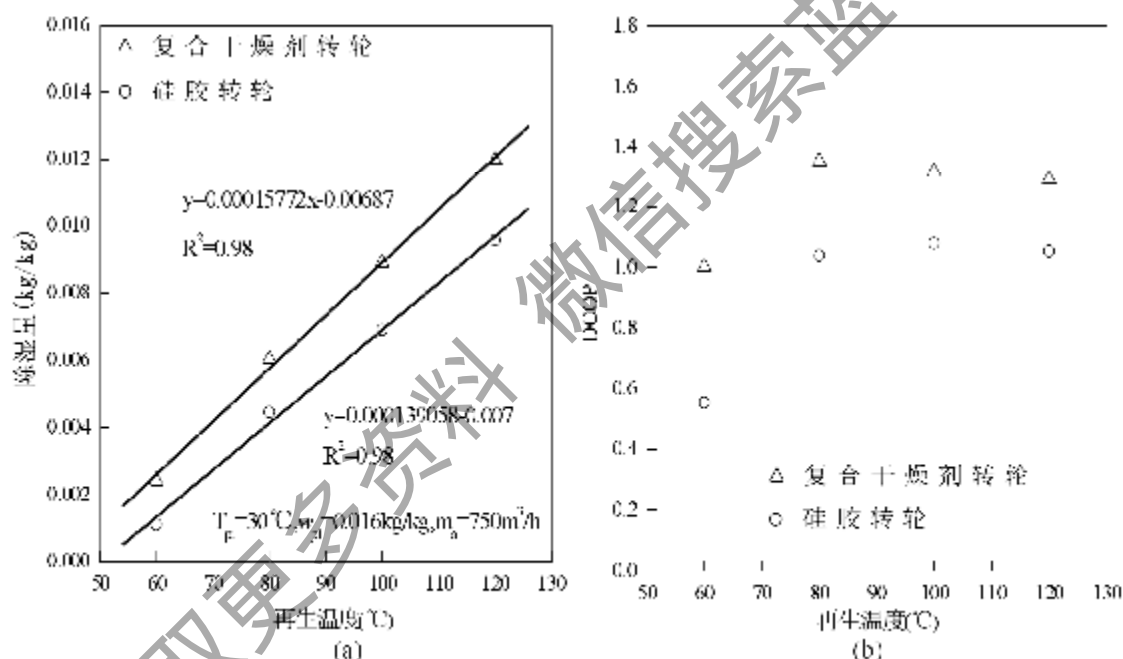


图 4-9 再生温度对两种干燥剂转轮除湿性能的影响

Fig 4-9 Impact of regenerate temperature on moisture removal and DCOP

除湿量和 DCOP 随处理风量的变化见图 4-10。从图中可以看出，当流量从 $600 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时，除湿量大约下降了 50%。这主要是因为当处理风量增大，也即处理风速变大时，处理空气在干燥通道中停留的时间将会缩短，所以除湿量就下降了。但是总除湿量即 $m_p \times D$ 会随着流量增加到 $750 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ，存在一个最大值。由于实验中再生空气流量保持一定，所以按照 DCOP 的定义，以及上面的分析，那么当流量为 $750 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 时 DCOP 存在最优值。对硅胶转轮和复合转轮来说，上面的分析结论都适用。此外，对于实验中的两转轮来说，处理风量和再生风量比为 3:1 时，

除湿性能最优。

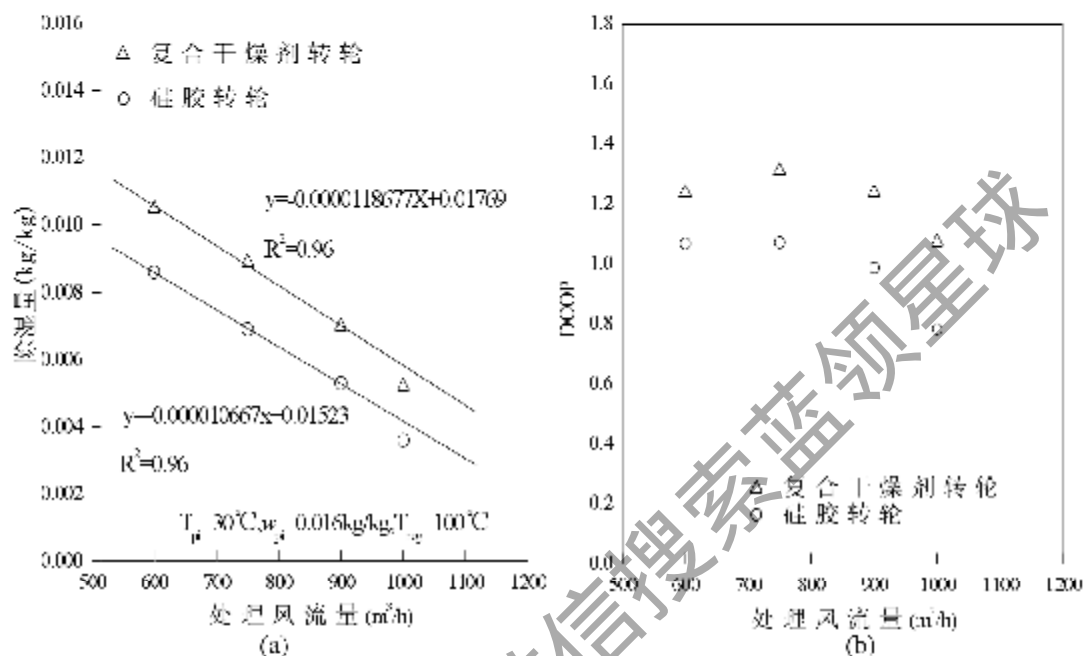


图 4-10 处理空气流量对两种干燥剂转轮除湿性能的影响
Fig4-10 Impact of process air flow rate on moisture removal and DCOP

图 4-11 显示了处理空气进口温度对除湿量和 DCOP 的影响。从图中可以看出，两个实验转轮的除湿量都会随着处理空气进口温度的升高而降低，但是和其他因素对转轮除湿量的影响相比，变化幅度较小。图 4-11(a)中，当处理空气进口温度从 23℃ 升高到 35℃ 时，复合干燥剂转轮的除湿量下降了 9.3%，而硅胶转轮的除湿量降低了 12%。同样的工况变化，复合干燥剂转轮的 DCOP 下降了 13.2%，硅胶转轮的 DCOP 下降了 15%。这主要是因为较低的入口温度能够充分冷却干燥材料，进而提高它的吸附能力。

图 4-12 表示处理空气进口相对湿度对转轮除湿量和 DCOP 的影响。在测试工况范围之内，对两个转轮都存在相似的趋势，随着处理空气进口相对湿度的增加，转轮的除湿量和 DCOP 值均明显提高。导致这种现象的原因主要是因为空气中相对湿度越高，空气中水蒸汽和干燥剂中的水之间的传递势差越大，这样就会提供更大的除湿能力。比较两个转轮的除湿性能，发现复合干燥剂转轮的除湿量和 DCOP 均高于硅胶转轮。而且，当相对湿度为 40%，复合干燥剂转轮的除湿量要高出硅胶转轮 78%，但是随着相对湿度的增加，复合转轮的除湿优势减弱。这主要是由于两种转轮吸附机制的不同造成的。当相对湿度较低的时候，和硅胶转轮的单层物理吸附相比，复合转轮中化学吸附要占优势，但是随着相对湿度的提高，硅胶转轮会发生多层物理吸附、毛细现象，所以复合除湿转轮的优势也逐渐变的不明显。

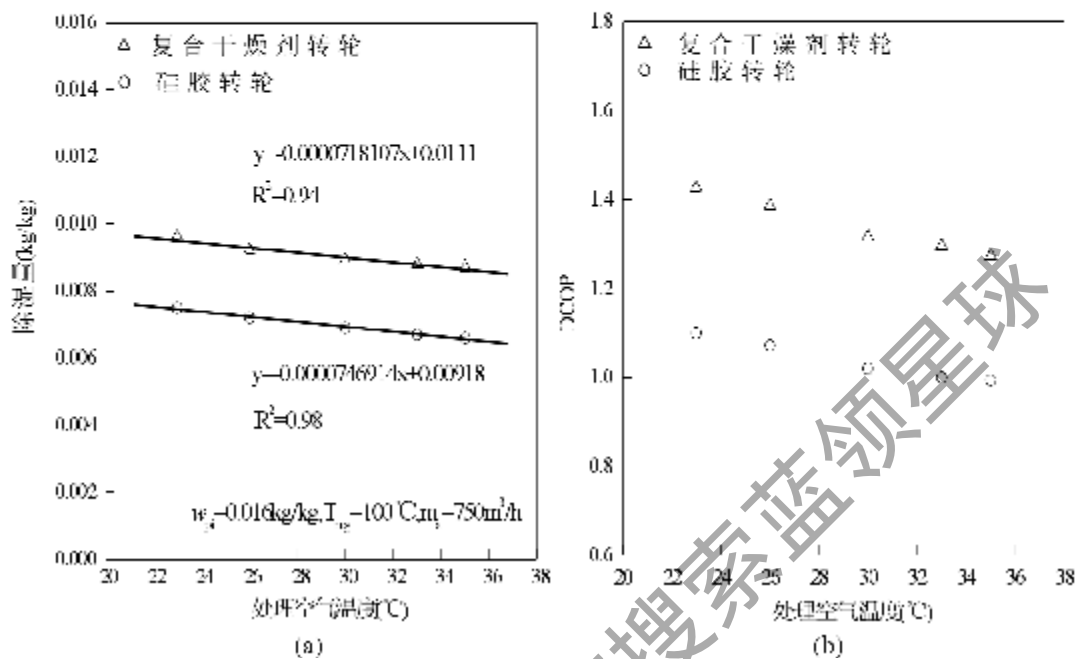


图 4-11 处理空气温度对两种干燥剂转轮除湿性能的影响

Fig 4-11 Impact of process air temperature on moisture removal and DCOP

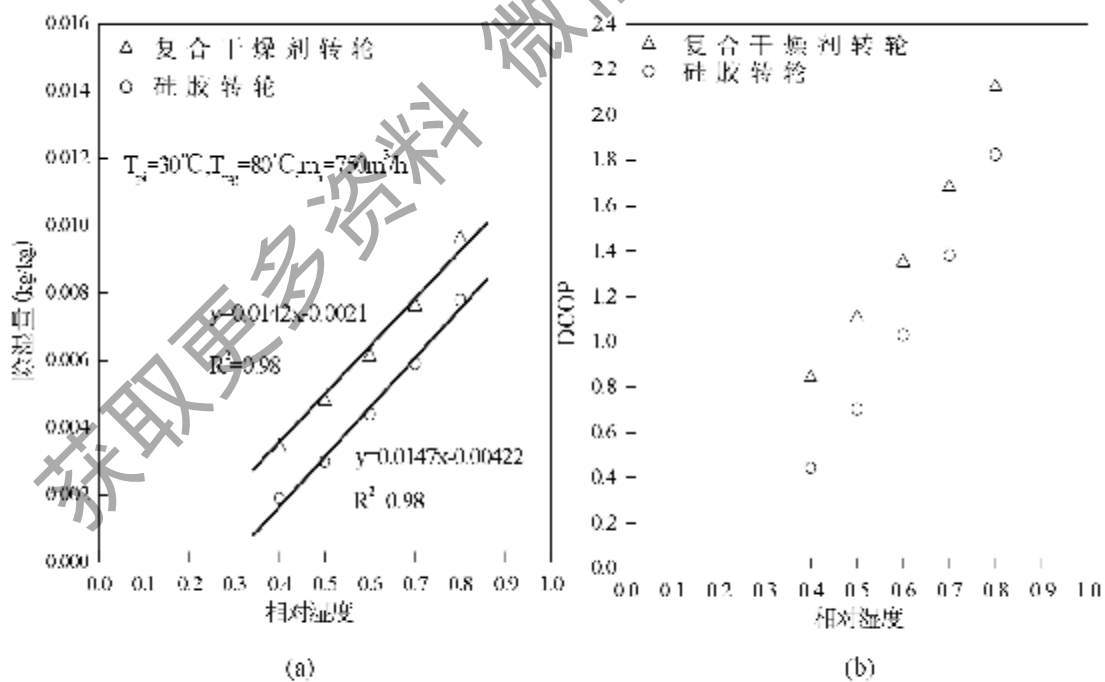


图 4-12 处理空气相对湿度对两种干燥剂转轮除湿性能的影响

Fig 4-12 Impact of process air relative humidity on moisture removal and DCOP

4.3 陶瓷纤维基转轮除湿特性实验

4.3.1 转轮除湿器的设计及加工

干燥剂转轮除湿器的设计中,并没有规范的设计手册可以参考,必须依靠经验和实际情况进行设计。本章在给定转轮转芯尺寸的基础上,设计了一个小型转轮除湿器。除湿转轮器主要包括以下几部分:除湿转轮,密封装置,外壳,传动装置及风机。下面根据设计的实际情况分别对各部件进行设计加工和选型。

1. 除湿转轮的加工

干燥剂转轮除湿器的核心部件就是除湿转轮,4.2节中研究的两个蜂窝纸基实验转轮以及实验台,均是委托工厂加工制造的。所以对于整个加工步骤并不能详细研究并且控制,吸取前人的经验以及不足,自主研究、开发陶瓷基材的复合干燥剂转轮。

第2章详细地研究了陶瓷基材复合材料的配制工艺、步骤。本小节将以第2章的研究为基础,加工陶瓷基材的干燥剂转轮。加工步骤、工艺与第2章复合材料制备步骤类似,但是,由于转芯和样品在形状、质量方面存在差异,所以真正加工制作转轮时,在细节上还是存在一些需要特别注意的事项。

(1) 浸泡步骤:在制作小样时为了使硅胶(氯化锂)充分附着在基材上,浸泡时间很长,根据多次实验经验以及前人的研究结果^[32],发现一般浸泡6个小时以后,再增加浸泡时间对于材料的附着量几乎不会再产生很大的影响。但是,真正制作转轮时,由于转芯是由陶瓷纤维卷曲而成的,所以要较样品重很多,通过实验发现如果只是简单地静态浸泡,需要上胶的时间就会非常长。所以为了缩短上胶时间,我们采用提拉浸泡的方法,为了附着均匀,采用正反提拉浸泡8~10次,大约需要20分钟;实验还发现与制备样品不同的是,由于转芯的通道(如图4-13所示)细小,在溶液中浸泡之后,尤其硅溶胶的粘度非常大,如果直接烘干,转芯的通道容易被变成固体的硅胶堵塞,造成和空气的接触面积减小,影响到除湿效果。为了避免这种情况发生,利用气泵喷射出高速空气的作用,甩掉转芯中多余的液体。然后,放入低温热湿箱内烘干,再重复提拉浸泡步骤,烘干步骤3~5次,直到转轮中各成分的质量比达到第2章研究所得的最佳配比。

(2) 烘干步骤:烘干环境为100℃,10%。实验发现烘干过程中蒸发产生水蒸气,会造成烘干环境的湿度增加,进而影响干燥时间。为了缩短干燥时间就应该尽可能保持一个高温低湿的环境,因此,每隔半个小时就应该打开低温热湿箱的门,将高湿的空气排出。实验发现烘干的时间需要2~6小时不等,这和浸泡溶液、转芯的大小有关,转芯越小时间越短,如后边实验中的薄转轮(16mm)仅需2个小时,而厚转轮(100mm)则需要4个小时。浸泡氯化锂溶液之后的转轮需要干燥的时间比硅胶转轮要长约2小时。

(3) 后处理步骤:在转轮制作的过程中,后处理过程是非常重要的一个环节,

直接影响了转轮制作质量的优劣。将干燥好的转轮放入到高温高湿的环境中，氯化锂吸收大量空气中的水分，在转轮表面形成溶液。为了缩短后处理的时间，每隔1个小时，需要将转芯溢出的氯化锂溶液清除，以便留在内部的氯化锂能够充分吸收空气中的水分，液解完全。整个后处理时间较长，根据转芯大小的不同大约需要3~5天。



图 4-13 干燥转轮的通道

Fig4-13 Channel of the desiccant wheel

上述制作工序图示为图 4-14。

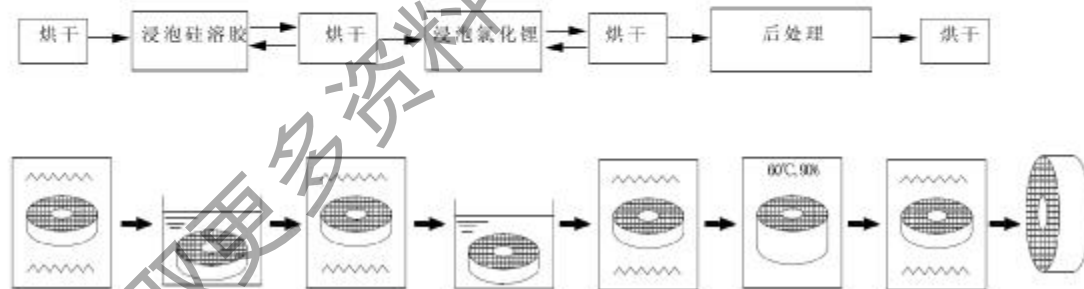


图 4-14 转轮制作步骤图示

Fig 4-14 Sketch map of the process for the desiccant wheel

将陶瓷基材转芯按上述制作工序，加工制作完成的两个复合干燥转轮见图 4 15。其中两个转轮的上胶量见表 4-3。

表 4-3 复合干燥剂转轮结构参数

转轮类型	复合转轮	
基材厚度(mm)	100	16.6
基材质量(g)	1034	187
基材质量(g) 硅溶胶质量(g)	1852	358
基材质量(g) 硅溶胶质量(g) 氯化锂质量(g)	2398	423

作为对比，同时制成两只硅胶转轮，具体的上胶量如下表 4-4。

表 4-4 硅胶转轮的结构参数

转轮类型	硅胶转轮	
基材厚度(mm)	100	16.6
基材质量(g)	1019	153
硅溶胶质量(g)	1197	175
氯化锂质量(g)	0	0



图 4-15 干燥剂转轮

Fig 4-15 Desiccant wheel

在实验室完成转芯附着干燥剂这一步骤之后，接下来的工作就是对转芯进行封装，封装之后的转轮见图 4-16。具体是由转轮外壳、粘合层、转芯、轴、轴承组成。转轮的最外层为 0.8mm 厚的钢环外壳，在钢环外壳和转芯之间是 0.7mm 厚的粘合胶层，用于粘合和密封，所用粘合胶为 RTV 硅橡胶（粘合胶-密封剂）。转轮通过轴和轴承固定在再生风道上，然后通过电机带动绕轴旋转。由于转芯的内孔直径为 61mm，故选取外径为 60mm 的轴承，然后通过 0.5mm 厚的粘合胶（RTV 硅橡胶）进行粘合和密封。

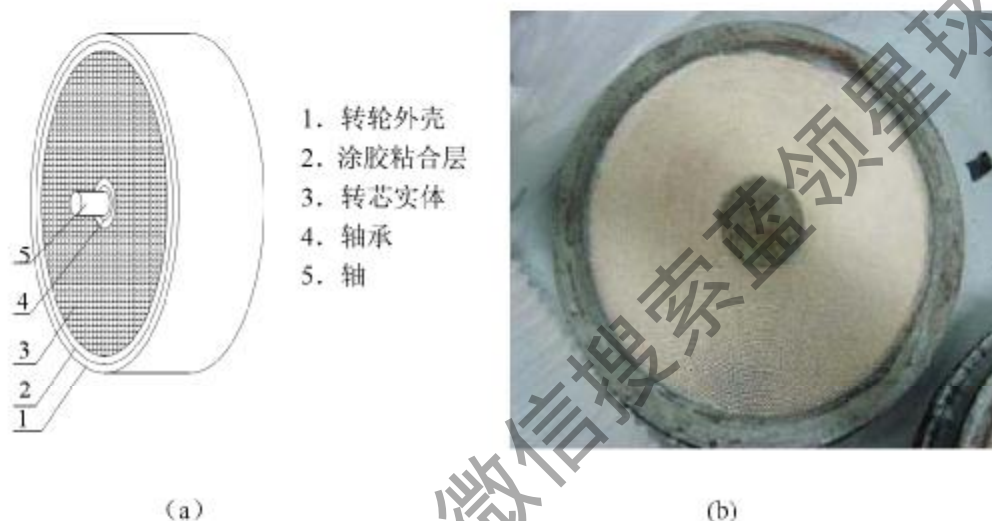


图 4-16 转轮示意图及实物图

Fig 4-16 Sketch map and photo of rotary wheel

2. 转轮除湿机的密封与绝热装置

密封与绝热是保证除湿效率的一个非常重要的措施，转轮与钢板一直处于相对运动状态，所以不能采用一般的直接紧固硬密封方法。考虑到密封和绝热两方面，通过对各种绝热密封材料的选择，决定采用由绝热毡，玻璃纤维塑料及固定钢箍等组成的密封与绝热装置，如图 4-17。

具体做法是在绝热毡的外面包一层玻璃纤维塑料，然后分别用钢环和钢箍固定在圆孔周围和处理区和再生区隔离处。绝热毡的作用是绝热和密封，玻璃纤维塑料的作用是进一步密封和增加光滑度、减少摩擦、保护绝热毡磨损掉落。

