

硅胶基复合干燥剂除湿性能 及其应用研究

● 贾春霞 著



原子能出版社

T0897.3
143

硅胶基复合干燥剂除湿性能 及其应用研究

贾春霞 著

原子能出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

硅胶基复合干燥剂除湿性能及其应用研究 / 贾春霞著.
北京: 原子能出版社, 2010. 3
ISBN 978-7-5022-4842-0

I. 硅… II. 贾… III. 硅胶—复合材料—干燥剂—研究
IV. TQ47. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 038173 号

硅胶基复合干燥剂除湿性能及其应用研究

总 编 辑 杨树录

责任编辑 卫广刚 李照煦

责任印制 丁怀兰 潘玉玲

印 刷 中国文联印刷厂

出版发行 原子能出版社 (北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

经 销 全国新华书店

开 本 850 mm×1168 mm 1/32

印 张 5 字 数 134 千字

版 次 2010 年 3 月第 1 版 2010 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-4842-0 定 价 30.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话: 68452845

版权所有 侵权必究

前 言

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。本书介绍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的研制方法，可有效利用低位余热、太阳能等热源。书中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分配比，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分、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。

书中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。

书中设计搭建了潜热、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，并对性能指标进行了优化。

贾春霞

2010年2月

目 录

前言

第 1 章 绪论	(1)
1.1 研究背景与意义	(1)
1.2 国内外研究现状与发展趋势	(8)
1.3 本书的主要工作	(21)
第 2 章 复合干燥剂的制备及其吸附等温线研究	(23)
2.1 概述	(23)
2.2 复合干燥剂的制备	(24)
2.3 配制工艺	(25)
2.4 平衡吸附量的测试	(35)
2.5 本章小结	(45)
第 3 章 复合干燥剂强化吸湿机理分析	(47)
3.1 概述	(47)
3.2 复合干燥剂能谱分析	(47)
3.3 复合干燥剂孔结构分析	(51)
3.4 复合干燥剂热分析	(58)
3.5 复合干燥剂强化吸湿模型	(59)
3.6 本章小结	(67)
第 4 章 复合干燥剂转轮实验研究	(69)
4.1 概述	(69)

4.2 蜂窝纸基转轮除湿特性实验·····	(69)
4.3 陶瓷纤维基转轮除湿特性实验·····	(82)
4.4 本章小结·····	(101)
第5章 除湿转轮传热传质模型及其传递过程强化研究·····	(103)
5.1 概述·····	(103)
5.2 除湿转轮传热传质模型与数值模拟·····	(103)
5.3 除湿转轮除湿性能强化研究·····	(113)
5.4 本章小结·····	(121)
第6章 复合干燥剂混合除湿空调节能特性·····	(123)
6.1 概述·····	(123)
6.2 干燥剂混合除湿空调系统实验装置·····	(124)
6.3 干燥剂混合除湿空调系统理论模型·····	(126)
6.4 变工况对混合除湿空调系统性能的影响·····	(132)
6.5 本章小结·····	(138)
第7章 总结与展望·····	(139)
参考文献·····	(142)
致谢·····	(153)

第1章 绪论

1.1 研究背景与意义

1.1.1 室内环境湿度控制

随着经济的发展和水平的提高,人们对于生活和工作的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毒菌的生长、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,导致人的呼吸道黏膜变干,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。同样在其他领域,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

表 1-1 影响室内环境舒适度的权重百分数(%)

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	

规的除湿方法主要包括：通风除湿，冷却除湿和干燥剂除湿。

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。

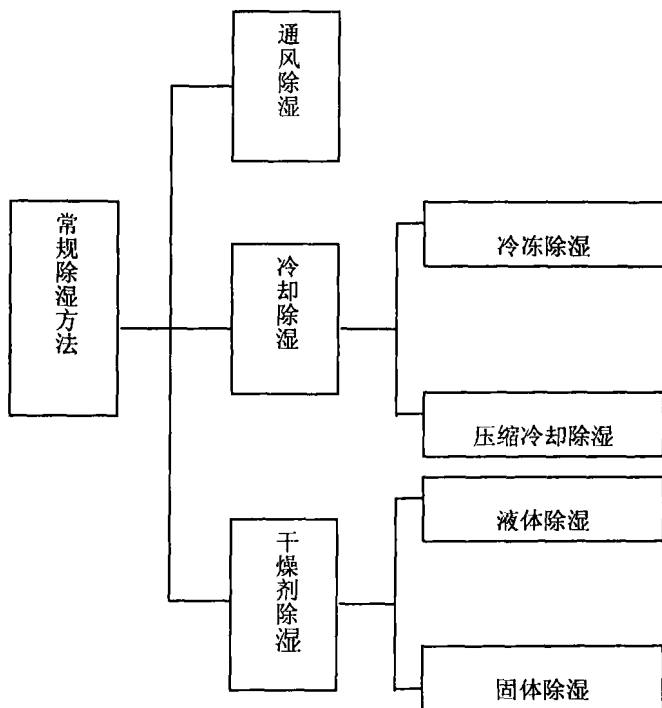


图 1-1 常用除湿方法的示意图

冷却除湿包括冷冻除湿和压缩冷却除湿两种方法。压缩冷却除湿，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、可连续工作,在高温、高湿地区应用时的效率较高。在露点为 $8\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $-40\sim -60\text{ }^{\circ}\text{C}$,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两种方法:(1)利用喷水室向处理空气中喷循环水;(2)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会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,就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^[4]。

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,卓有成效地解决常温低湿、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,因而备受注目。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 $50\sim 260^{\circ}\text{C}$ 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 $<45\%\text{RH}$
改善室内空气质量 (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。

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

表 1-3 转轮除湿系统的应用

应用	说 明
干燥	常温条件下也能促进干燥的空气(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、黏合剂)
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

统将每年节能 1×10^{15} 焦耳, 减少二氧化碳排放量 2.4×10^7 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	出售
Munters USA	美国	硅胶、硅酸铝钛、新的专用干燥剂	0.25~4.5 m	自用
Munters AB	瑞典	硅胶、硅酸铝钛、新的专用干燥剂	0.25~4.5 m	自用
Seibu Giken	日本	硅胶、硅酸铝钛、新的专用干燥剂	0.1~6 m	自用, 出口至美国、南美、欧洲
Nichias	日本	硅胶、分子筛	0.1~4 m	出口
DRI	印度	硅胶、分子筛	0.3~4 m	自用, 出口
Klingenburg	德国	氧化铝、氯化锂	0.6~5 m	出口, 原始设备制造商(OEM)
ProFlute	瑞典	硅胶、分子筛	0.5~3 m	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	0.5~3 m	原始设备制造商
NovelAire	美国	硅胶、分子筛	0.5~3 m	原始设备制造商

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。

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

年份	1985	1990	1995	2000	2010
在用系统	20	240	900	5 700	114 000
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

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,其中在原有多孔吸附剂中添加其他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 1M 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结的晶体组成，由于这些晶体的存在，活性炭内表面积可以达到 $2\,000\text{ m}^2/\text{g}^{[5]}$ ，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、连续网格。一般商品含水量为 $3\%\sim 7\%$ ，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 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ ，在低表面覆盖度的情况下，水分子连接于硅醇基： $\text{Si}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{OH}_2$ ；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 46.64 kJ/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。到现在为此，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。八个铝矽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;它能够像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^[5]。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^[13]。对氯化锂最严重的污染物是 SO_2 。

氯化钙

氯化钙分工业纯氯化钙(吸湿量能达到 100%)和无水氯化钙(吸湿量能达到 150%)氯化钙价格便宜,来源丰富,目前在工程中常作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