使用的绝热毡的主要技术指标如表 4-5。玻璃纤维塑料采用由南京玻璃纤维设计院研制的玻璃纤维增强聚四氟乙烯，它可在-180~250℃范围内长期使用。其产品技术指标如表 4-6。

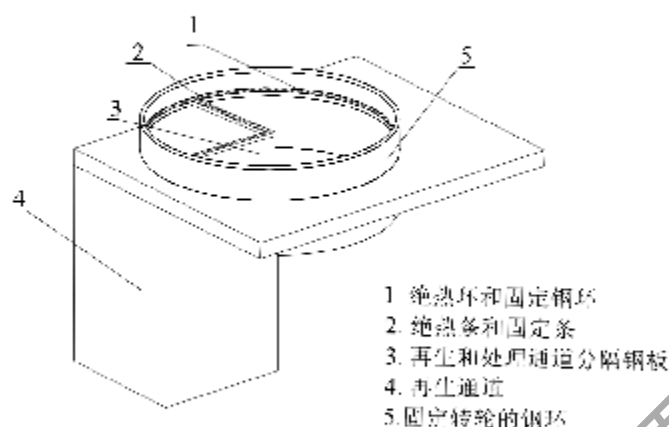


图 4-17 绝热与密封装置示意图

Fig 4-17 Sketch map of insulation heat and airproof equipment

表 4-5 绝热毯技术指标

技术指标	单位	参数数值
密度	Kg/m ³	40~200
耐温范围	°C	-250~750
纤维直径	µm	<5
传热系数	W/m ² ·k	0.034
防水性能	/	sopp ng ratio<2%
碱度和毒性	/	no

表 4-6 玻璃纤维技术指标

技术指标	单位	参数值
密度	g/m ³	2.10~2.30
耐温范围	°C	-180~250
硬度	Kg/mm ²	5.20~6.240
传热系数	W/m ² ·k	0.40~0.44
摩擦系数		0.15~0.21
抗压强度	Mpa	25~35
抗拉强度	Mpa	18.0~24.11
膨胀系数	1×10 ⁻⁵ /°c	11.75

所用的硅橡胶 silicone rubber 为上海橡胶制品研究所生产的单组分 RTV 硅橡胶，对一般基材如各种金属、陶瓷、木材、塑料、水泥、玻璃等具有一定的粘接性，无臭、无腐蚀性，并具有优良的耐热性和贮存稳定性。一般制品可在-60℃~200℃温度范围内长期使用，它能承受激烈的冷热交变。

另外关于除湿机内外风道的绝热，也采用绝热毡。即在风道外包一层绝热毡，然后用绑带固定。所用的包装钢带厚为 0.7mm，宽 20mm。

3. 转轮除湿机传动装置的设计

为了研究转速对转轮除湿性能的影响，与蜂窝纸基转轮实验台不同的是，本次设计拟采用减速电机，使转轮转速可在 5~30 转/小时之间变化。考虑到系统应该结构紧凑，体积小，运行可靠，故采用齿轮链条传动，传动装置示意图如图 4-18。由于转轮 $D=269\text{mm}$ ，故取传动比 $i=9$ ，电机所装齿轮 $D=30\text{mm}$ ，故电机转速应可在 450~2700 转/小时之间变化。

电机的选择：参考现有实验台上的实验中等转轮（转轮厚度为 200mm，直径为 460mm）选取。

转轮电机功率的计算，利用下列公式：

$$P = T \cdot \Omega \quad (4-6)$$

$$\Omega = \frac{2\pi n}{60} \quad (4-7)$$

式中， P 输出功率， Kw ； Ω 机械角速度； n 转子转速， r/min ； T 输出转矩， $\text{N} \cdot \text{m}$ 。

利用上式，对于现有实验台上的实验中等转轮，根据转轮转速 7r/min ，链条孔数 116 和齿轮齿数 17 及电机输出转矩 $150\text{N} \cdot \text{m}$ ，可得到电机输出功率为 0.13kW 。故尝试对该小转轮（转轮厚度为 100mm，直径为 269mm）选取电机功率为 0.09kW 。

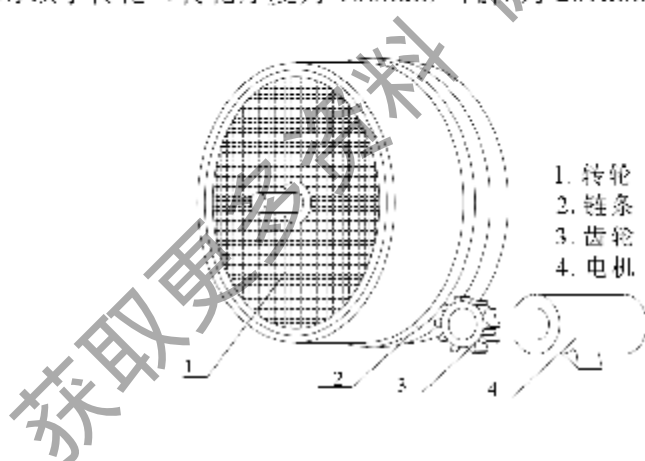


图 4-18 传动装置示意图

Fig 4-18 Sketch map of gearing

4. 转轮除湿机风机的选择

拟选取的风速为 $V=2\text{m/s}$ 。由于处理风和再生风的迎风面积分别为：

$$S_p = \frac{3}{4} \times \pi(R^2 - r^2) = 3.95 \times 10^{-2} m^2 \quad (4-8)$$

$$S_{reg} = \frac{1}{4} \times \pi(R^2 - r^2) = 1.32 \times 10^{-2} m^2 \quad (4-9)$$

式中：R、r 分别为转芯，转芯内孔半径；

所以处理风量 and 再生风量的设计值分别为：

$$Q_p = V \times S_p = 2 m/s \times 3.95 \times 10^{-2} m^2 = 284.4 m^3/h \quad (4-10)$$

$$Q_{reg} = V \times S_{reg} = 2 m/s \times 1.32 \times 10^{-2} m^2 = 94.3 m^3/h \quad (4-11)$$

所以选择的处理风机和再生风机的风量分别为 285m³/h，95m³/h。

根据 Munters 公司的设计标准^[65]选取风机规格如表 4-7；

表 4-7 选取风机技术指标

	处理风	再生风
额定风量 (m ³ /h)	285	95
马达功率 (Kw)	0.3	0.1
最小余压 (Pa)	200	200

5. 除湿机整体尺寸

图 4-19 给出了设计的除湿机的整体示意图和平面示意图。

除湿机中各板尺寸及相对位置分别通过以下方法决定。

1. 安装转轮的两板间距的确定：(转轮宽度) 100mm + (两边各留 2mm 的钢环开出度和 2mm 的绝热毡开出度) 8mm - (两边各 0.5mm 的挤压度) 1mm = 107mm。
2. 另外的板间距分别由风机和减速机电机的尺寸决定，各留 5~10mm 的余隙。
3. 板的尺寸由处理风口、再生风口和转轮的尺寸决定。处理风口取 300×160mm，转轮直径 R=134.5mm，再生风口取 145×145mm。在风口和风口及板边之间各留 10mm 余隙，故板的尺寸为 320×335mm。
4. 圆孔开孔位置的确定，以再生风口的左上角地点为圆心开孔。

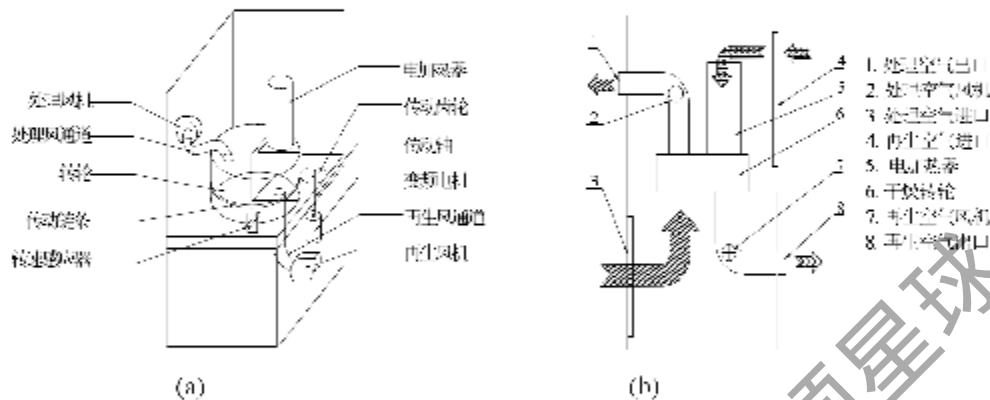


图 4-19 除湿机示意图

Fig 4-19 sketch map of dehumidifier

根据上面的设计参数确定了转轮除湿器的技术参数，见表 4-8。

表 4-8 除湿器的技术参数

直径 (mm)	厚度 (mm)	处理风量 (m ³ /h)	再生风量 (m ³ /h)	再生风机功率 (kw)	处理区功率 (kw)	再生加热器功率 (kw)	转轮电机功率 (kw)
260	100	360	120	0.23	0.25	3.9	0.19

4.3.2 100mm 转轮的实验研究

表 4-9、表 4-20 给出了不同再生温度、不同转速下 100mm 厚复合干燥剂转轮除湿性能的变化趋势。

对比实验结果可以看出，保持转速不变随着再生温度的增加，转轮的除湿量 (D) 和单位质量干燥剂的除湿量 (SDP) 都增大了，但是转轮的除湿性能系数却存在一个最大值。这与前面研究的瓦楞纸转轮具有相同的变化趋势，不同的是瓦楞纸复合干燥剂转轮最佳再生温度为 80℃，而从图 4-20 可以看到 100 厚陶瓷基材复合干燥剂转轮的最佳再生温度为 70℃。这主要是由于实验室加工的陶瓷基材转轮的尺寸小于瓦楞纸转轮，所以最优再生温度也降低了。

保持再生温度不变，随着转速的增加，转轮的除湿量增加，而除湿性能系数却下降。从表 4-9 中的数据发现，当转速提高时，转轮的除湿效果明显了，但是再生效果却下降了，表现在再生温度和湿度都有所降低，这就意味着再生过程不完全。因此，导致整个转轮的除湿性能系数下降。

表 4-10、图 4-21 给出了不同再生温度、不同转速下 100mm 厚硅胶干燥剂转轮除湿性能的变化趋势。

表4-9 不同转速下，再生温度对100mm厚复合转轮除湿性能的影响

转速	T_{reg}	处理空气进口		再生空气出口		处理空气出口		D (kg/kg)	SLP (kg/h)	EXOP
		T_{s1}	Y_{s1}	T_{r2}	Y_{r2}	T_{s2}	Y_{s2}			
12	50	25.11	9.94	31	0.014	33.47	6.79	3.45	1.07	2.55
	60	25.18	10.19	41	0.014	36.41	6.26	4.23	1.31	2.86
	70	25.47	10.16	48	0.016	37.67	5.15	5.02	1.56	3.35
	80	25.12	9.61	51	0.018	38.07	4.43	5.18	1.61	2.65
	90	26.31	9.38	52	0.018	40.07	3.6	5.78	1.80	2.34
	100	26.47	9.62	54	0.016	41.19	3.52	6.1	1.90	1.60
	110	25.88	9.51	56	0.018	42.13	3.28	6.23	1.94	1.25
16	50	24.83	10.1	30	0.014	34.73	6.42	3.59	1.12	2.40
	60	25.02	10.37	40	0.014	36.65	5.66	4.71	1.46	2.75
	70	25.17	10.38	43	0.16	38.03	5	5.38	1.67	2.90
	80	26.52	9.75	46	0.016	40.3	4.2	5.55	1.72	2.04
	90	26.97	9.71	49	0.017	41.91	3.76	5.95	1.85	1.76
	100	27.32	9.73	52	0.017	43.56	3.42	6.31	1.96	1.39
	110	25.79	9.85	54	0.015	44.12	3.22	6.63	2.06	1.13
20	50	26.06	10.54	30	0.013	34.93	6.06	4.48	1.39	2.20
	60	27.34	10.19	38	0.013	37.93	5.01	5.15	1.69	2.28
	70	27.53	10.33	42	0.015	40.64	4.12	6.21	1.93	2.51
	80	27.76	10.02	44	0.015	42.48	3.65	6.37	1.98	1.79
	90	27.99	9.82	47	0.015	44.66	3.16	6.66	2.07	1.45
	100	28.18	9.7	49	0.015	46.3	2.77	6.93	2.15	1.22
	110	28.23	9.49	51	0.015	48.04	2.31	7.18	2.23	0.99

从实验结果可以看出，对应同样再生温度和转速的变化，100mm厚硅胶干燥剂转轮和复合干燥剂转轮具有相同的变化趋势。对比表4-9和表4-10，两个转轮不同之处在于，硅胶干燥剂转轮的最佳再生温度是80℃，要高于复合干燥剂转轮的70℃。此外，随着转速的增加，硅胶转轮除湿量增加的幅度逐渐减小，而复合转轮还有上升的趋势，从这一点可以认为，复合干燥剂转轮达到最大除湿量所需要的转速要高于硅胶转轮。

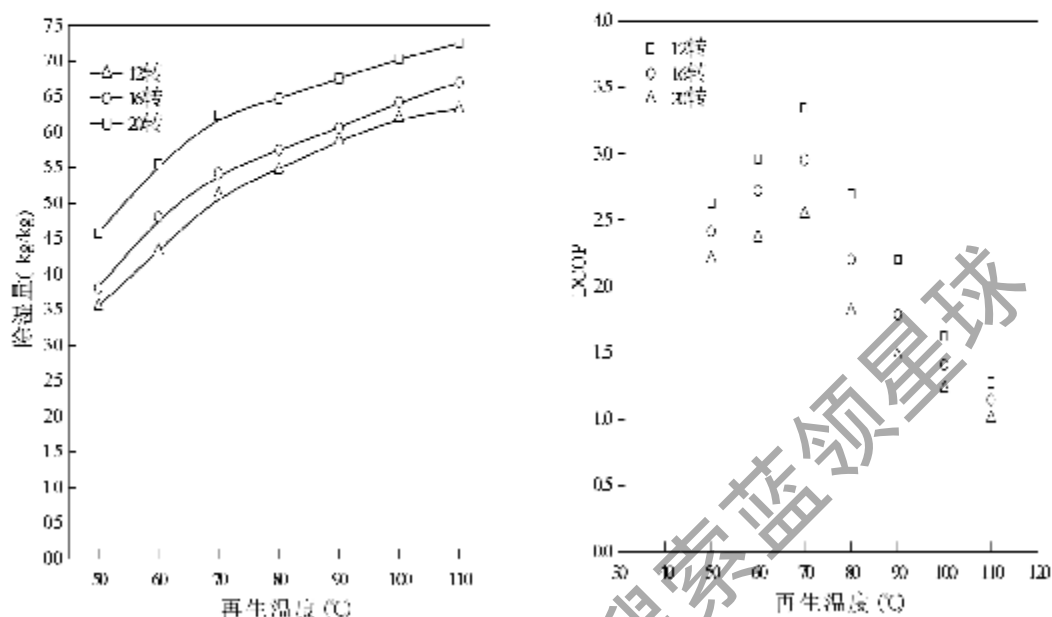


图 4-20 再生温度、转速对 100mm 厚复合干燥剂转轮除湿性能的影响
 Fig 4-20 Influence of the regeneration temperature and rotation speed on the dehumidification performance of the composite desiccant wheel with 100mm thickness

表 4-10 不同转速下，再生温度对 100mm 厚硅胶转轮除湿性能的影响

转速 T_{reg}	处理空气进口		再生空气出口		处理空气出口		D (kg/kg)	SDP (kg/h)	DCOP	
	T_{p1}	Y_{p1}	T_{p2}	Y_{p2}	T_{p2}	Y_{p2}				
12	50	25.45	9.23	30	0.013	31.85	6.68	2.55	0.88	1.58
	60	25.59	9.22	42	0.013	32.67	6.29	2.93	1.01	1.76
	70	25.01	8.98	48	0.015	34.33	5.95	3.03	1.05	1.95
	80	26.5	8.89	50	0.017	35.84	5.79	3.1	1.07	2.18
	90	26.92	8.88	51	0.017	36.74	5.71	3.17	1.10	1.16
	100	27.24	8.83	54	0.016	37.94	5.63	3.2	1.11	0.75
	110	27.67	8.73	56	0.016	38.86	5.52	3.21	1.11	0.60
16	50	25.37	9.18	29	0.012	32.52	6.17	3.01	1.07	1.49
	60	25.6	9.19	38.6	0.012	33.79	5.52	3.57	1.27	1.67
	70	25.81	8.63	44	0.135	35.8	4.81	3.82	1.32	1.74
	80	25.86	8.7	48	0.016	36.77	4.6	4.03	1.42	1.95
	90	25.39	8.78	49	0.015	38.41	4.61	4.10	1.44	1.10

	100	25.21	8.76	51	0.013	39.22	4.57	4.14	1.45	0.73
	110	25.39	8.7	52	0.013	39.6	4.5	4.2	1.45	0.59
	50	25.37	8.12	29	0.011	33	4.9	3.98	1.58	1.48
	60	25.6	7.74	38.6	0.011	33.91	4.02	3.72	1.28	1.63
	70	25.81	8.12	44	0.125	36.13	4.19	3.93	1.32	1.69
20	80	25.86	8.4	48	0.015	37.7	4.28	4.12	1.42	1.70
	90	25.39	8.43	49	0.014	39.64	4.2	4.23	1.44	1.03
	100	25.21	8.41	51	0.012	40.73	4.17	4.24	1.45	0.70
	110	25.39	8.38	52	0.012	41.16	4.14	4.24	1.46	0.57

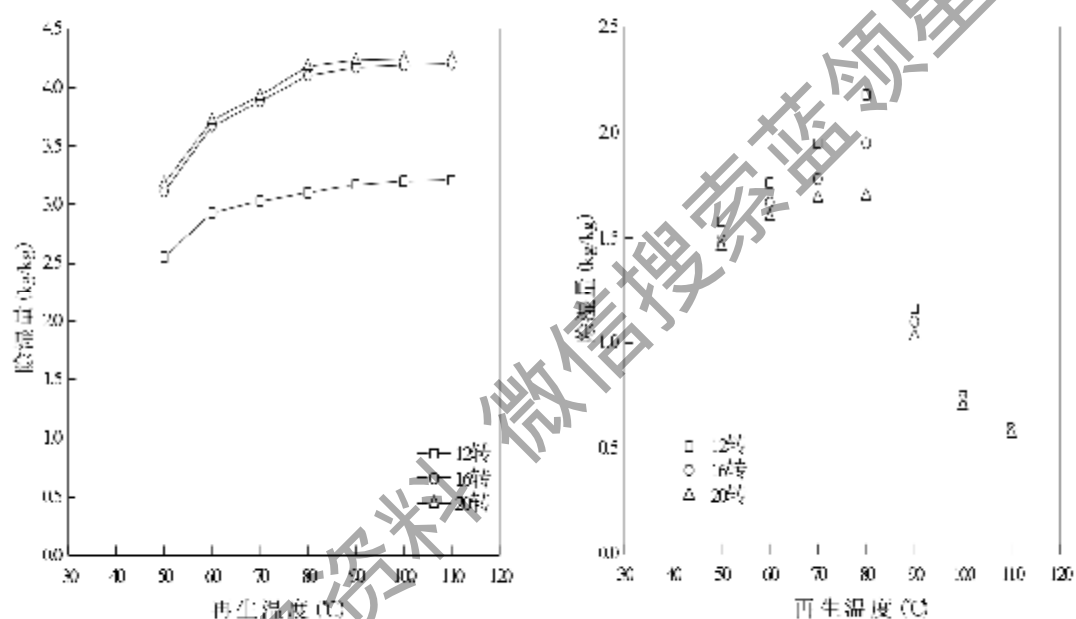


图 4-21 再生温度、转速对 100mm 厚硅胶转轮除湿性能的影响

Fig 4-21 Influence of the regeneration temperature and rotation speed on the dehumidification performance of the silica gel desiccant wheel with 100mm thickness

4.3.3. 16mm 厚转轮的试验研究

表 4-17、图 4-23 给出了不同再生温度、不同转速下 16mm 厚复合干燥剂转轮除湿性能的变化趋势。

对比实验结果可以看出，保持转速不变随着再生温度的增加，转轮的除湿量（D）和单位质量干燥剂的除湿量（SDP）都增大了，而转轮的除湿性能系数却降低了。这主要是由于转轮的厚度越薄，完全再生所需要的消耗的能量越少，再生温度越低。如果再生温度过高，反而会减弱处理空气侧的除湿能力，进而导致除湿性能系数下降。

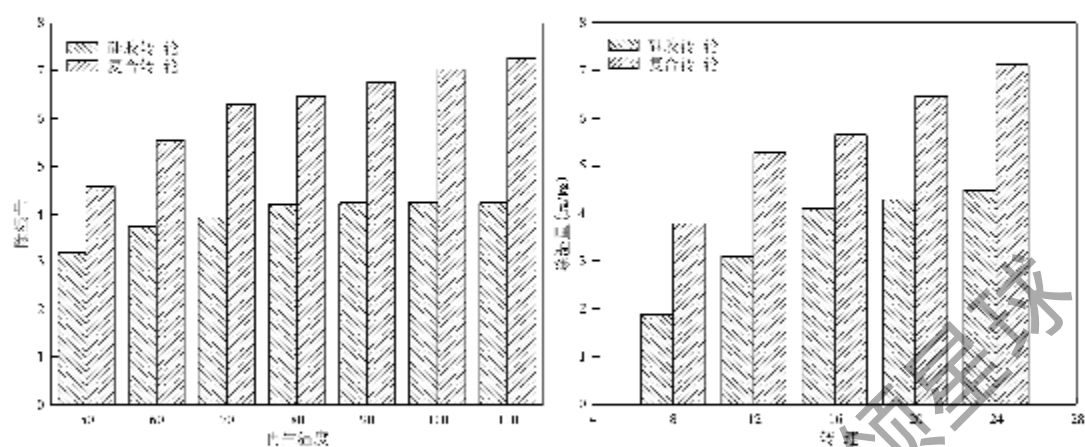


图 4-22 100mm 复合转轮和硅胶转轮除湿量对比

Fig 4-22 Comparison of composite desiccant wheel and silica gel wheel with 100mm thickness

保持再生温度不变，随着转速的增加，转轮的除湿量增加，而除湿性能系数同样下降。

表 4-11 不同转速下，再生温度对 10mm 厚复合转轮除湿性能的影响

转速	T_{reg}	处理空气进口		再生空气出口		处理空气出口		D (kg/kg)	SCP (kg/h)	DCOP
		T_{in}	T_{out}	T_{12}	T_{p2}	T_{23}	T_{p2}			
12	50	29.93	14.54	31	18.54	33.25	11.78	2.76	3.51	1.95
	60	30.11	14.54	34	19.04	34.46	11.65	2.89	3.68	1.37
	70	30.07	14.67	36	19.17	35.75	11.68	2.99	3.81	0.87
	80	30.15	14.45	40	19.05	37.38	11.24	3.21	4.09	0.76
16	50	30.14	14.64	30	18.24	34.22	11.67	2.97	3.78	1.77
	60	30.08	14.58	32	18.58	35.39	11.43	3.1	4.01	1.14
	70	30.06	14.61	35	18.11	36.52	11.29	3.32	4.23	0.83
	80	30.15	14.64	39	18.64	37.38	11.06	3.58	4.56	0.76
20	50	30.12	14.45	29	18.05	35.27	11.2	3.25	4.14	1.72
	60	30.23	14.57	31	18.17	36.74	11.1	3.47	4.42	1.09
	70	30.36	14.57	33	16.97	38.49	10.75	3.82	4.86	0.81
	80	30.43	14.62	37	16.92	39.26	10.35	4.17	5.31	0.73

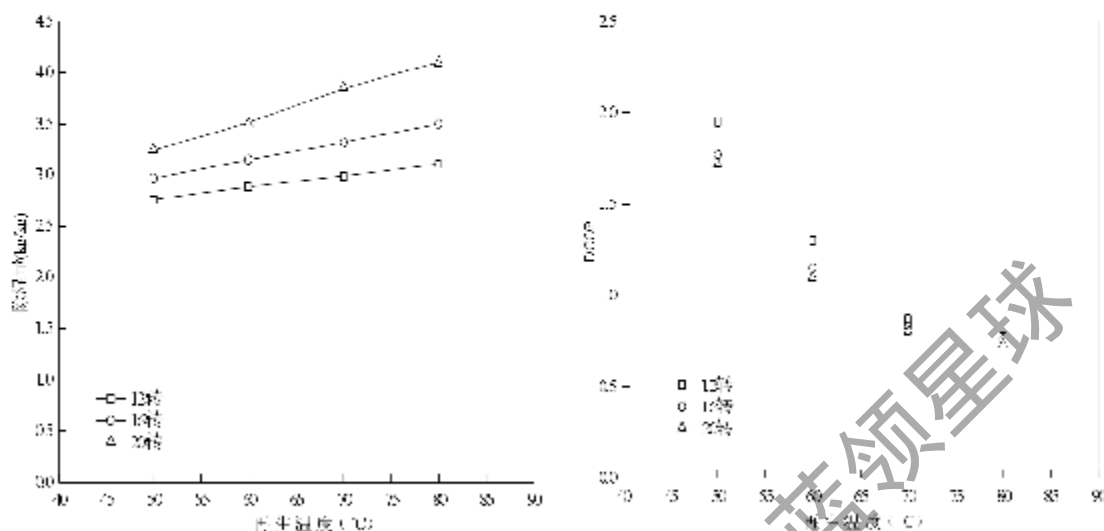


图 4-23 再生温度、转速对 16mm 厚复合干燥剂转轮除湿性能的影响

Fig 4-23 Influence of the regeneration temperature and rotation speed on the delumidification performance of the composite desiccant wheel with 160mm thickness

表 4-12、图 4-24 给出了不同再生温度、不同转速下 16mm 厚硅胶干燥剂转轮除湿性能的变化趋势。

从实验结果可以看出，对应同样再生温度和转速的变化，16mm 厚硅胶干燥剂转轮和复合干燥剂转轮具有相同的变化趋势。对比表 4-11 和表 4-12，发现在实验工况范围内（50℃~80℃）两个转轮的最佳再生温度都是 50℃，但这并不能说明，硅胶转轮和复合转轮的再生温度一样，只能说明不管是硅胶转轮还是复合干燥剂转轮，随着转轮厚度的减小，最佳再生温度都降低了。此外，随着转速的提高，16.6mm 复合转轮和硅胶转轮的除湿量都明显变大，这与 100mm 的转轮的情况不同。这是因为对于 100mm 厚的转轮来说，处理风有足够的空间和时间与转轮发生热量与水分的交换，而对于只有 1/6 厚度的薄转轮来说，转速的增加可以获得更多的交换频率，这就增加了热质交换能力，可以获得更好的效果。

表 4-12 不同转速下，再生温度对 16mm 厚硅胶转轮除湿性能的影响

转速 n_{reg}	处理空气进口		再生空气出口		处理空气出口		D (kg/kg)	SDP (kg/h)	DCOF ^a	
	T_{i1}	T_{p1}	T_{i2}	T_{p2}	T_{i2}	T_{p2}				
12	50	29.73	16.57	34	19.57	33.25	14.36	2.21	3.13	1.67
	60	29.83	16.59	36	19.59	34.46	14.21	2.38	3.37	0.95
	70	29.79	16.61	39	19.71	35.75	14.09	2.52	3.56	0.71
	80	29.85	16.57	42	19.67	37.38	13.78	2.79	3.95	0.60

16	50	29.79	16.58	33	19.38	34.22	14.08	2.5	3.54	1.63
	60	29.8	16.59	35	19.09	35.39	13.9	2.69	3.80	0.94
	70	29.79	16.58	38	18.78	36.52	13.71	2.87	4.06	0.71
	80	29.35	16.56	40.4	18.46	37.38	13.34	3.22	4.55	0.60
20	50	29.67	17.15	31	19.65	35.27	14.41	2.74	3.88	1.58
	60	30.03	17.24	32	19.24	36.74	14.26	2.98	4.21	0.91
	70	30.56	17.25	34	18.55	38.49	14.03	3.22	4.55	0.65
	80	30.73	17.02	36	18.72	39.26	13.54	3.48	4.92	0.58

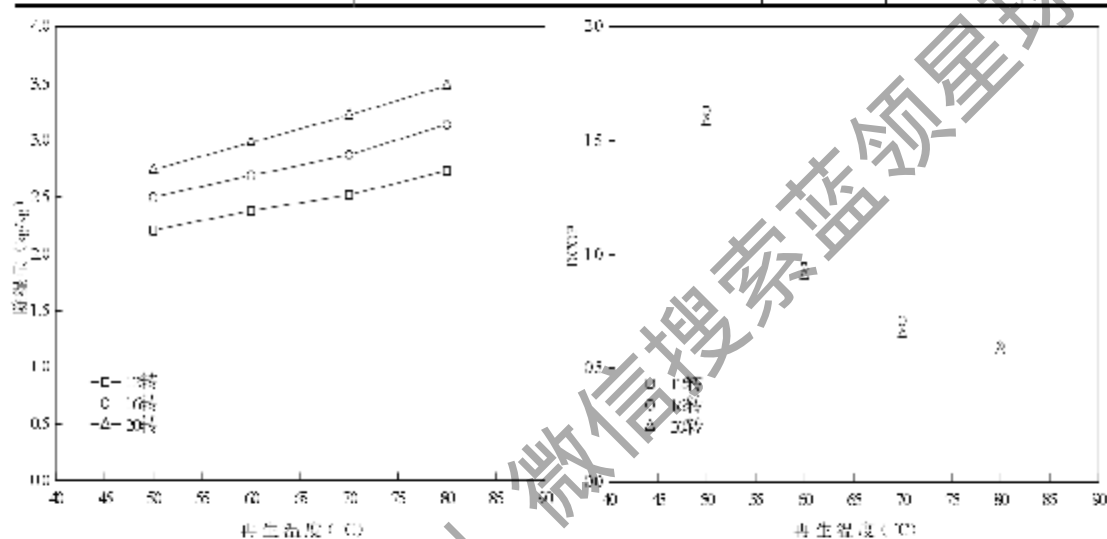


图 4-24 再生温度、转速对 100mm 厚硅胶干燥剂转轮除湿性能的影响

Fig 4-24 Influence of the regeneration temperature and rotation speed on the dehumidification performance of the composite desiccant wheel with 100mm thickness

为了与 100mm 厚的转轮作出对比，在相近的工况下，测试了 16.6mm 的复合转轮的除湿性能，试验结果见图 4-25，图 4-26。从图 4-25 中可以看出 100mm 厚的复合转轮的除湿效果要优于 16.6mm 厚的复合转轮，前者的除湿能力大约为后者的 1.9~2.26 倍之间。但考虑到 16.6mm 的复合转轮厚度只有 100mm 的 1/6，这样的除湿能力还是很好的。从图 4-26 中可以看出在相同转速下，随着再生温度的提高，16.6mm 的复合转轮的除湿性能基本上接近了 100mm 的硅胶转轮，后者的除湿能力仅为前者的 1.18~1.51 倍，这说明如果采用新型复合干燥材料，只要较小的转轮就可以达到大的硅胶转轮的效果。这样为系统的小型化提供了可能。同时也可以减小系统的尺寸，更为经济。

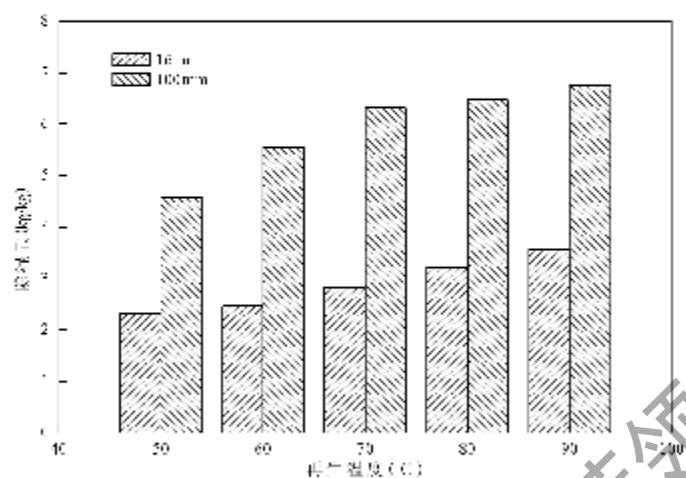


图 4-25 16.6mm 厚复合转轮与 100mm 复合转轮除湿量对比

Fig 4-25 Comparison of composite desiccant wheel with different thickness

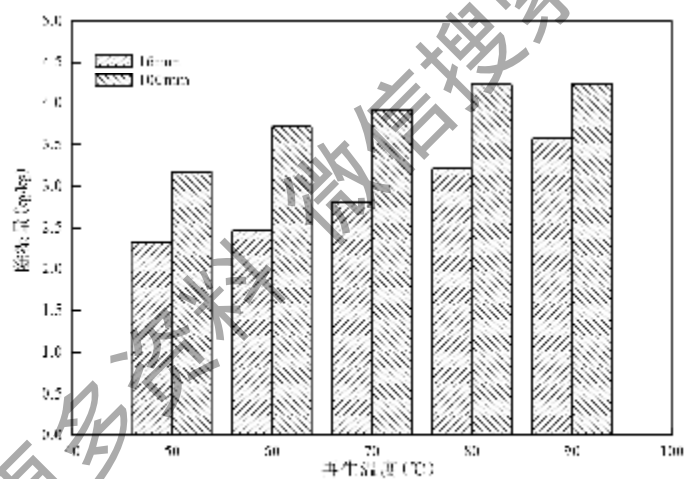


图 4-26 16.6mm 厚复合转轮与 100mm 硅胶转轮除湿量对比

Fig 4-26 Comparison of composite desiccant wheel with 16mm thickness and silica gel desiccant wheel with 100mm thickness

4.3.4 误差分析

根据实验误差理论，假设被测量物理量 y 与各直接量 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ 之间的函数关系为：

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (4-12)$$

则绝对误差的传递公式为：

$$\Delta y = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)^2 \Delta x_1^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)^2 \Delta x_2^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right)^2 \Delta x_n^2 \quad (4-13)$$

相对误差的传递公式为：

$$\frac{\Delta y}{y} = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)^2 \left(\frac{\Delta x_1}{y} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)^2 \left(\frac{\Delta x_2}{y} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right)^2 \left(\frac{\Delta x_n}{y} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4-14)$$

根据常压下湿空气的含湿量与温度和相对湿度的关系式：

$$y = \frac{0.62188\phi}{101325} \exp\left(23.196 - \frac{3816.44}{t + 227.02}\right) \phi \quad (4-15)$$

则湿空气含湿量的绝对误差可以表示为：

$$dy = \left[\left[\frac{0.62188}{101325} \exp\left(23.196 - \frac{3816.44}{t + 227.02}\right) \phi + \frac{0.62188\phi}{101325} \exp\left(23.196 - \frac{3816.44}{t + 227.02}\right) \right]^2 d\phi + \left[\frac{3816.44}{(t + 227.02)^2} \exp\left(23.196 - \frac{3816.44}{t + 227.02}\right) \left[\frac{0.62188\phi}{101325} \exp\left(23.196 - \frac{3816.44}{t + 227.02}\right) \right]^2 dt \right]^2 \right]^{1/2} \quad (4-16)$$

湿空气含湿量的相对误差可以表示为：

$$\frac{dY}{Y} = \left[\frac{\frac{1}{\phi} \frac{1}{101325} d\phi}{\exp\left(23.196 - \frac{3816.44}{t - 227.02}\right) - \phi} \right] + \left[\frac{386700783 dt}{(t - 227.02)^2 \left| 101325 \phi \exp\left(23.196 - \frac{3816.44}{t - 227.02}\right) \right|} \right] \quad (4-17)$$

对于测量处理空气进出口温湿度的 TH1-N263A 传感器，其温度测量范围为-10~60℃，测量精度为±0.5℃；其湿度测量范围为 10~100%RH（无凝露时），测量精度为±2%RH。

那末根据上述测量精度和范围以及（4-17）式可以计算出除湿量 D 的最大相对误差为 12.3%，此外，转轮除湿性能系数 DCOP 的最大相对误差为 13.6%。

4.4 本章小结

本章测试了运行参数（处理空气进口温度、相对湿度、再生温度和处理空气流量）对瓦楞纸基材的干燥剂转轮动态、稳态除湿性能的影响。同时，应用第2章研制的新型复合干燥剂，由实验室自主设计加工了陶瓷基材的干燥剂转轮，并且在新实验系统中采用了减速器装置来实现测试转轮转速对除湿性能的影响。通过硅胶转轮和复合干燥剂转轮对比实验，可得到以下结论：

1. 在测试工况范围内复合干燥剂的除湿量比硅胶转轮的除湿量平均要高50%
2. 再生温度、处理空气进口相对湿度对各实验转轮除湿性能的影响较明显。再生温度越高，除湿量越大。但复合干燥剂转轮的最优再生温度比硅胶干燥剂转轮要低10℃~20℃。
3. 在测试转速范围内，随着转速的增加，实验转轮的除湿量增加。转速的变化对于16mm的薄转轮的影响更加显著。

第五章 除湿转轮传热传质模型及其传递过程强化研究

5.1 概述

转轮除湿器作为除湿空调系统中的核心部件，其性能除了受到固体吸湿材料的影响外，转轮结构参数（通道大小、转轮厚度和再生角度）和运行参数（处理空气进口温湿度、再生空气进口温湿度、处理空气流量、再生空气流量和转轮转速）对转轮的除湿性能也会产生非常大的影响。

目前出现的除湿转轮的数学模型大致分为两类：一类是以实验为基础，事实上就是借助大量的实验数据拟合出表达除湿机性能的关联式^[45]，这种数学模型具有一定的局限性，当从实验工况向非实验工况推广时，误差较大。另一类数学模型是建立除湿转轮传热传质方程^[45,46,51]。尽管这种方法仍然需要实验验证，但却大大减少了实验次数，而且从实验点向非实验点推广的过程中可靠性较高。本文将采用后一种方法来研究除湿转轮的性能。

利用上海交大早期发展的 Hmtlw 程序模拟本实验室的加工制作的干燥剂转轮（厚度分别为 100mm,16mm）的除湿量，计算结果和实验值的误差超过了 50%。因此，为了准确地预测新转轮的性能，本章将综合前人模型的优点和在一些合理的假设基础上，建立同时考虑轴向气相扩散阻力、固相扩散阻力和轴向导热的数学模型，进行传热、传质的数值计算。

5.2 除湿转轮传热传质模型与数值模拟

5.2.1 除湿转轮的物理模型

如图 5-1 所示，除湿转轮分为两个区：再生区和除湿区。为提高能量利用率，一般情况下，再生空气和处理空气是逆向流动的。假设转轮中所有空气通道的规格都是一样的，如果空气进口状态稳定，那么在转轮同一径向上任何一个空气通道的传热传质状态是一样的，而且在转轮周期转动时，在不同时刻，每一个空气通道都要历经同样的状态，所以取除湿转轮中的一个气流通道作为研究对象，建立拉格朗日柱坐标系，可用其在一个转动周期内不同时刻（或者说不同位置）的状态描述整个转轮在同一时刻的工作状态。

为了便于分析计算，对除湿转轮中的复杂传热传质过程作如下简化：

1. 所有的空气通道结构和材料一样，干燥剂在基材料里分布均匀；
2. 忽略吸（脱）附现象对传热和传质边界层厚度的影响；

3. 除湿区和再生区之间密封完好，无泄漏；
4. 转轮壳体是绝热的；

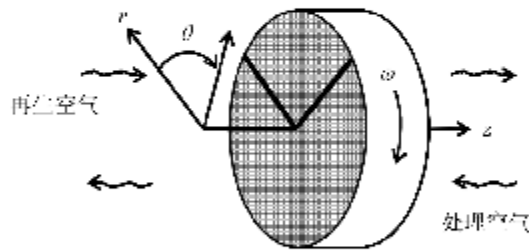


Fig. 5-1 The rotary dehumidifier and the Euler coordinate system

图5-1 除湿转轮和欧拉柱坐标系

5. 转轮匀速转动且转速足够低，可以用惯性系统进行处理；
6. 忽略空气和水分的动量变化，既压力沿轴向不变化；
7. 忽略干燥剂沿周向、径向的热传导和质扩散；
8. 干空气和水蒸气的物性分别为常数。

5.2.2 除湿转轮的数学模型

1. 控制方程

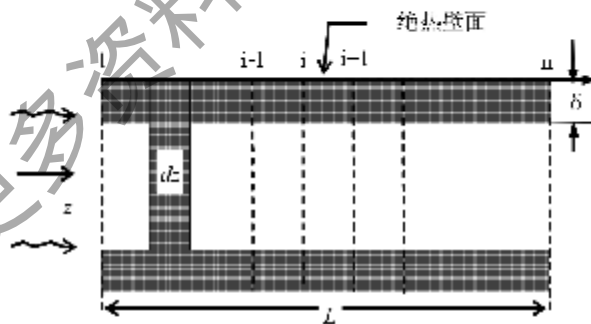


图5-2 波纹形空气通道内的微元体和计算网格

Fig. 5-2 The differential control volume and computation grids in the corrugated duct

在如图 5-2 所示的微元体 dz 内，在质量、能量守恒定律基础上，根据上节提出的假设条件建立一维的传热、传质控制方程。

✧ 空气中水分质量平衡方程

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} - \frac{V}{f_a} \frac{\partial Y}{\partial Z} = \frac{K_r S_d}{\rho_a f_a} (Y_w - Y)$$

令 $\omega_1 = \frac{K_r S_d}{\rho_a f_a}$, 则:

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} - \frac{V}{f_a} \frac{\partial Y}{\partial Z} = \omega_1 (Y_w - Y) \quad (5-1)$$

◇ 空气能量平衡方程

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{V}{f_a} \frac{\partial T}{\partial Z} = \frac{\alpha S_d (T_w - T)}{\rho_a (c_{pa} + Y c_{pw}) f_a}$$

令 $\omega_2 = \frac{\alpha S_d}{\rho_a (c_{pa} + Y c_{pw}) f_a}$, 则:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{V}{f_a} \frac{\partial T}{\partial Z} = \omega_2 (T_w - T) \quad (5-2)$$

◇ 干燥剂中水分质量平衡方程

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = (1 - f_a) D_1 \frac{\partial^2 Y}{\partial Z^2} - \frac{(1 - f_a)}{S_d \delta_d} D_2 \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} + \frac{K_r}{\rho_d \delta_d} (Y - Y_w)$$

令 $\omega_3 = (1 - f_a) D_1$, $\omega_4 = \frac{(1 - f_a)}{S_d \delta_d} D_2$, $\omega_5 = \frac{K_r}{\rho_d \delta_d}$, 则:

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \omega_3 \frac{\partial^2 Y}{\partial Z^2} - \omega_4 \frac{\partial^2 W}{\partial Z^2} + \omega_5 (Y - Y_w) \quad (5-3)$$

◇ 干燥剂能量平衡方程

$$\frac{\partial T_w}{\partial \tau} = \frac{(1 - f_a)}{\rho_d S_d \delta_d c_d} \lambda_{eff} \frac{\partial^2 T_w}{\partial Z^2} + \frac{1}{\rho_d \delta_d c_d} [\alpha (T - T_w) + K_r q_m (Y - Y_w)]$$

令 $\omega_6 = \frac{(1 - f_a)}{\rho_d S_d \delta_d c_d} \lambda_{eff}$, $\omega_7 = \frac{\alpha}{\rho_d \delta_d c_d}$, $\omega_8 = \frac{K_r q_m}{\rho_d \delta_d c_d}$, 则:

$$\frac{\partial T_w}{\partial \tau} = \omega_6 \frac{\partial^2 T_w}{\partial Z^2} + \omega_7 (T - T_w) + \omega_8 (Y - Y_w) \quad (5-4)$$

◇ 补充湿空气含湿量方程

$$Y_w = Y_w(T_w, W)$$

$$dY_w = \omega_y dT_w + \omega_w dW \quad (5-5)$$

其中 $\omega_y = \frac{\partial Y_w}{\partial T_w}$, $\omega_w = \frac{\partial Y_w}{\partial W}$

2. 初始条件

$$\begin{aligned} Y(z,0) &= Y_0 \\ T(z,0) &= T_0 \\ W(z,0) &= W_0 \\ T_w(z,0) &= T_{w0} \\ Y_w(z,0) &= Y_{w0} \end{aligned} \quad (5-6)$$

3. 边界条件

对于空气流:

除湿过程: $T|_{x=0} = T_{ad}$, $Y|_{x=0} = Y_{ad}$, 再生过程: $T|_{x=L} = T_{reg}$, $Y|_{x=L} = Y_{reg}$ (5-7)

对于吸附剂层:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_w}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial T_w}{\partial x} \Big|_{x=L} &= 0 \\ \frac{\partial W}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial W}{\partial x} \Big|_{x=L} &= 0 \end{aligned} \quad (5-8)$$

5.2.3 湿空气和干燥剂的物理性质

5.2.3.1 湿空气的物理性质

安东尼 (Antoine) 饱和水蒸汽压方程^[97]:

$$p_{ws} = \exp\left(23.196 - \frac{3816.44}{T_w - 46.13}\right) \quad (5-9)$$

式中, T_w 为干燥剂温度, K 。

湿空气的含湿量和相对湿度的换算关系^[98]:

$$Y_w = \frac{0.62188 p_w}{p_{atm} - p_w} = \frac{0.62188 \phi_w}{p_{atm} / p_{ws} - \phi_w} \quad (5-10)$$

5.2.3.2 干燥剂的物理性质

1. 干燥剂的有效密度、比热和导热系数^[99]

(a) 干燥剂吸附水分之后的密度，可以通过下式计算：

$$\rho_d = (1 - \varepsilon_d)[(1 - \phi_s)\rho_p + \phi_s\rho_s] + \varepsilon_d\rho_w \quad (5-11)$$

式中： ρ_p 、 ρ_s 、 ρ_w 分别为多孔硅胶基材、浸渍氯化钾盐和水的密度， ε_d 为多孔介质的孔隙率。 ϕ_s 为浸渍盐的体积百分比。单纯的硅胶干燥剂 $\phi_s = 0$ 。

(b) 干燥剂的比热：

$$c_d = \frac{(1 - \varepsilon_d)\rho_p[(1 - \phi_s)c_p + \phi_s c_s] + \varepsilon_d\rho_w c_w}{\rho_d} \quad (5-12)$$

式中： c_p 、 c_s 、 c_w 分别为多孔硅胶基材、浸渍氯化钾盐 and 水的比热，

(c) 干燥剂的有效导热系数

$$\lambda_{eff} = (1 - \varepsilon_d)[(1 - \phi_s)\lambda_p + \phi_s\lambda_s] + \varepsilon_d\lambda_w$$

式中： c_p 、 c_s 、 c_w 分别为多孔硅胶基材、浸渍氯化钾盐和水的比热，

2. 干燥剂吸附热

吸附热 q_{ad} 方程^[99]：

$$q_{ad} = L(1.0 + 0.2843e^{-0.0001m}) \quad (5-13)$$

式中， L 为饱和水的冷凝潜热， J/kg 。

3. 水分在吸附剂微孔道中的有效扩散系数

水蒸气通过多孔介质的扩散可能存在水蒸气在空气中的分子扩散、努森扩散或者表面扩散，也可能这三种扩散同时存在，这主要和多孔介质的孔径、外界的压力有关。如果孔径比水蒸气分子的平均自由程大，那么分子之间的相互碰撞要比分子和孔壁之间的碰撞更频繁，则水蒸气分子扩散成为主要控制因素。分子扩散系数可以通过气体动力学理论来计算，具体计算公式如下：

$$D_{m0} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda, \text{ m}^2\text{s}^{-1} \quad (5-14)$$

对于水蒸气—空气湿和物，分子扩散系数可以由以下公式计算：

$$D_{m0} = 1.735 \times 10^{-5} \frac{T^{1.75}}{P}$$

式中： T —空气温度

P —空气中水蒸气分压力

当多孔介质的孔径较小或是水蒸气分压力较低时，水分子的扩散属于努森扩散，

扩散阻力主要是分子和孔壁碰撞引起的。为了便于计算，假设孔道是直的空筒，根据气体动力学理论可得 Knudsen 扩散系数：

$$D_k = 97r_p \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (5-15)$$

式中 D_k — Knudsen 扩散系数， m^2/s ；

r_p — 吸附剂颗粒的孔半径， m ；

T — 流体温度， K ；

M — 吸附质的分子量。

对于一些中孔的多孔介质来说，一般水蒸汽在孔通道中的扩散过程，需要考虑分子扩散和努森扩散同时存在，那么水蒸汽在孔通道中的综合扩散系数可以近似表示成并联扩散的形式：

$$\frac{1}{D_s} = \frac{1}{D_{ic}} + \frac{1}{D_k} \quad (5-16)$$

对于表面扩散，K. J. Sladek 等根据机械弹跳模型，假定跳跃频率是表面浓度（通过吸附热来表征）的函数，通过对扩散实验数据的关联，得到如下表面扩散系数的表达式^[54,55]：

$$D_s = D_0 \exp\left(-0.974 \times 10^{-3} \frac{q_s}{RT}\right) \quad (5-17)$$

式中， $D_0 = 1.6 \times 10^{-10} m^2/s$ ，上式仅对光滑表面成立，当涉及到粗糙壁面时，须引入弯曲因子 τ_s ，从而计算有效表面扩散系数 D_{se} ^[54]：

$$D_{se} = \frac{D_s}{\tau_s} = \frac{D_0}{\tau_s} \exp\left(-0.974 \times 10^{-3} \frac{q_s}{RT}\right) = D_{se0} \exp\left(-0.974 \times 10^{-3} \frac{q_s}{RT}\right) \quad (5-18)$$

5.2.3.3 传热和传质系数

此外，在除湿和再生过程中的传热和传质系数分别由以下三式确定：

$$Nu_z = Sh_z^{1.00} \quad (5-19)$$

$$\alpha = \frac{Nu_z \lambda P}{4A} \quad (5-20)$$

$$K_y = \rho_s \frac{Sh_s DP}{4A} \quad (5-21)$$

在通常情况下，空气在转轮除湿通道中的流动雷诺数 Re 小于 2300，属层流范围，层流充分发展所固有的特性和忽略粘性耗散决定了通道内层流充分发展段换热的努谢尔特数 Nu 为常量。1986 年 Incropera 和 Dewitt^[101] 通过实验研究拟合得到流体在层流流动时，努谢尔特数和流动通道横截面比率 ξ 之间的函数关系，见图 5-3。

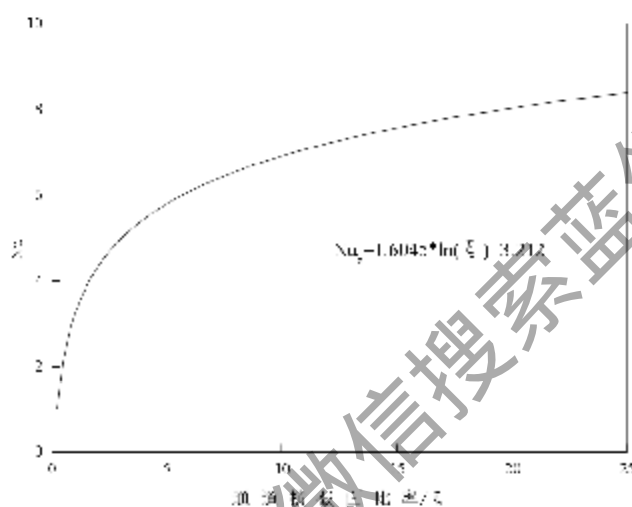


图 5-3 Nu 和流动通道横截面比率之间的函数关系

Fig 5-3 Graph of Nusselt number versus cross section ratio

5.2.4 数学模型的求解

将偏微分方程 (5-1) ~ (5-5) 离散，其中时间偏微分离散成向后差分、对流项离散成迎风差分形式，而扩散项离散成中间差分的形式。采用全选三元高斯—约当消去法 (Gauss-Jordan elimination method)，通过计算机编程进行求解^[98, 102] 离散的线性差分方程。数值计算所采用的系统参数 (包括物性参数、结构参数和运行参数) 详见表 5-1。模拟计算起始于再生过程的开始时刻。

表 5-1 数值计算所采用参数

空气及水蒸气的物性参数	
干空气的导热系数 λ (W/m·K)	0.0321
干空气的定压比热 c_{ps} (J/kg·K)	1009
干饱和水蒸汽的定压比热 c_{pw} (J/kg·K)	2028.1
饱和水的定压比热 c_w (J/kg·K)	4179
饱和水的蒸发潜热 J (kJ/kg)	2358
干燥剂的物性参数	
硅胶的定压比热 c_s (J/kg·K)	921

硅胶的导热系数 $\lambda_p(W/m\cdot K)$	0.175
硅胶的密度 (kg/m^3)	1200
氯化锂金属盐的定压比热 $c_p(J/kg\cdot K)$	3000
氯化锂金属盐的导热系数 $\lambda_m(W/m\cdot K)$	0.65
氯化锂金属盐的密度 (kg/m^3)	1200
硅胶吸附颗粒的孔径	0.0000036
复合干燥剂吸附颗粒的孔径	0.0000039
孔隙率	0.4
干燥剂转轮的结构参数	
通道半高度 (m)	0.007
通道半宽度 (m)	0.007
纵横比 $\xi(2a/b)$	2
Nu_2	4.12
Sh_2	4.32
干燥剂层的厚度 (m)	0.0001

利用上述传热传质模型对第4章实验室制备的几个新转轮（硅胶转轮、复合干燥剂转轮）在表5-2所列的几组运行工况下的除湿量进行了模拟计算，并将计算结果和实验结果进行了比较，如图5-4所示。发现在绝大多数情况下，两者的相对误差在±15%内。

表5-2 数值计算所用的运行工况

转轮所用材质	处理空气进口温度 $(^{\circ}C)$	处理空气进口相对湿度	再生温度 $(^{\circ}C)$	转速 (rpm)	厚度 (mm)
硅胶	26	43%	100	16	100
硅胶	26	42%	80	20	100
硅胶	30	62%	80	16	16
硅胶	26	42%	80	12	100
硅胶	30	62%	80	12	16
硅胶	30	62%	60	12	16
硅胶	26	44%	60	16	100
硅胶	26	43%	60	12	100
复合干燥剂	30	55%	80	16	16
复合干燥剂	28	42%	100	16	100
复合干燥剂	30	55%	80	12	16
复合干燥剂	30	55%	60	16	16

复合干燥剂	28	42%	80	16	100
复合干燥剂	28	42%	100	12	100
复合干燥剂	27	47%	60	20	100
复合干燥剂	30	52%	80	12	16

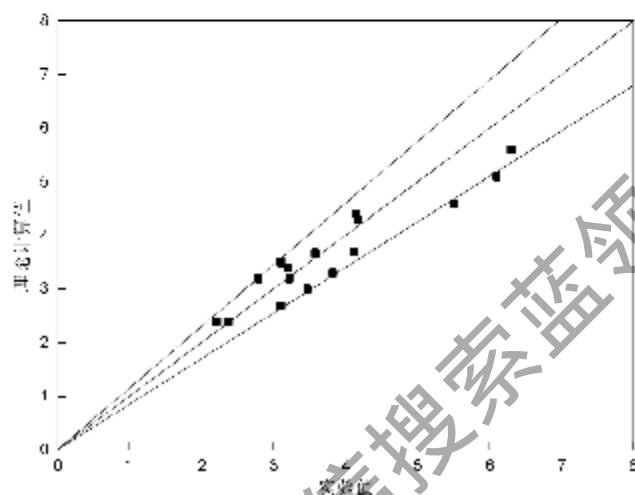


图 5-4 除湿量模拟计算结果与实验值的比较

Fig 5-4 Comparison of the simulation results with the experimental data of dehumidification amount

基于上述大量实验值和理论值的比较，认为该传热、传质模型在一定运行工况范围内具有较高的可靠性。能够反映除湿转轮的传热、传质特性。可以用来分析和预测转轮的除湿性能。

5.3 除湿转轮除湿性能强化研究

影响除湿转轮除湿性能的因素很多，主要包括：（1）干燥剂的吸附等温吸附特性，干燥材料的热惰性、传热传质性质，除湿转轮厚度、除湿转轮再生区角度；（2）处理空气进口温湿度、再生空气进口温湿度，转轮转速等。

W. Zheng^[103]等人的研究指出：除湿转轮的除湿性能取决于旋转速度、干燥剂的吸附特性和除湿转轮的尺寸，其中除湿转轮的转速是优化除湿转轮的关键参数。图 5-5 给出了转轮除湿量随着转速的变化。在干燥剂吸附过程中，干燥剂表面温度越高、含湿量越大，干燥剂和处理空气之间的热湿交换能力越小。因此，转轮刚进入处理空气区时需要一定时间将干燥剂冷却到有足够吸湿能力。从图中可以看到，当转速较高时，转轮不能充分冷却，可用的除湿区变的非常窄；对于再生过程，干燥剂得不到充分的解吸，转轮的除湿性能也会随之下降。因此，整个除湿区的平均除湿性能下降。另一方面，当转轮转速较低时，干燥剂具有足够的时间加热、冷却，在迁入处理区开始部分，可以获得足够的吸湿能力，但是随着吸附量的不断增加，在随后的区域里，转轮

的除湿能力下降了；对于再生区如果转速太低，虽然在初始部分，干燥剂能够充分解吸，但是在随后的部分，由于除湿区大量的吸附水蒸气，所以明显的解吸很难发生，除湿性能下降。

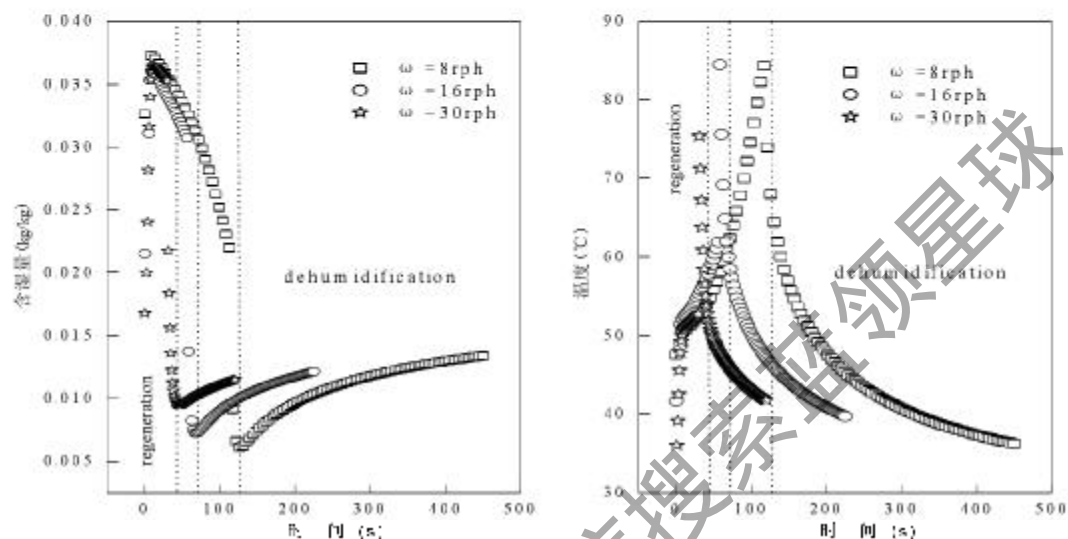


图 5-5 转速对除湿和再生过程的影响

Fig 5-5 Influence of the rotation speed on the dehumidification and regeneration process

综合考虑除湿和再生效果，转速应该足够低，确保经过高温再生之后在处理区干燥剂能够得到快速的冷却。还应该足够高，使得处理区干燥剂的含湿量远低于平衡状态吸附量。单位时间内保持高的吸水能力。这些矛盾的作用结果导致，势必存在着一个最优转速，使得转轮除湿量最大。

为了对转轮的除湿性能进行强化，下面将具体研究转轮的性能参数（硅胶定压比热、卤素盐定压比热）、结构参数（转轮厚度、转轮再生解吸角）、和运行参数（再生温度、处理空气进口温度、再生空气进口含湿量、处理空气进口含湿量、再生空气流速和处理空气流速）对最优转速的影响。

5.3.1 性能参数对最优转速的影响

图 5-6 模拟了转轮硅胶、卤素盐的定压比热对转轮最佳转速的影响。如图所示，随着硅胶、卤素盐定压比热的增加，转轮的除湿量均下降，而且对应的最佳转速变小。这主要是因为，当干燥剂的定压比热增加时，干燥剂质量不变的基础上，干燥剂的热容增加了，这将意味着转轮的热惰性变大了，干燥剂的加热、冷却的速度都变慢，所以必须靠降低转轮转速来加速转轮的加热、冷却过程，进而提高转轮的除湿量。对比图 5-6a 和 5-6b，可以发现硅胶材料的定压比热对转轮转速和除湿量的影响更大，这主要是因为，和硅胶相比，卤素盐具有较低的含量。

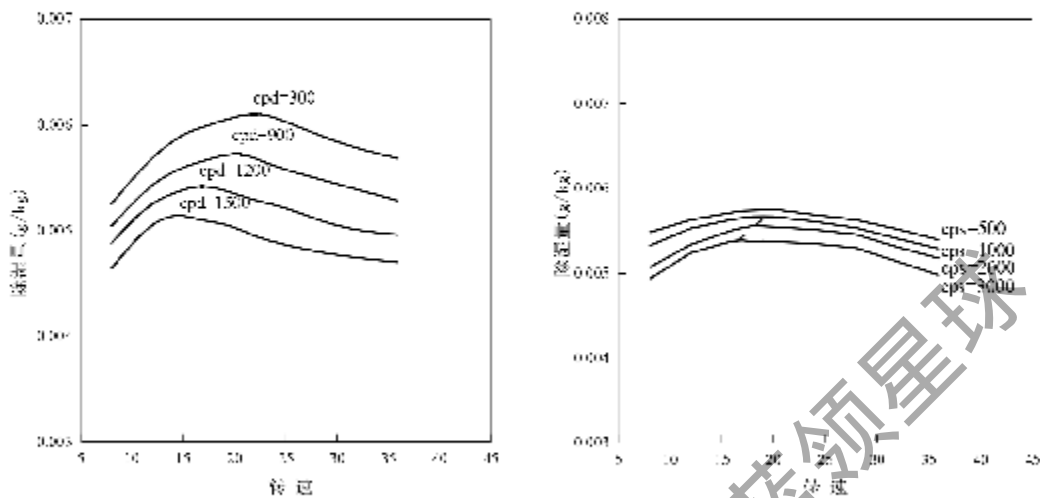


图 5-6 硅胶和基质盐的定压比热对最优转速的影响

Fig 5-6 The effects of isobaric specific heat of silica gel and matrix on the optimal rotation speed

5.3.2 结构参数对最优转速的影响

除湿转轮的厚度对转轮的除湿量有很大的影响。图 5-7 给出了除湿转轮最优转速和转轮厚度之间的关系。从图中可以看出，随着转轮厚度的增加，除湿转轮的对应最优转速降低。当转轮厚度为 50mm 时对应的最优转速为 36rph，当转轮厚度增加到 100mm 时对应的最优转速为 20rph，当厚度进一步增加到 200mm 时，对应的最优转速为 16rph。这主要是由于转轮厚度越大，无论是吸附侧，还是再生侧的换热都不充分，对于处理空气侧，由于通道前段干燥剂在吸附水蒸气的时候放出大量的吸附热，使通道后段的温度不能降低到吸附所需要的工作温度，使得吸附过程不充分。而对于再生空气侧，由于转轮太厚，用于后段解吸的能量大大降低，使得解吸无法充分进行。因此，需要采用低转速使除湿转轮有足够的时间冷却或加热；反之，薄转轮则不存在换热不充分问题，所以应该尽可能提高转速使两侧干燥剂的含湿量远离干燥剂的平衡吸附量。图中还可以观察到，转轮厚度为 100mm 时，除湿性能比较稳定，而当转轮厚度为 200mm 时，随着转速的增加性能衰减较大，这说明如未转轮太后也会造成干燥剂不能充分利用。但是如果转轮太薄，会没有足够的将处理空气出口湿度降到较低。所以在模拟范围内的转速，100mm 厚的转轮会取得较稳定的除湿效果。

再生区角度的改变直接影响转轮的吸附/解吸的时间，对转轮的除湿性能造成较大的影响。如图 5-8 所示，当再生角度增加时，对应的最佳转速增大。这主要是由于再生角度增加，会缩短吸附的时间。如果转速提高会提高单位时间干燥剂的吸附量，因此会弥补吸附时间变短的遗憾，进而强化了除湿过程。图 5-8 的模拟结果显示，当转速大于 8rph 的时候，再生角度越大，除湿量越高。从图中还可以观察到，即使是转速较高的情况下，随着再生角度的增加，转轮的除湿量的增加趋势也下降了。当转速等于 8rph 的时候，随着再生角度增大，除湿量先增加后下降，即存在一个最大值。此外，如果再生角度过大，将会导致再生能耗的增加，所以再生角度的取值必须考虑转轮的实际用途。

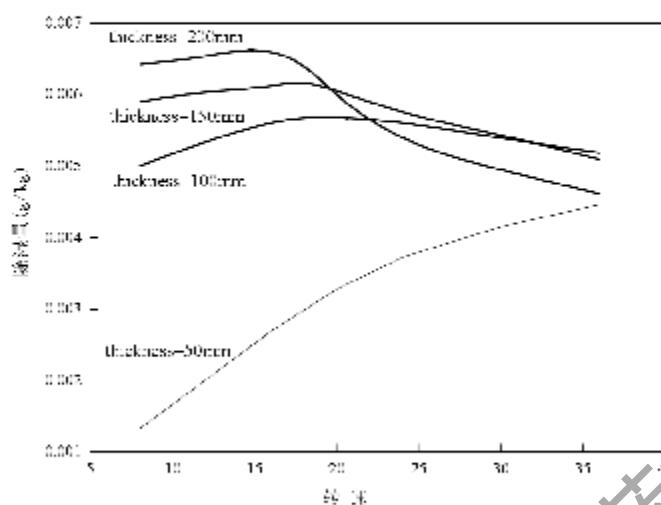


图 5-7 转轮厚度对最优转速的影响
Fig 5-7 Influence of the thickness on the rotation speed

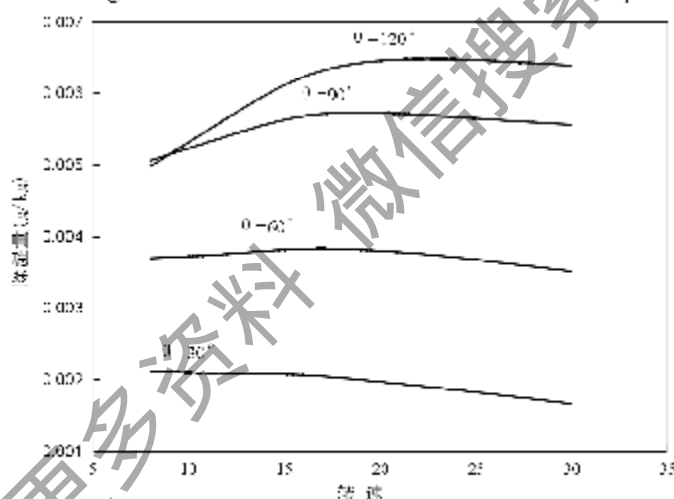


图 5-8 再生区角度对最优转速的影响

Fig 5-8 Influence of the regeneration angle on the rotation speed

5.3.3 运行参数对最优转速的影响

图 5-9 给出了再生温度对除湿转轮最优转速的影响。随着再生温度的升高，除湿转轮的最优转速变大。这主要是因为，再生温度越高，干燥剂的解吸过程进行的越充分，此时，高转速带来再生不充分的负面影响和高再生温度带来的正面作用相比，就不占主导作用。此时，高转速强化转轮除湿性能的一面得到体现，所以再生温度越高，相应的最优转速越大。

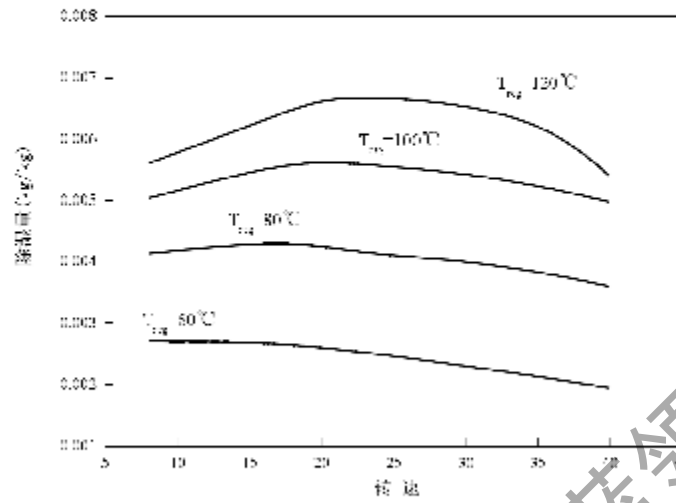


图 5-9 再生温度对最优转速的影响

Fig 5-9 Influence of the regeneration temperature on the rotation speed

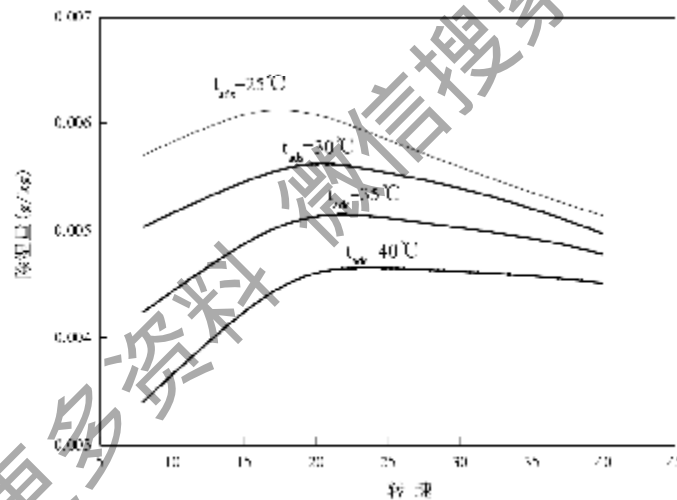


图 5-10 处理空气进口温度对最优转速的影响

Fig 5-10 Influence of the process air temperature on the rotation speed

图 5-10 模拟了处理空气进口温度对除湿转轮最优转速的影响，最优转速随着处理空气进口温度的升高而增大。这主要是因为随着处理空气进口温度的提高，处理空气和干燥剂之间的传热传质能力提高。因此需要提高转速来尽可能使转轮的运行干燥剂处于非吸附平衡状态下运行，增加转轮的除湿量。

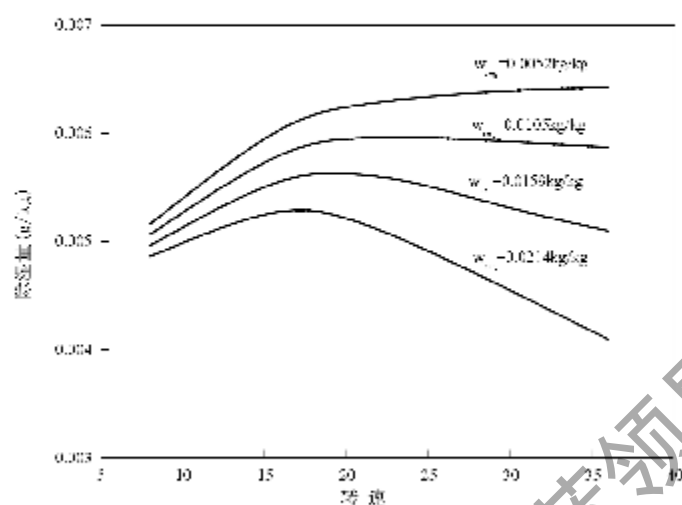


图 5-11 再生空气进口绝对含湿量对最优转速的影响

Fig 5-11 Influence of the regeneration air inlet humidity ratio on the rotation speed

最优转速和再生空气进口含湿量之间的关系如图 5-11 所示。随着再生空气进口含湿量的增加，除湿转轮的最优转速将会下降。这主要是由于，随着再生空气进口含湿量增加，再生侧干燥剂和湿空气解吸势能变小，因此，只有靠降低转轮转速来使得转轮能够充分解吸。

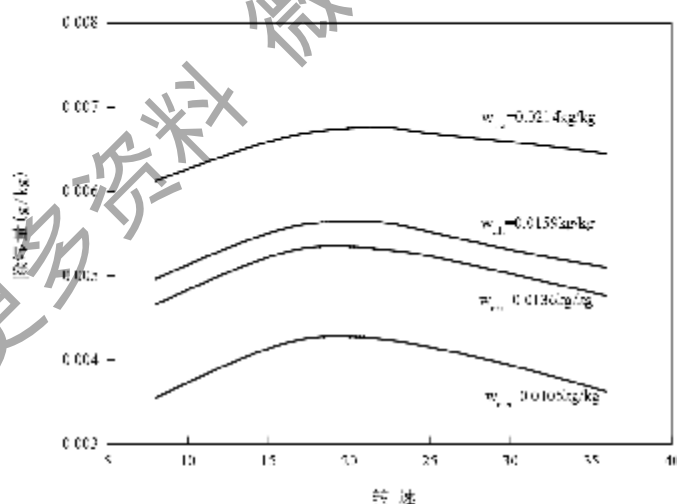


图 5-12 处理空气进口绝对含湿量对最优转速的影响

Fig 5-12 Influence of the process air inlet humidity ratio on the rotation speed

图 5-12 给出了处理空气进口含湿量对除湿转轮最优转速的影响。随着处理空气进口含湿量的增加，除湿转轮的最优转速将会增加，不过趋势并不是很明显，这主要是由于，随着处理空气进口含湿量增加，处理空气侧干燥剂和湿空气传质能力变大，吸

附速度变大了，达到平衡吸附量的时间变短。因此，为了和干燥剂的吸附特性匹配，需要提高转轮转速来强化转轮的除湿性能。

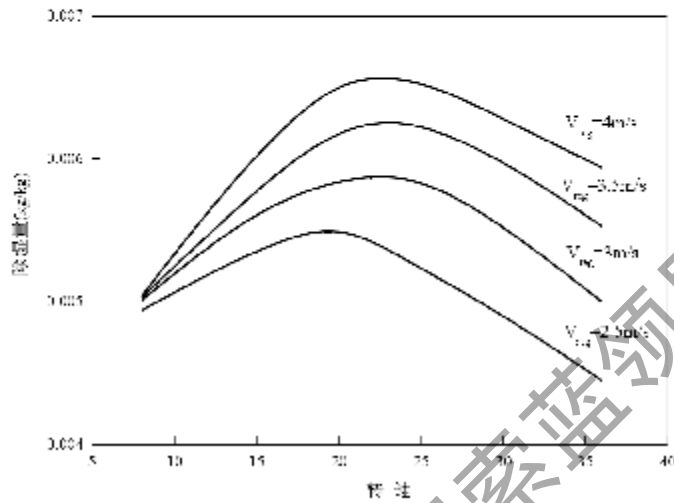


图 5-13 再生空气进口风速对最优转速的影响

Fig 5-13 Influence of the regeneration air inlet flow rate on the rotation speed

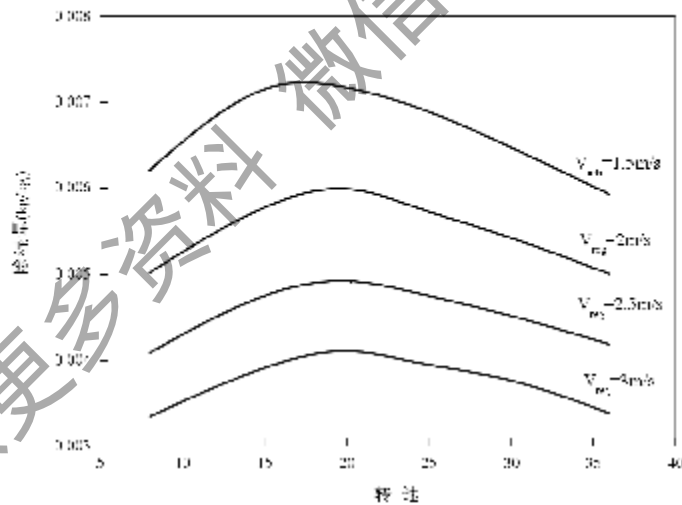


图 5-14 处理空气进口风速对最优转速的影响

Fig 5-14 Influence of the process air inlet flow rate on the rotation speed

图 5-13 和图 5-14 给出了最优转速随着再生空气流量和处理空气流量的变化。结果显示，随着再生风速和处理风速的增加，转轮的最优转速都略微变大。以再生风速为例进行说明，当再生风速从 2.5m/s 提高到 3m/s 时，最佳转速从 20rph 提高到 24rph。但是当风速进一步提高时，最佳转速就一直保持在 24rph。

5.4 本章小结

本章在合理的假设条件下，建立了陶瓷基复合干燥剂转轮的数学模型，模型方程包括了干燥剂、湿空气除湿/再生过程的传热、传质平衡方程。与过去文献中报道的数学模型相比，在建立干燥剂热质平衡方程时，本文不仅考虑了轴向导热，而且同时考虑了一般扩散、努森扩散和表面扩散，使其建立的数学模型更真实地反应传热、传质过程。利用大量的实验数据验证了模型的合理性，发现理论模型和试验数据的误差在15%以内。在此基础上探讨了转轮的物性参数、结构参数和运行参数对转轮最优转速的影响。得到以下结论：

1. 干燥剂的比热容越小，其除湿能力越高，对应的最优转速越高。
2. 厚度较厚的转轮对应的转速应该尽可能低，反之，薄转轮应该尽可能的提高转轮的转速；在相对转速较高的条件下，增加再生区角度会提高转轮的除湿性能。
3. 再生空气进口温度越高，对应的最佳转速越大；再生空气进口相对湿度越高，对应的最佳转速越低；最佳转速随着处理空气温度和绝对含湿量的增加而升高。再生空气和处理空气的流量对最佳转速的影响甚微。

第六章 复合干燥剂混合除湿空调节能特性

6.1 概述

传统的电驱动的压缩式制冷空调系统的制冷量包括显热负荷、潜热负荷。通常为了满足潜热负荷的要求，空调机组需要对空气实行过冷却处理达到除湿的目的，不仅浪费了大量的电能，而且降低了压缩机的性能，尤其是在高湿季节，蒸发器不仅有结霜的可能，而且压缩机耗电更多。热源驱动的干燥剂制冷技术，最初应用于精密仪器生产车间、冷库等工业设施。由于干燥制冷技术可以利用余热、太阳能等低品位能源作为再生热源，转变了能源利用方式，节约了高品位能源，正逐渐被应用到民用建筑的空调系统中，以缓解目前城市用电压力。简单的干燥冷却装置虽然节能、对大气无污染，但是将该系统应用于热湿气候条件下，为了满足显热负荷，干燥装置需要对处理空气实现过干燥过程，这种情况下运行的干燥冷却系统性能将会降低^[76]。

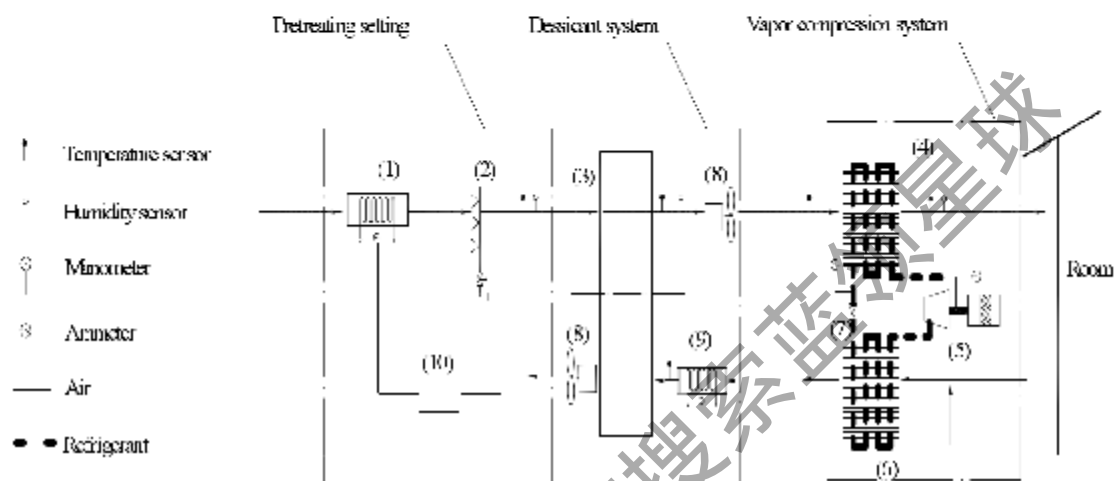
干燥剂除湿复合空调系统，将干燥剂的亲水性和传统压缩制冷系统传热效果好的优点结合在一起，由干燥剂转轮承担潜热负荷，压缩式制冷系统承担显热负荷。不仅可以实现温湿度单独控制，而且改善了蒸发器的工作性能，节约了能量。国内外研究者对液体干燥剂复合除湿系统做了一些理论及实验研究^[124,73]。而国内在这方面的研究较少，本章通过借鉴国内外研究经验，建立了干燥剂转轮除湿复合空调系统实验台，并对其热工性能进行了理论及实验分析，为进一步优化系统提供依据，使复合系统各部件性能更匹配。

6.2 干燥剂混合除湿空调系统实验装置

干燥剂除湿复合空调系统实验装置的示意图见图 6-1。实验台外观见图 6-2。实验装置包括以下几部分：预处理装置（1、2）、转轮装置（3、8、9）、压缩式制冷装置（4、5、6、7）。干燥剂除湿复合空调系统空气处理的热湿过程见图 6-3。

空气预处理装置包括一个电加热器（1）和一个电热式加湿器（2）。处理空气经过预处理装置后，温度和湿度达到设定进口状态 A。然后，处理气（流经过干燥转轮（3）除湿后达到状态 B，温度升高、湿度降低。同时，再生空气经过电加热器（9）加热达到要求的再生温度之后（状态 E），进入干燥转轮内对干燥剂进行再生，状态 F。然后，将从转轮出来的高温、低湿的空气送入蒸汽压缩式制冷装置，热空气经过蒸发器（4）冷却后达到理想的送风温度状态 C，送入室内。从图 6-3 可以看出，如果除湿过程（A-B）比较完全，那么压缩制冷装置中的蒸发器将仅承担显热负荷（B-C），可见干燥剂除湿空调系统能够实现热负荷和湿负荷的分别处理，达到温度、湿度分别控制的目标。

实验中涉及的温度和湿度采用型号为 TH1-N263A 温湿度传感器。为了计算系统的 COP，需要系统的耗电量，因此采用量程为 0~10A 电流计来测试系统的耗电量。干燥剂除湿复合空调系统中采用的干燥剂转轮是第 5 章测试的由工厂加工制造的复合干燥剂转轮，转轮的直径 $\phi=40\text{cm}$ ，厚度 $\delta=20\text{cm}$ 。



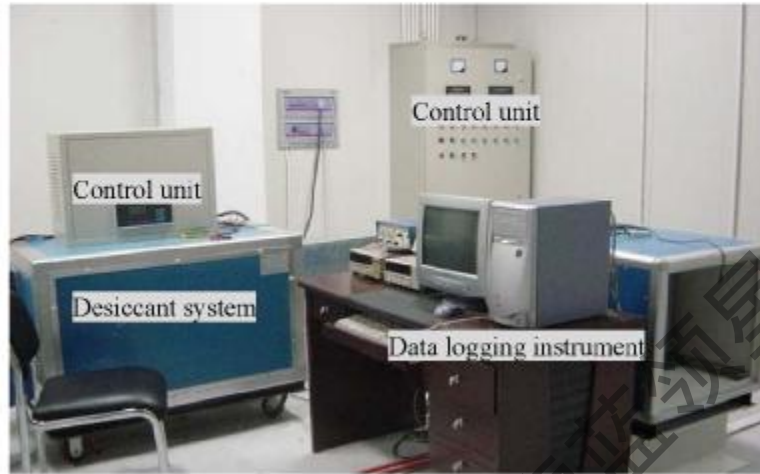
- 1) 加热器 2) 加湿器 3) 控制装置 4) 除湿转轮 5) 换热器 6) 蒸发冷却器 7) 处理风机
8) 再生加热器 9) 再生风机 10) 蒸发器 11) 热力膨胀阀 12) 冷凝器 13) 压缩机

图 6-1 干燥剂转轮除湿复合空调实验系统示意图

Fig 6-1 Schematic of the hybrid desiccant wheel air-conditioning system



(a)



(b)

图 6-2 干燥剂转轮除湿复合空调实验系统示意图
Fig 6-2 The photo of the hybrid desiccant assisted system

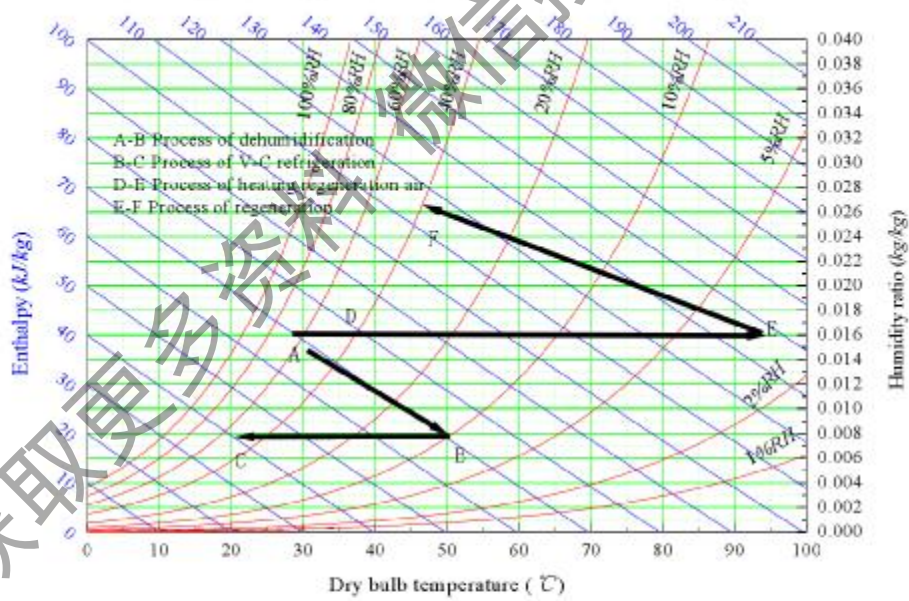


图 6-3 干燥剂除湿复合空调系统空气处理过程在焓湿图上的示意
Fig 6-3 Psychrometric process of the hybrid desiccant system

6.3 干燥剂混合除湿空调系统理论模型

6.3.1 除湿转轮的模型

第 5 章已经建立了干燥剂除湿复合空调系统中重要部件：除湿转轮的数学模型。并且在一系列运行工况下验证了模型的可靠性。因此，在本章模拟复合空调系统的性能时采用该模型计算除湿转轮的出口状态。

6.3.2 压缩式制冷系统的模型

6.3.2.1 蒸发器模型

由于本章将重点放在当干燥剂转轮承担潜热负荷时，研究不同运行工况下压缩制冷系统中蒸发器运行情况。所以在模拟压缩制冷系统运行时将侧重于蒸发器的建模。本文采用分布参数法建立蒸发器的数学模型。为了使建立模型，作了如下假设：

- 1) 蒸发器内制冷剂沿水平管作一维流动；
- 2) 蒸发器两侧的空气和制冷剂是不可压缩的并处于热平衡；
- 3) 制冷剂蒸汽和液体之间、液体和管壁之间的摩擦力忽略；
- 4) 忽略蒸发器管壁轴向导热。

在以上假设的基础上建立了蒸发器的传热模型包括管内制冷剂侧、管壁及管外空气侧三部分。

6.3.2.1.1 制冷剂侧

制冷剂在蒸发器中的流动可分为两个阶段，即两相区和过热区。由于从节流装置来的换热器入口制冷剂干度一般在 0.2 左右，且制冷剂流量较高，所以认为两相区的流体呈环状流。

1. 两相区

- 质量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{\alpha} \rho_v + (1 - \bar{\alpha}) \rho_L] + \frac{\partial}{\partial z} [\bar{\alpha} \rho_v u_v + (1 - \bar{\alpha}) \rho_L u_L] = 0 \quad (6-1)$$

- 能量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t} [\bar{\alpha} \rho_v i_v + (1 - \bar{\alpha}) \rho_L i_L] + \frac{\partial}{\partial z} [\bar{\alpha} \rho_v u_v i_v + (1 - \bar{\alpha}) \rho_L u_L i_L] = \frac{4}{D} \dot{q}_w \quad (6-2)$$

式中：

$$\dot{q}_w = \alpha_w (t_{w,i} - t_w) \quad (6-3)$$

关于制冷剂的沸腾换热系数，文献 105-110 分别给出了一些研究者的研究成果。本文采用 Lockhart-Martinelli 参数，分别计算局部换热系数^[111]。

$$\alpha_{pr} = \begin{cases} \alpha_r(x), 0 < x < x_d \\ \alpha_r(x_d) [(x - x_d)/(1 - x_d)]^2 (\alpha_r(x_d) - \alpha_s), x > x_d \end{cases} \quad (6-4)$$

$$\alpha_r(x) = 3.4 \left(\frac{1}{X_g}\right)^{0.45} 0.023 (\lambda_L / D_i) \text{Re}_L^{0.8} \text{Pr}_L^{0.3} \quad (6-5)$$

X_g 为 Lockhart-Martinelli 参数, 由下式确定:

$$X_g = \left(\frac{1-x}{x}\right)^{0.5} \left(\frac{\mu_L}{\mu_V}\right)^{0.25} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L}\right)^{0.5} \quad (6-6)$$

• 动量守恒方程

由于动量传递平衡过程非常快, 动量方程将建成不受时间约束的。

$$\frac{\partial}{\partial z} [\bar{\alpha} \rho_V u_r^2 + (1 - \bar{\alpha}) \rho_L u_L^2] = - \frac{\partial p}{\partial z} \quad (6-7)$$

当 $\bar{\alpha} = 1$ 时方程 (6-1)、(6-2)、(6-3) 和方程 (6-7) 就可以用来描述过热区流体。制冷剂在过热区的换热系数 α_s 由下面的 Dittus-Boelter 关系式确定:

$$\alpha_s = 0.023 \text{Re}_s^{0.8} \text{Pr}_s^{0.4} \lambda_s / D_i \quad (6-8)$$

6.3.2.1.2 管壁部分

• 能量守恒方程

$$c_p \rho_w M_{pw} \frac{\partial t_{pw}}{\partial t} = \dot{Q}_s - \dot{Q}_r \quad (6-9)$$

6.3.2.1.3 空气侧

• 质量守恒方程

$$\frac{d(\dot{m}_a' d_a)}{dz} = (\pi D_o) w_a \quad (6-10)$$

• 能量守恒方程

$$\frac{d(\dot{m}_a' i_a)}{dz} = (\pi D_o) \dot{q}_{a,r} \quad (6-11)$$

式中空气侧的全热换热量为

$$\dot{q}_{a,r} = \frac{(A_o + \eta_f A_f)}{\pi D_o \Delta z} \alpha_{a,r} (i_a - i_{r,w}) \quad (6-12)$$

在文献[112-115]中,对翅片管换热器的空气侧换热系数进行了研究,并提出了相应的计算公式。本文采用 j 因子法确定空气侧的换热系数^[105,111],即空气侧的全热换热系数:

$$\alpha_{a,s} = \frac{\dot{m}_a j_t}{A_{min} Sc_a^{1/3}} \quad (6-13)$$

j_t 为全热换热的 j 因子,由下式确定:

$$j_t = \left| \frac{1 - 1280n Re_1^{-1.2}}{1 - 5120 Re_1^{-1.2}} \right| \left| 0.0014 + 0.2618 \times JP \times (0.95 - 4 \times 10^{-5} Re_3^{1.2}) \right| F_s^2 \quad (6-14)$$

空气侧的显热换热量

$$\dot{q}_{a,s} = \frac{(A_o + \eta_f A_f)}{\pi D_o L} \alpha_{a,s} (t_a - t_{ref}) \quad (6-15)$$

式中空气侧的显热换热系数 $\alpha_{a,s}$ 由下式确定:

$$\alpha_{a,s} = \frac{\dot{m}_a c_{p,a} j_s}{A_{min} Pr_a^{1/3}} \quad (6-16)$$

j_s 为显热换热的 j 因子,由下式确定:

$$j_s = \left| \frac{1 - 1280n Re_1^{-1.2}}{1 - 5120 Re_1^{-1.2}} \right| \left| 0.0014 + 0.2618 \times JP \times (0.84 - 4 \times 10^{-5} Re_3^{1.2}) \right| \quad (6-17)$$

由公式(6-12)(6-15)分别确定了空气侧的全热换热量和显热换热量后,水蒸气的质量流量由下式确定:

$$\dot{W}_a = (\dot{q}_{a,s} - \dot{q}_{a,l}) / \gamma \quad (6-18)$$

方程(6-1)~(6-18)为蒸发器的数学模型。对上述偏微分方程进行离散求解,便可以对蒸发器进行分析。求解过程中涉及的制冷剂的热力性质,我们采用文献[116]提出的方法进行拟合。

6.3.2.2 压缩机模型

小型制冷装置大多采用全封闭往复式压缩机,构造较复杂。本文中采用文献[117]建立的集中参数模型,对压缩机的工作性能进行模拟。

6.3.2.3 热力膨胀阀模型

热力膨胀阀的工作过程可用控制和流量环节来描述。文献[118]认为热力膨胀阀感温包的感受过热度 θ_s 与蒸发器出口过热度 θ_e 的关系可用一阶惯性延迟环节描述,

$$\theta_s(s) = \frac{K_1}{1 + T_1 s} e^{-\tau s} \theta_e(s) \quad (6-19)$$

膨胀阀的流量环节采用如下计算公式：

$$\dot{m} = C_f A_e \sqrt{\Delta P / v} \quad (6-20)$$

6.3.2.4 冷凝器模型

本文采用集中参数的方法对冷凝器建模。忽略冷凝器内制冷剂的流动阻力，建模时只考虑能量守恒方程。

制冷剂侧热量变化-空气热量变化-空气侧和制冷剂侧的热交换量，即

$$\dot{Q} = \dot{m}_r (i_{r,ei} - i_{r,co}) = \dot{m}_a c_{p,a} (t_{a,i} - t_{a,e}) = A_{c,o} K_c \Delta t_m \quad (6-21)$$

将蒸发器模型、冷凝器模型、压缩机模型和膨胀阀模型有机的结合起来就构成了蒸汽压缩制冷系统的模型。对于模型的求解，首先从压缩机吸入口计算，调用压缩机的子程序，可以计算出压缩机出口处制冷剂的参数。然后进入冷凝器的计算，可以计算出冷凝器出口制冷剂的参数以及空气侧的换热量等。调用膨胀阀计算子程序，计算出膨胀阀出口即蒸发器入口处制冷剂的参数。最后调用蒸发器模型，计算出蒸发器出口制冷剂的参数即压缩机入口制冷剂的参数。比较压缩机入口处制冷剂的参数，若满足要求，则进行下一步计算，否则，调整制冷剂的质量流量，重新开始计算。

6.3.3 模型的实验验证

为了验证理论模型，在相近的运行工况下对两种系统的理论计算值和实验测试结果进行了比较，见表 6-1，比较测试值和计算值，发现模拟出口温度和测试温度误差约 4.5%，出口相对湿度误差约为 4.0%。当处理空气进口温度为 30℃，相对湿度为 55%，复合空调系统中蒸汽压缩了系统要比传统蒸汽压缩制冷系统节约 37.5% 的电能。这主要是由于复合空调系统能够分别处理显热和潜热负荷。由于潜热、显热负荷的分开处理，蒸发器的性能得到很大提高。

表 6-1 两种系统实验结果和理论计算的比较($m_a=0.2\text{kg/s}$)

	实验结果		理论计算值	
	蒸汽压缩式系统	复合系统	蒸汽压缩式系统	复合系统
进口温度	30.11℃	30.05℃	30℃	30℃
进口相对湿度	54.6%	54.1%	55%	55%
转轮出口温度		42.7℃		40℃
转轮出口相对湿度		16.05%		19.59%
蒸发器出口温度	16.8℃	19.8℃	16.15℃	18.9℃
蒸发器出口相对湿度	84%	59.6%	86%	64%
再生温度(℃)		100		100
蒸发温度(℃)	7	12	8	13
耗电量(W)	1800	1125	1796	1066
制冷量(W)	6182	5424	6548	5384

显热(W)	3199	5424	3347	5115
潜热(W)	2983	0	3201	269
蒸汽压缩式制冷系统的性能系数	3.43	4.82	3.66	5.05

将表 6-1 中经过复合空调处理后空气的状态点和经过传统空调处理后空气的状态点都表示在同一张焓湿图上, 见图 6-4 所示。比较出口状态点 P_{ho} 和 P_{to} , 发现经过复合空调系统处理过的空气的出口含湿量比经过传统空调处理过的空气的出口含湿量要低 11%, 而空气出口温度却要高 17.9%。

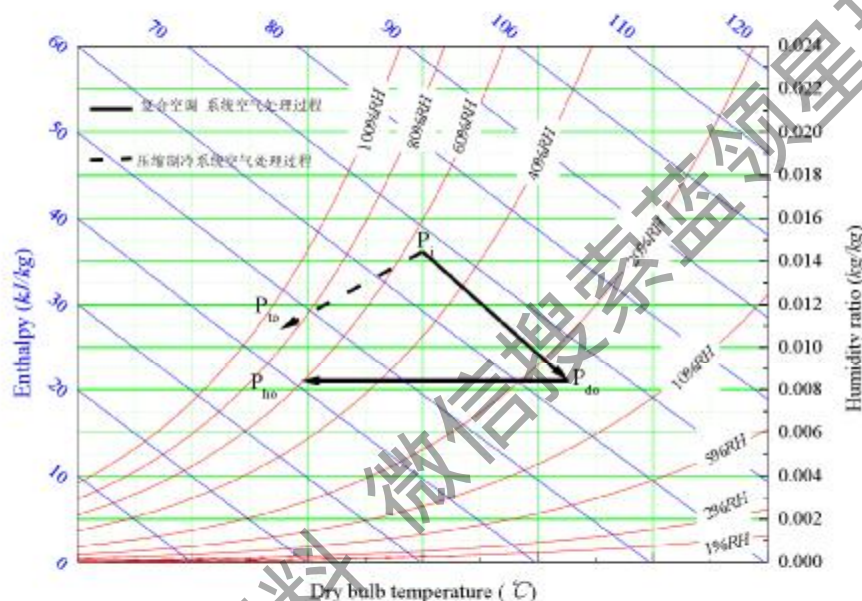


图 6-4 复合空调系统和压缩式空调系统空气处理过程的比较

Fig 6 4 Comparison of air processes for hybrid air conditioner and compression air conditioner

6.4 变工况对混合除湿空调系统性能的影响

本节将在已建立的关于蒸发器的分布模型的基础上, 详细地讨论当干燥剂转轮承担全部或部分潜热负荷时, 蒸发器的运行状态, 以及整个压缩式制冷系统的性能。为了更加明确地评价压缩式制冷系统中蒸发器和整个复合空调系统的性能, 定义了两个指标, 如下:

$$SHF = \frac{\dot{q}_{as}}{\dot{q}_{at}} \quad (6-22)$$

式中: SHF^[119]—蒸发器的显热比;
 q_{as} —蒸发器的显热负荷;

q_{ms} — 蒸发器承担的总负荷

$$\zeta = \frac{\dot{W}_c + \dot{W}_h}{\dot{W}_c} \quad (6-23)$$

式中： ζ — 节电率；

\dot{W}_c — 传统压缩式空调系统的耗电量；

\dot{W}_h — 复合干燥空调系统中压缩式子系统的耗电量；

针对压缩式制冷空调和干燥剂除湿复合空调（以 R22 作为冷媒），本文比较了在变工况下运行的热力学特性。系统采用翅片管式换热器作为蒸发器，蒸发器单根管长 16 米，外径 10mm。

图 6-6 和图 6-7 分别显示了进口温度和相对湿度对传统蒸汽压缩式空调系统蒸发器和复合干燥剂除湿空调系统中蒸发器显热比的影响。在图 6-6 中，传统的压缩式制冷系统的显热比 SHF 沿蒸发器入口下降。这主要是蒸发器两侧的空气（和制冷剂流动方向是叉流式的。制冷剂离开蒸发器时的处于饱和或过热蒸汽状态，因此，冷却能力下降。由于空气的露点温度高于管壁温度，当空气刚进入蒸发器时，水蒸汽冷凝现象很难或者根本不会发生。所以空气进口处的显热比（SHF）很高，几乎等于 1。由于两相区的换热效果增强，所以管壁温度明显的下降，所以蒸发器管壁将会有水蒸汽的凝结现象发生。蒸发器的显热比下降到大约为 0.3，这也就意味着蒸发器产生的冷量 70% 用来除去空气中的湿分。观察图 6-6 还可以发现，当处理空气的进口干球温度保持不变的时候，随着相对湿度增加，显热比下降。当相对湿度增加时，尽管蒸发器的产冷量增加了，但是用来降低空气温度的那部分冷量却减少了，因此，蒸发器的出口温度升高了。从图 6-6 中还可以发现，当相对湿度保持不变时，蒸发器的显热比随着空气进口湿度的升高而下降。和图 6-6 相比，图 6-7 中绝大多数蒸发器的管壁部分的显热比都等于 1。处于湿工况下运行的蒸发器的管段，占整个管段的 25%。和传统压缩式制冷系统相比，干燥剂除湿复合空调系统中，当进口温度和相对湿度增加时，显热比的增加量则越大。

图 6-8 和图 6-9 分别显示了系统处理空气流量分别对压缩式制冷系统和干燥剂除湿复合空调系统中蒸发器的显热比（SHF）的影响。保持其他参数恒定，研究显热比随处理空气流量的变化规律，从图 6-8 中可以发现，随着空气流量的提高，蒸发器的显热比增加。这主要是由于，蒸发器的管壁温度随着处理空气质量流量的增加而增加，导致蒸发器的除湿能力下降，因此蒸发器的显热比升高了。图 6-9 中显示，由于干燥剂良好的吸湿能力，在相同的运行工况下，干燥剂除湿复合空调系统中，蒸发器的显热比提高了。此外，蒸发器显热比的增加量随着处理空气流量的增加而下降。这也许主要是由于随着空气流量的增加，对于单位体积的处理空气的除湿量下降了。

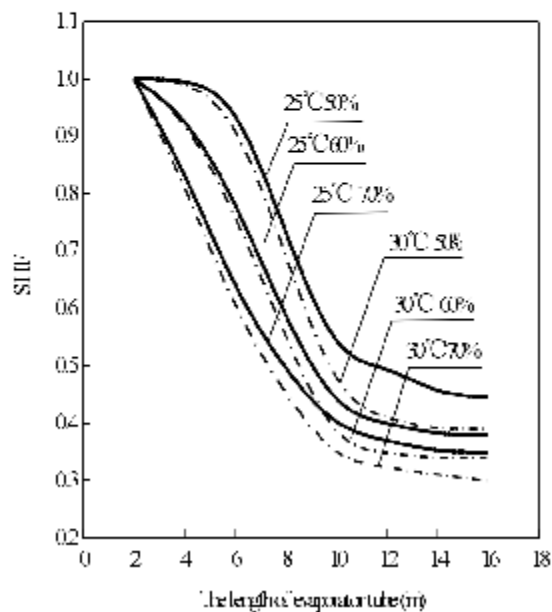


图 6-6 空气温湿度对传统空调显热比的影响
Fig 6-6 Impact of the inlet condition on SHR for the V-C system

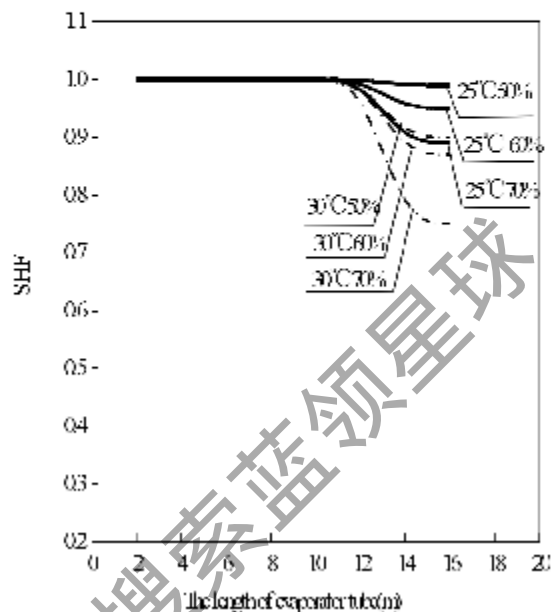


图 6-7 空气温湿度对复合空调显热比的影响
Fig 6-7 Impact of the inlet condition on SHR for the hybrid desiccant system

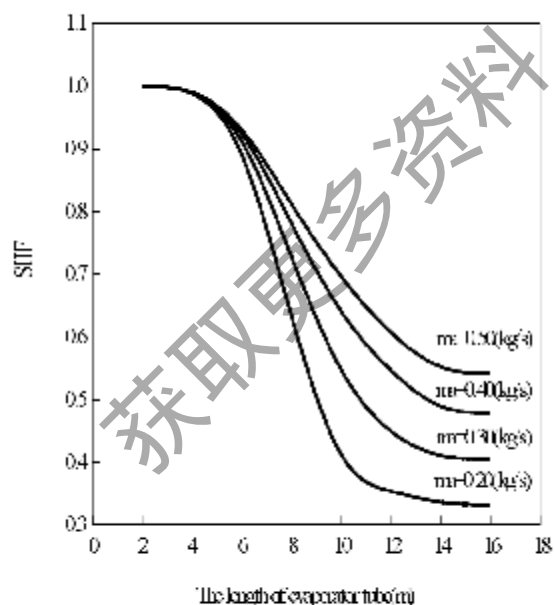


图 6-8 送风量对传统空调显热比的影响
Fig 6-8 Impact of the mass flow rate on SHR for the V-C system

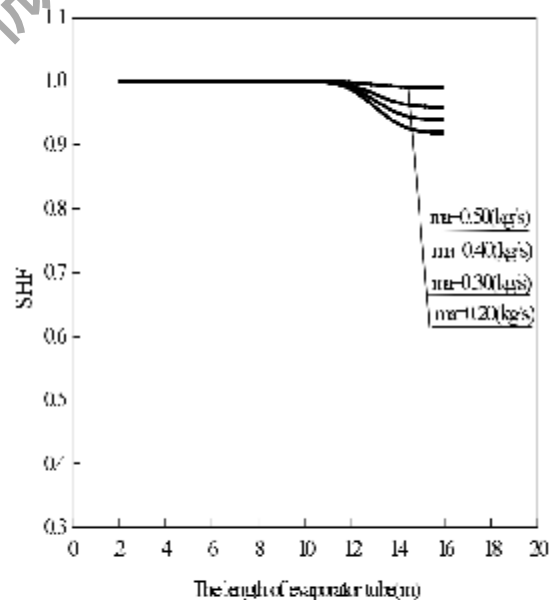


图 6-9 送风量对复合空调显热比的影响
Fig 6-9 Impact of the mass flow rate on SHR for the hybrid desiccant system

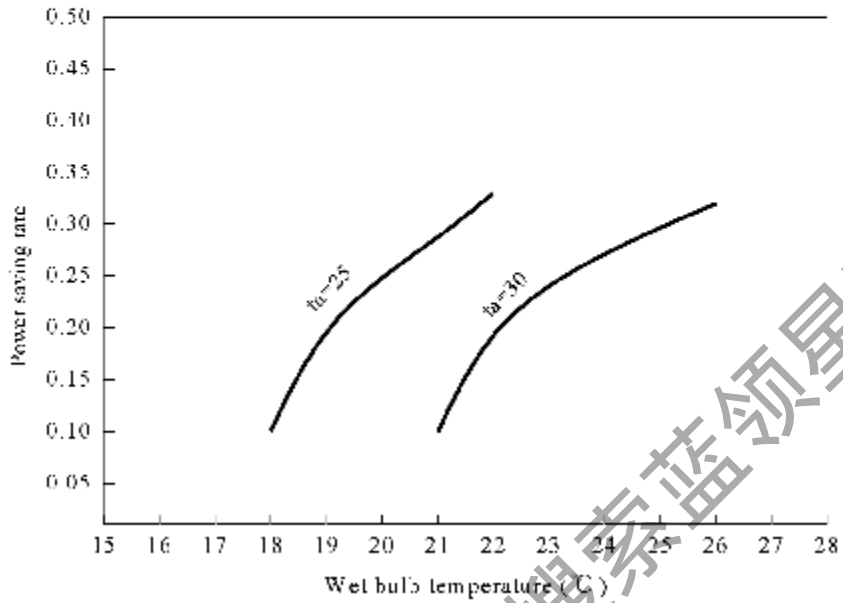


图 6-10 进口空气湿球温度对节电率的影响

Fig 6-10 Impact of the dry and wet bulb temperature on electric power saving rate

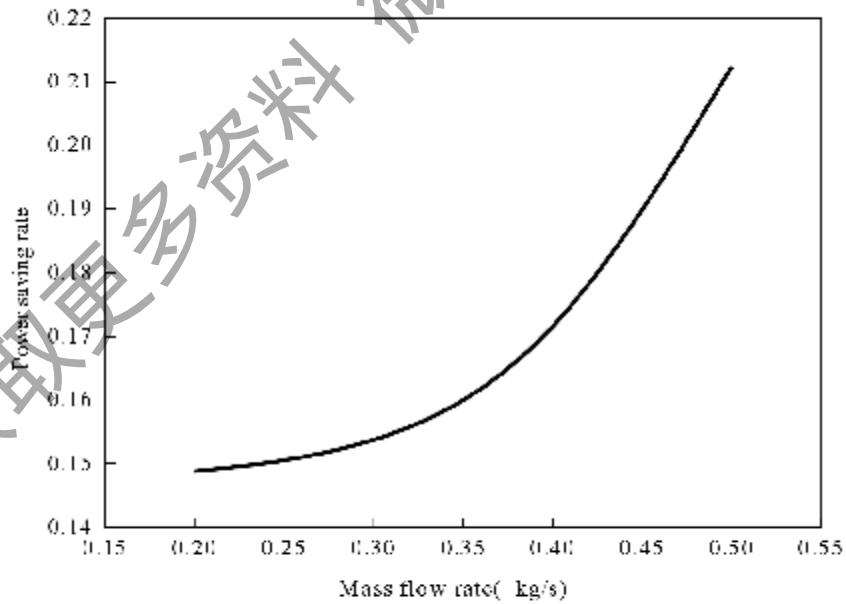


图 6-11 送风量对节电率的影响

Fig 6-11 Impact of the mass flow rate on electric power saving rate

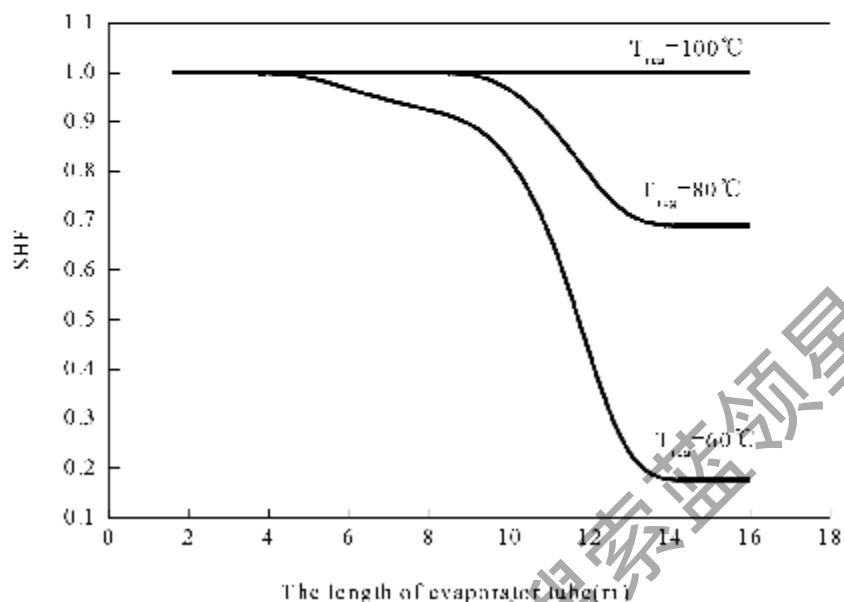


图 6-12 再生温度对节电率的影响

Fig 6-12 Impact of the regeneration temperature on electric power saving rate

图 6-10 表示了对应不同处理空气进口温度条件下，和传统压缩式制冷系统相比，干燥剂除湿复合空调系统的节电率。从图 6-10 可以知道，随着湿球温度的增加，节电率提高了。从前面的分析可以知道，随着相对湿度的增加，和传统压缩式制冷系统相比，复合空调系统显热比的增加量是提高的，这也就意味着，蒸发器的运行性能提高了，因此，复合空调系统能够节约更多的电能。

图 6-11 表示了对应不同的处理空气进口流量下，和传统压缩式制冷系统相比，干燥剂除湿复合空调系统的节电率。从图中可以看出，处理空气进口流量越高，节电率越大。对于干燥剂除湿的复合空调系统来说，随着处理空气进口质量流量的增加，干燥剂转轮的除湿量下降。这也就意味着质量流量越大，蒸发器进口空气的含湿量越高，对于蒸发器而言，进口湿度越大，它的运行性能越好。所以，在高的进口质量流量的条件下，复合空调系统和传统空调系统相比的节电率也就越大。

分析上面的几个图发现，干燥剂除湿复合空调系统中的蒸发器承担部分潜热复合。不过需要指出的是，上面模拟结果都是在再生温度等于 80°C 的条件讨论的。如果再生温度提高，那么显热负荷和潜热复合将会完全分离。如图 6-12 所示，当再生温度从 60°C 增加到 100°C 时，干燥剂除湿复合空调系统中蒸发器的显热比 (SHR) 从 0.7 提高到 1.0，实现了潜热负荷和显热负荷的完全分离。

6.5 本章小结

本章对实验室搭建的转轮除湿复合空调系统进行了理论和实验研究，主要工作如下：

1. 对蒸汽压缩式制冷系统的各部件分别建立了数学模型。为详细地了解复合空调系统的潜热、显热传递特性，对系统中同时发生热、湿传递的蒸发器建立了分布参数模型。

2. 在典型的夏季工况下，从理论、实验两个方面对比较了复合空调系统和传统空调系统的制冷特性。研究表明，复合空调系统中蒸汽压缩子系统要比传统蒸汽压缩制冷系统节约 37.5% 的电能。

3. 定义了蒸发器的显热比作为评价其性能的指标。在变工况条件下，研究了采用除湿转轮后，蒸汽压缩制冷了系统的热、湿传递特性。研究表明由于除湿转轮承担了大部分的潜热负荷，使得蒸汽压缩制冷子系统中蒸发器的显热比大幅度提高，整个蒸发器的绝大部分在干工况下运行，进而运行性能得到改善，系统耗电量减少。

获取更多资料 微信搜 搜 领 球

第七章 总结与展望

面对日益紧张的能源问题,人们越来越重视太阳能、工业余热和废热等低品位能源的利用,固体干燥剂除湿充分利用除湿材料的吸水特性除湿,减少了现有空调系统中的氟利昂给臭氧层带来的破坏影响,而且可以利用太阳能,即节省了能源又符合环保要求,是一种非常有潜力的技术。此外,固体干燥剂除湿空调和传统冷冻空调联合使用,可以实现温湿度单独控制,进而满足一些对室内环境品质要求高的场所。

目前,关于固体干燥剂除湿空调的研究的热点主要是寻求一种高效干燥剂材料。作为除湿系统的核心部件,除湿转轮用干燥材料的吸湿性能直接影响了整个系统的优劣。在原有的多孔干燥剂中添加其它成分形成复合干燥剂,实现高效除湿过程是研究人员努力的一个重要方向。为此,本文采用理论和实验相结合的研究方法,对硅胶-氯化锂复合干燥剂强化吸湿机理及其应用进行了系统研究。为了进一步说明转轮除湿的应用优势,实验室搭建了转轮除湿/压缩制冷联合运行的复合除湿空调系统,并从理论上分析了复合空调系统的节能特性。以下总结了本文的主要结论和创新点,并对下一步工作提出了建议。

本文的研究工作充分利用上海交通大学热环境研究室多年来在固体吸附式制冷技术方面的研究基础,对固体除湿复合空调系统中的潜热、显热传递进行了深入的理论和实验研究,同时提出了一些新思路和新方法。本文的研究工作主要体现在以下几个方面:

1. 配制了硅胶-氯化锂复合干燥剂,解决了复合干燥剂液解问题,进而确保除湿转轮性能的稳定性。实验测试了经过强制液解后的复合干燥剂和常用固体干燥剂(硅胶和沸石分子筛 13X)在 25℃、30℃和 40℃下的吸水等温线。结果表明,复合干燥剂和硅胶的吸水等温线均属于类型 III,分子筛 13X-水的吸附等温线属于类型 I。复合干燥剂的平衡吸附量是硅胶的 1.67~2.45 倍,是 13X 分子筛的 1.69~5.35 倍。在低湿度区复合吸附剂的吸附优势尤其明显。

2. 采用能谱分析、 N_2 吸附法、热分析法等实验方法对硅胶、复合干燥剂材料的微观结构、吸附特性进行表征和分析。并且结合复合干燥剂的等温吸附曲线,提出了水蒸气在负载 LiCl 的复合干燥剂上的平衡吸附模型,进而探讨复合干燥剂吸附水蒸气的机理。

3. 分别测试了瓦楞纸基和陶瓷纤维基材复合干燥剂转轮和硅胶转轮的动态和稳态除湿性能。总结实验结果可以得到如下结论:复合干燥剂转轮的除湿量比硅胶转轮平均要高 50%,尤其在相对湿度较低时,除湿量更高;转速、再生温度和处理空气进口相对湿度对除湿转轮的性能影响比较显著;在测试范围内,随着以上三个参数的增加,转轮除湿量增加。复合干燥剂转轮的最优再生温度要比硅胶转轮低 10℃~20℃。

4. 建立了除湿转轮通道干燥剂、湿空气除湿/再生过程的传热、传质平衡方程。

并且通过实验验证了模型的可靠性。在转轮除湿性能实验研究的基础上,进一步从理论上全面地研究了不同结构参数、物性参数和运行参数与最优转速之间的关系,提出了强化转轮传热、传质的方向。

5. 搭建了转轮除湿复合空调系统,针对主要部件建立了数学模型。从理论和实验两方面分析了复合空调系统的运行特性。研究表明由于转轮承担了大部分的潜热负荷,是蒸发器的大部分处于干工况运行,改善了蒸发器的运行性能。实验表明在典型夏季二工况条件下,和传统空调系统相比,转轮除湿复合空调系统大约节约电能37.5%。

本文的主要创新性工作表现在:

1. 在空调运行工况下,解决了硅胶—氯化锂复合干燥剂的液解问题,确定了不发生液解的复合干燥剂的最佳配比。该问题的成功解决,实现了除湿转轮高除湿量和高稳定性的统一。为除湿转轮今后的应用拓宽了方向。

2. 基于复合干燥剂平衡吸附曲线测试及其孔结构分析,建立了复合干燥剂平衡吸附模型,揭示了其强化吸湿的机理。

本文的研究工作在许多方面尚需进一步深入和完善,针对本文的后续研究工作,提出如下思考与建议:

1. 进一步改进复合材料加工的工艺,缩短制备时间,降低生产成本。复合材料加工过程中时间最长的就是后处理过程,所以改善后处理工艺,缩短时间是下一步工作的重点。

2. 进一步提高除湿转轮数学模型的精度。这就需要下一步工作能够精确测量复合干燥剂的物性参数(如导热系数、质扩散系数、比热容、吸附热等)和湿空气与通道壁面之间的传热、传质系数。这些参数的准确性,是确保模型是否正确反映除湿转轮内部热质传递的关键。

3. 考虑到为了便除湿转轮的应用更加广泛、灵活,需要设计出结构更加紧凑、更易装卸的系统。但是这样就对实验系统的密封问题提出了更高的要求。

4. 使用变频压缩机、电子膨胀阀,改进干燥剂除湿复合空调实验台,通过更多地实验来验证理论分析。为进一步优化复合。

参 考 文 献

- (1) 廖启森, 石文星. 空调器的发展历程与展望. 制冷与空调, 3, 1997: 10-16.
- (1) 殷平. 室内空气计算参数对空调系统经济性的影响, 暖通空调, 2, 2002:21-25.
- (2) 沈晋明. 我国目前室内空气品质改善的对策与措施, 暖通空调, 2, 2002: 34-37.
- (3) J. Wurm, D. Kosar, I. Clemens. Solid desiccant technology review, Bulletin of the international institute of refrigeration, 82 (3), 2002: 2-31.
- (4) R. F. BabusHag, H. Olsen & S. D. Probert, Feasibility of Using an Integrated Small-Scale CHP Unit plus Desiccant Wheel in a Leisure Complex, Applied Energy, 53(1996) 179-192.
- (5) Oscik, J. Adsorption, ed. I. L. Cooper. Ellis Horwood, Chichester, UK, 1982.
- (6) 董代富, 正确使用干燥剂硅胶, 感光材料, 1996, (5), 57.
- (7) M. A. Tahat, BabusHag, T. F. O'Callaghan, P. W. & Probert, S. D., Thermochemica Acta, 255(1995) 39-47.
- (8) G. W Brundrett, Handbook of Dehumidification Technology. Butterworths, London, 1987.
- (9) 蒋威华, 空气调节, 清华大学出版社, 1997.
- (10) A. L. Hines, T. K. Ghosh, S. K. Loyalka, R. C. Warder, Indoor Air: Quality and Control. PTR Prentice Hall, New Jersey, 1993.
- (11) G. W Brundrett, Handbook of Dehumidification Technology. Butterworths, London, 1987.
- (12) Desiccant Rotors. Hunters (Huntingdon, UK), 1992.
- (13) A. W. Czanderna, Polymers as advanced materials for desiccant applications: I-Commercially available polymers, ASHRAE Transactions, Vol. 95, Part II, 1989.
- (14) T. W. Chung, T. S. Yeh, Influence of manufacturing variable on surface properties and dynamic adsorption properties of silica gel, Journal of Non-Crystalline Solids, 279, 2001: 145-153.
- (15) 丁静, 吸附式气体净化过程传递机理与杀菌动力学研究. 华南理工大学博士后研究报告, 1998.
- (16) 方玉等等, 新型 Al³⁺掺杂硅胶吸附材料的制备与性能. 华南理工大学学报, 32(3), 2004:3-9.
- (17) J. A. White, R. L. Bussey, Water sorption properties of modified clinoptilolite, Separation and purification technology, 11(2), 1997:137-141.
- (18) H. G. Monte, Y. Gerard, ESEM observations of compacted bentonite submitted to hydration/dehydration conditions, Colloids and Surface A. Physicochem. Eng. Aspects, 255(1-3), 2004:17-23.
- (19) O.M. Sadek, W.K. Mekheimer, Na-montmorillonite clay as thermal energy storage material, Thermochemica Acta, 370(1-2), 2001: 57-63.

- (20) 周莉, 从鱿鱼软骨提取 β -甲壳质及其结构表征与应用性能, 精细化工, 20(1), 2003: 8-10.
- (21) V R Ladisch, Biobased adsorbents for drying of gases, *Enzyme Microbial Tech.* 20(3), 1997:162-164.
- (22) K.L. Beery, M.R. Ladisch, Chemistry and properties of starch based desiccants, *Enzyme Microbial Tech.* 28(7-8), 2001:573-581.
- (23) J. Khedari, R. Rawangkul, W. Chimchavee, Feasibility study of using agriculture waste as desiccant for air conditioning system, *Renewable energy*, 28(10), 2003:1617-1628.
- (24) L.C.Gordeeva, M.M. Tokarev, V.N.Paronon, Yu I.Aristov et al. New composite sorbents for solar-driven technology of fresh water production from the atmosphere, *Solar energy*, 66(2), 1999:165-168.
- (25) E. A. Levitskij, Yu. I. Aristov, M. M. Tokarev et al. "Chemical Heat Accumulators": A New Approach to Accumulating Low Potential Heat. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996. 44, pp. 219-235.
- (26) Yu. I. Aristov, M.M Tokarev, G.Cacciola, et al. Selective Water Sorbents for Multiple Applications, 1. CaCl_2 Confined in mesopores of Silica Gel: Sorption properties. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 59(2), 1996:325-333.
- (27) Yu. I. Aristov, M.M Tokarev, G.Restuccia, et al. Selective Water Sorbents for Multiple Applications, 2. CaCl_2 Confined in micropores of Silica Gel: Sorption properties. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 59(2), 1996:335-342.
- (28) Yu. I. Aristov, G. D. Marco, M. M. Tokarev, V. N. Parmon, Selective water sorbents for multiple applications, 3. CaCl_2 solution confined in micro- and mesoporous silica gels: pore size effect on the "solidification-melting", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 61(1), 1997: 147-154.
- (29) M.M Tokarev, Yu. I. Aristov. Selective Water Sorbents for Multiple Applications. 4. CaCl_2 Confined in Silica Gel Pores: Sorption/Desorption Kinetics. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 62(1), 1997:143-150.
- (30) L.C.Gordeeva, M.M Tokarev, V.N.paronon, Yu. I. Aristov. Selective Water Sorbents for Multiple Applications, 5 freshwater production from the atmosphere. 1998, 65(1), 153-159.
- (31) 刘业良, 空气取水用复合吸附剂的吸附性能及吸附动力学特性研究, 上海交通大学博士论文, 2003.
- (32) 张学军, 代彦军, 三如竹, 新型复合干燥剂吸附分形特性, *工程热物理学报*, 25(2), 2004: 320-322.
- (33) J.C. González, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, Sepiolite-based adsorbents as humidity controller, *Applied Clay Science*. 20, 2001:111-118.
- (34) Z.Lavar, J.B Monnier, W.M Worek, Second law analysis of desiccant cooling systems. *ASME: Journal of solar energy engineering*, 104(3), 1982:229-236.

- (35) W.M. Worek, Z.Lavan, Performance of a cross-cooled desiccant dehumidifier prototype, *ASME Journal of solar energy engineering* 104(3), 1982: 187-196.
- (36) 刘晓娟, 袁卫星, 于志强, 内冷却紧凑型叉流除湿器性能数值模拟与分析, *太阳能学报*, 26 (1), 2005: 110-115.
- (37) S. Singh, P. P. Singh, Regeneration of silica gel in multi shelf regenerator, *Renewable Energy*, 13 (1), 1998: 105-119.
- (38) 冯圣洪, 陈在康等, 蜂窝通道硅胶除湿器的实验研究, *洁净与空调技术*, 1, 2001, 21-24.
- (39) S. M. Lee, P. C. Tseng, and Y. K. Chuah, Computer Simulation and Performance Analysis of a Purged Rotary Dehumidifier, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 80, 1993: 349-356.
- (40) R. K. Collier, B. M. Cohen, An analytical examination of methods for improving the performance of desiccant cooling systems, *ASME Journal of Solar Energy Engineering* 113, 1991: 157-163.
- (41) R. S. Barlow, Analysis of the adsorption process and of desiccant cooling systems: A pseudo-steady-state model for coupled heat and mass transfer. U. S. Department of Energy Report No. SERI/TR-631-1330, Solar Energy Research Institute, Golden, Colo., 1982.
- (42) J. J. Jurinak, J. W. Mitchell, Effect of matrix properties on the performance of a counterflow rotary dehumidifier, *Journal of Heat Transfer* 106, 1984: 638-645.
- (43) D. Charoensupaya, W. M. Worek, Parametric study of an open-cycle adiabatic, solid, desiccant cooling system, *Energy*, 13 (9), 1988: 739-749.
- (44) W. Zheng, W. M. Worek, Numerical simulation of combined heat and mass transfer: process in a rotary dehumidifier, *Numerical Heat Transfer*, 23, Part A, 1993: 211-232.
- (45) I. L. MacLaine-cross, P. J. Banks, Coupled heat and mass transfer in regenerators- Prediction using an analogy with heat transfer, *Int. J. Heat Mass Transfer* 15, 1972: 1225-1242.
- (46) E. Van Den Bulek, J. W. Mitchell, S. A. Klein, Design theory for rotary heat and mass exchangers I. Wave analysis of rotary heat and mass exchangers with infinite transfer coefficients, *Int. J. Heat Mass Transfer* 28, 1985: 1575-1586.
- (47) E. Van Den Bulek, J. W. Mitchell, S. A. Klein, Design theory for rotary heat and mass exchangers-II. Effectiveness-number-of-transfer-units method for rotary heat and mass exchangers, *Int. J. Heat Mass Transfer* 28, 1985: 1587-1595.
- (48) E. Van Den Bulek, S. A. Klein, J. W. Mitchell, Second law analysis of solid desiccant rotary dehumidifier, *ASME Journal of Solar Energy Engineering* 110, 1988: 2-9.
- (49) 代彦军, 干燥剂除湿与蒸发冷却复合传热传质及应用研究, 西北工业大学博士论文, 1999.
- (50) 张学军, 代彦军, 王如竹, 蜂窝式除湿转轮的传热传质数学模型及其实验验证, *机械工程学报*, 2005.
- (51) X. J. Zhang, Y. J. Dai, R. Z. Wang, A simulation study of heat and mass transfer in a honeycombed rotary desiccant dehumidifier, *Applied Thermal Engineering*, 23 (8), 2003: 989-1003.
- (52) 张学军, 代彦军, 王如竹, 蜂窝式干燥转轮除湿性能的参数优化: 峰值分析法和波形分析法, *机械工程学报*, 5, 2005.
- (53) A. A. Pesaran, A. F. Mills, Moisture transport in Silica Gel packed beds- I. Theoretical study, *Int.*

- J. Heat and Mass Transfer 30, 1987: 1037-1049.
- (54) A. A. Pesaran, A. F. Mills, Moisture transport in Silica Gel packed beds- II. Experimental study, Int. J. Heat and Mass Transfer 30, 1987: 1051-1060.
- (55) P. Majumdar, Heat and mass transfer in composite desiccant pore structures for dehumidification, Solar Energy, 62 (1), 1998: 1-10.
- (56) J. L. Niu, L. Z. Zhang, Effects of wall thickness on the heat and moisture transfers in desiccant wheels for air dehumidification and enthalpy recovery, Int. Comm. Heat Transfer, 29 (2), 2002: 255-268.
- (57) 代彦军, 俞金婵, 张鹤飞, 扩散及吸附剂特性系数对转轮除湿器性能的影响, 太阳能学报, 19 (4), 1998: 388-393
- (58) Tai-Hae Han, Hyun-Kon Song, John Hun Han, Enhancement of heat and mass transfer in silica-expanded graphite composite blocks for adsorption heat pumps; Part I. Characterization of the composite blocks, International Journal of Refrigeration, 23, 2000: 61-73.
- (59) 姜海军, 崔群, 顾春华, 姚虎卿, 吸附制冷用复合吸附剂导热性能研究, 南京工业大学学报(自然科学版) 1, 2004: 13-18
- (60) 朱冬生, 汪立军, 康新宇等, 太阳能旋转除湿轮中强化热传导性能的实验研究, 太阳能学报, 19 (2), 1998: 196-198.
- (61) B. Zovak, P. R. Heimann, J. Tammel, Sanitizing effects of desiccant-based cooling, ASHRAE Journal, 39 (4), 1997: 60-64.
- (62) N. A. Pennington, Humidity changer for air conditioning, U. S. Patent No. 2,700,537, 1955.
- (63) S. S. Mathaudhu, HVAC for energy showbase, ASHRAE Journal, 39 (7), 1997: 27-30.
- (64) D. G. Wangman, A. Kini, C. F. Kettleborough, A review of desiccant cooling systems, Journal of Energy Resources Technology 115, 1993: 1-8.
- (65) R. V. Dunkle, A method of solar air conditioning, Mech. and Chem. Eng. Trans., I. E., 1965: 73-78.
- (66) G. O. G. Lof, J. Appleyard, Preliminary performance of simplified advanced solar desiccant cooling system employing air-to-water exchanger coil and partial air recirculation, Proceedings of the 10th Annual ASME Solar Energy Conference, Denver, Colo., 1988: 145-151.
- (67) D. G. Wangman, C. F. Kettleborough, Combining direct and indirect evaporative cooling with a rotating desiccant wheel in residential applications, Solar Engineering 2, 1987: 848-854.
- (68) J. J. Jurinak, J. W. Mitchell, W. A. Beckman, Open-cycle desiccant air conditioning as an alternative to vapor compression cooling in residential applications, ASME Journal of Solar Energy Engineering 106, 1984: 252-260.
- (69) T. S. Kang, I. L. Maclaine-cross, High performance solid desiccant open cooling cycles, ASME Journal of Solar Energy Engineering 111, 1989: 176-183.
- (70) 冯毅, 谭盈科, 李宗楠, 太阳能驱动的吸附除湿空调系统的研究, 太阳能学报, 21 (3), 2000: 265-268.
- (71) U-M Henning, T Erpenbeck, C Hindenburg et al, The potential of solar energy use in desiccant cooling cycles, International Journal of Refrigeration 24, 2001: 220-229.

- (72) P. R. Burns, J. W. Mitchell, W. A. Beckman, Hybrid desiccant cooling systems in super market applications, ASHRAE Trans. 91, Part-1B, 1985: 457-468
- (73) J. C. Sheridan, J. W. Mitchell, Hybrid solar desiccant cooling system, Solar Energy, 34 (2), 1985: 187-193.
- (74) W. M. Worek, C. J. Moon, Simulation of an integrated hybrid desiccant vapor compression cooling system, Energy, 11 (10), 1986: 1005-1021.
- (75) P. L. Dhar, S. K. Singh, Studies on solid desiccant based hybrid air-conditioning systems, Applied Thermal Engineering 21, 2001: 119-134.
- (76) R.P.W.Scott, Silica gel and bonded phases, New York Wiley, 1993
- (77) R. Conde. Manuel, Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: formulations for use in air conditioning equipment design, International Journal of Thermal science, 43,2004, 367-382.
- (78) 北川浩, 铃木谦一郎, 吸附的基础和设计, 化学工业出版社, 1988。
- (79) S.Brueser,L.S.Deming, W.E.Deming, H.Leller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical Society, 62,1940:1723-1732.
- (80) R.T.Yang 著, 王树森, 曾美云, 胡觉民 译, 吸附法气体分离, 1987: 18-19。
- (81) 杨世铭 著, 传热学 (第二版), 高等教育出版社, 1994。
- (82) (波兰) M.杰罗尼克, (美) R.边狄著, 非均匀固体上的物理吸附, 化学工业出版社, 1997年。
- (83) 卞振华 著 化工吸附分离过程, 化学工业出版社, 1992年。
- (84) W.L.Friesen, R.J.Mikula, Fractal dimension of coal particles, Journal of Colloid Interface Science, 126,1987:263-271.
- (85) B. Meng, Determination and interpretation of fractal properties of the sandstone pore system, Materials structure, 29, 1996:195-205
- (86) B. B. Mandelbrot, The fractal geometry of nature, Freeman, San Francisco, 1982.
- (87) P. Pfeifer, D. Avnir, Chemistry in noninteger dimensions between two and three- I. Fractal theory and heterogeneous surfaces, J. Chem. Phys. 79 (7), 1983: 3558-3565.
- (88) P. Pfeifer, D. Avnir, Chemistry in noninteger dimensions between two and three- I. Fractal theory and heterogeneous surfaces (erratum), J. Chem. Phys. 80, 1984: 4573
- (89) D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, Chemistry in noninteger dimensions between two and three- II. Fractal surfaces of adsorbents, J. Chem. Phys. 79 (7), 1983: 3566-3571.
- (90) P. Pfeifer, D. Avnir, D. Farin, Ideally irregular surfaces of $D > 2$, in theory and practice, Surface Sci. 126, 1983: 569-572.
- (91) D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, Molecular fractal surfaces, Nature 308 (5956), 1984: 261-263.
- (92) D. Avnir, M. Jaroniec, Langmuir, 5, 1989: 43
- (93) H.Y.Huang, J.Padin, R.T.Yang Comparison of π -complexations of ethylene and carbon monoxide with Cu⁺ and Ag⁺. Ind Eng. Chem. Res., 38, 1999: 2720-2725.
- (94) A. Kodama, T. Hirayama, M. Goto, T. Hirose, R. E. Critoph, The use of psychrometric charts for the optimization of a thermal swing desiccant wheel, Applied Thermal Engineering 21, 2001:

1657-1674

- (95) V. Beccali, Simplified models for the performance evaluation of desiccant wheel dehumidification, *International journal of energy research*, 27(1), 2003:17-29.
- (96) 苏长森, 谭连城, 刘桂玉, 高等工程热力学, 高等教育出版社, 1987。
- (97) 沈维道, 郑佩芝, 蒋淡安, 工程热力学, 高等教育出版社, 1983。
- (98) J. Y. San, Heat and mass transfer in a two-dimensional cross-flow regenerator with a solid conduction effect, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 36 (3), 1993: 633-643.
- (99) K.J.Sladek, D.R.Gilliland, R.F. Cuddour, Diffusion on surface II, correlation of diffusivities of physically and chemically adsorbed specie. *Industrial chemical fundamental*, 13(2), 1974:867-878.
- (100) F.P. Incropera, D.P. Dewitt, *Fundamental of heat and mass transfer*, New York: Wiley.
- (101) 鞠文钊, 数值传热学, 西安交通大学出版社, 1988。
- (102) W.Zheng, W.M. Worek, D. Novesil, Performance optimization of rotary dehumidifier. *Journal of Solar Energy Engineering*, 117, 1995:40-44.
- (103) Y.J. Dai, R.Z. Wang, J.D. Yu, Use of Liquid desiccant cooling to improve the Performance of vapor compression air conditioning. *Applied Thermal Engineering*, 21, 2001:1185-1202
- (104) H. Wang, S. Touber, Distributed and Non-steady-state Modelling of an Air Cooler, *Int.J.of Refrig*, 14(2), 1991:98-111.
- (105) M. Turaga and R.W.Guy, Refrigerant Side Heat Transfer and Pressure Drop Estimates for Direct Expansion Coils, A Review of Work in North American Use, *Int. of Refrig*, 8(3), 1985:134-142.
- (106) S.J.Eckels, M.B.Pate, A Comparison of R-134a and R-12 in-tube Heat Transfer Coefficients Based on Existing Correlations, *ASHRAE Trans*, 96(1), 1990:256-265.
- (107) M. Turaga, S. Lin, P.P. Fazio, Correlations for Heat Transfer and Pressure Drop Factors for Direct Expansion Air Cooling and Dehumidifying Coils, *ASHRAE Trans*, 94(2), 1988:616-630
- (108) M.M. Shah, Chart Correlation for Saturated Boiling Heat Transfer: Equations and Further Study, *ASHRAE Trans*, 88(1), 1982:185-196.
- (109) D. Jung, R. Rademacher, Prediction of Evaporation Heat Transfer Coefficient and Pressure Drop of Refrigerant Mixtures in Horizontal Tubes, *Int.J.of Refrig*, 16(3), 1993:201-209.
- (110) C.K. Rice, The effect of void fraction correlation and heat flux assumption on refrigeration charge inventory predictions, *ASHRAE Transactions*, 93, 1987:341-367.
- (111) S.N. Kondepudi, D.L. O'Neal, Performance of Finned-Tube Heat Exchangers under Frosting Conditions: I. Simulation Model, *Int J.of Refrig*, 16(3), 1993:175-180.
- (112) F.C. McQuiston, Finned Tube Heat Exchangers: State of the Art for the Air Side, *ASHRAE Trans*, 87(1), 1981:1077-1085
- (113) F.C. McQuiston, Correlation of Heat, Mass, and Momentum Transport Coefficients for Plate-Fin-Tube Heat Transfer Surfaces with Staggered Tubes, *ASHRAE Trans*, 84(1), 1978.
- (114) R.L. Webb, Air-Side Heat Transfer Correlations for Flat and Wavy Plate Fin-and-Tube Geometries, *ASHRAE Trans*, 96(2), 1990:445-449.
- (115) A.C. Cideciyan, Computer subroutines for rapid evaluation of refrigerant thermodynamic properties,

International Journal of Refrigeration,9,1986:346-351.

- (116) 丁国良, 张春路著, 制冷空调装置仿真与优化, 科学出版社, 北京, 2001。
- (117) 陈芝久, 丁国良著, 制冷系统热动力学, 机械工业出版社, 北京, 1998。
- (118) 赵崇义, 空调设计手册, 中国建筑工业出版社, 北京, 1994。

获取更多资料 微信搜索 蓝领星球

致 谢

时光荏苒，在上海交通大学攻读博士学位的学习生涯即将结束，几年来的博士生生活既充满艰辛，又满载收获，科研和学习能力得到了长足的进步。我庆幸自己成长的同时，更不会忘记所有关心和帮助过我的人。

首先要感谢的是导师吴静怡教授（博士）。论文的每个阶段吴老师都及时了解研究进展。在科研过程中，每当遇到困难，吴老师都会提出许多建设性意见和解决方法，帮助我渡过难关。导师朴实无华、平易近人的人格魅力，令我如沐春风，倍感温馨。导师的谆谆教诲，我将铭记于心。值此论文完成之际，谨向导师表示最衷心的感谢和崇高的敬意！

特别要感谢的是代彦军教授（博士），论文从选题、实验研究到最后的撰写，自始至终都得到了代老师的热情鼓励和悉心指导，同时代老师严谨求实、孜孜不倦的科研精神让我受益匪浅，是我工作中永远的榜样。

还要感谢研究室的王如竹教授（博士），他领导的梯队在吸附制冷研究领域，已成为国际上最大的研究基地，为我及时顺利地展开论文研究工作提供了足够的实验条件。同时为我提供了一个正确的科学思路。

感谢本课题组全体老师和同学在学术上曾经与我进行研讨并给予我帮助：王文教授、张鹏教授、夏再忠博士、李勇博士、王丽伟博士、崔小强博士、罗会龙博士、张学军博士以及在读的郑晓红、王凯、孔繁琳、杨国忠、齐守良、汗城、翟辉、韩延民、周宴平、葛天舒博士生。尤其是要感谢钟金华和包健在实验上为我作了大量的协助工作。感谢所有曾经给予我关心、帮助和支持的老师、同学和朋友！在此祝各位事业有成、家庭幸福。

在论文完成之际，我要深深地感谢父母和家人对我的关心和支持，希望以后的工作和生活不辜负他们殷切期望。感谢我的丈夫刘卫民博士，对我精神上的鼓励、生活中的关心。

人生因为不懈的努力而变得美丽，同时因为人际间真挚的感情而绚丽多彩。感谢父母给了我生命来体会这份美丽，感谢老师和同学让我的人生更有意义。

贾春霞

2006年10月于上海交通大学

攻读学位期间发表论文与申请专利

期刊论文（2002年9月起，署名均为上海交通大学）

1. C.X. Jia, Y.J. Dai, J.Y. Wu, R.Z. Wang. Experimental comparison of two honeycombed desiccant wheels fabricated with silica gel and composite desiccant material. Energy conversion and management, 2006, 47(15-16):2523-2534.
2. C.X. Jia, Y.J. Dai, J.Y. Wu, R.Z. Wang. Analysis on a Hybrid Desiccant Air Conditioning System. Applied Thermal Engineering 2006, 26(17-18): 2393-2400
3. C.X. Jia, Y.J. Dai, J.Y. Wu, R.Z. Wang. Use of compound desiccant to develop high performance desiccant cooling system. International journal of refrigeration (in press)
4. 贾春霞, 董重成, 吴静怡. 严寒地区既有建筑节能改造研究. 新型建筑材料 (核心). 2003(10)
5. 贾春霞, 代彦军, 吴静怡. 干燥剂除湿复合空调热力学特性研究. 工程热物理学报 (EI 检索) 2005(6)
6. 贾春霞, 吴静怡, 代彦军. 干燥剂转轮除湿性能实验研究. 化学工程 (EI 检索) 2006(6)
7. 贾春霞, 代彦军, 吴静怡. 潜热显热负荷分级处理的复合除湿空调性能研究. 暖通空调. (EI 检索) 2006(9)
8. 贾春霞, 吴静怡, 代彦军, 王如竹. 复合干燥剂转轮性能测试及其应用. 上海交通大学学报. (EI 检索) 2006(8)
9. 钟金华, 代彦军, 贾春霞, 王如竹. 干燥剂转轮动态除湿特性实验研究. 上海交通大学学报 (EI 检索). 2005(8)
10. 罗会龙, 贾春霞. 与建筑有机结合的太阳能热水器及其发展动向. 煤气与热力 (核心). 2005(11)

会议论文

1. 贾春霞, 张学军, 吴静怡, 代彦军. 干燥剂转轮除湿性能实验研究. 中国工程热物理学会 2003 年学术会议. 工程热力学与能源利用学术会议论文集. 上海, 2003.

2. 贾春霞, 代彦军, 吴静怡. 干燥剂除湿复合空调热力学特性研究. 中国工程热物理学会 2004 年学术会议, 工程热力学与能源利用学术会议论文集, 西安, 2004.
3. 钟金华, 贾春霞, 代彦军. 运行参数对干燥剂转轮除湿性能的影响. 中国工程热物理学会 2004 年学术会议, 工程热力学与能源利用学术会议论文集, 西安, 2004.

申请专利

1. 代彦军、贾春霞、王如竹、吴静怡, 混合式除湿空调. 中国发明专利, 专利申请号:
200410018292

获取更多资料 微信搜索 蓝领星球

上海交通大学学位论文答辩决议书

申请者	贾春霞	所在学科(专业)	制冷及低温工程
论文题目	硅胶基复合干燥剂强化除湿机理及其应用研究		
答辩日期	2006-10-16	答辩地点	机械大楼 F203

答辩委员会成员					
担任职务	姓名	职称	所在工作单位	备注	签名
主席	王如竹	教授	上海交通大学制冷与低温研究所	无	
委员	陈芝久	教授	上海交通大学制冷与低温研究所	无	
委员	吴孟余	教授	上海海事大学轮机工程系	无	
委员	耿惠彬	研究员	703研究所	无	
委员	张华	教授	上海理工大学	无	
委员	代彦军	教授	上海交通大学制冷与低温研究所	无	

评语和决议:

针对目前干燥剂存在的吸湿量、性能不稳定问题,论文采用理论和实验相结合的研究方法,对复合干燥剂强化吸湿机理及其应用进行了系统研究。论文的选题有重要的理论及实用价值,并有如下创新性的工作:1)在空调运行条件下解决了硅胶-氯化锂复合干燥剂的液解问题,确定了不发生液解的复合干燥剂的最佳配比。该问题的解决实现了转轮高除湿量和高稳定性的统一。2)基于复合干燥剂平衡吸附曲线测试及其孔结构分析,建立了复合干燥剂平衡吸附模型,揭示了其强化吸湿的机理。研究工作有很好的工程应用前景。论文工作量饱满,理论与实践联系紧密。该生具有较强的理论基础和科研工作能力。贾春霞同学在论文答辩中,回答问题正确。经答辩委员会投票一致通过该生的博士学位论文答辩,并建议授予工学博士学位。

表决结果:

答辩委员会主席

(签名)

年 月 日

上海交通大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：贾春霞

日期： 年 月 日

获取更多资料

微信搜索 蓝星学术

上海交通大学

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在____年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密 。

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名：贾春霞

指导教师签名：吴静怡

日期：____年__月__日

日期：____年__月__日