

文章编号: 2095—0411 (2012) 04—0078—04

复合吸附剂的传热传质性能: II. 气体渗透率^{*}

汪 城¹, 朱 晔², 蒋绿林¹

(1. 常州大学 石油工程学院, 江苏 常州 213016; 2. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用分形理论对复合吸附剂的孔隙结构进行了描述。结合 Darcy 渗流理论和吸附动力学理论, 对复合吸附剂的传质性能进行了分析, 建立了气体渗透率的理论模型, 讨论了吸附过程对复合吸附剂气体渗透率的影响。结果表明, 复合吸附剂的气体渗透率主要取决于孔隙结构中的最大孔径。在吸附过程中, 复合吸附剂的气体渗透率显著下降。和吸附前相比, 复合吸附剂在吸附后的气体渗透率降低了约 45%。

关键词: 复合吸附剂; 膨胀石墨; 气体渗透率

中图分类号: TQ 021.3

文献标识码: A

Heat and Mass Transfer Performance of Composite Adsorbent: Part II. Gas Permeability

WANG Cheng¹, ZHU Ye², JIANG Lu—lin¹

(1. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China ; 2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The porous structure model of composite adsorbent was constructed with fractal theory. Mass transfer performance of composite adsorbent was investigated with Darcy percolation theory, coupled with adsorption dynamics. The theoretical model of gas permeability was established in this paper. The influences of adsorption process on gas permeability of composite adsorbent were discussed. It was concluded that gas permeability was sharply decreased with smaller maximum pore size D_{\max} . It was also concluded that mass transfer performance was significantly influenced by adsorption process. The gas permeability was reduced by around 45% due to the volume variation of adsorbent material in adsorption process.

Key words: composite adsorbent; expanded graphite; gas permeability

采用膨胀石墨压块基材的复合吸附剂能够强化系统的传热、传质性能, 并避免结块现象的发生, 是提高系统性能的有效途径。在系统的运行过程中, 复合吸附剂经历热量的传递、气体的流动和吸附的进行, 并且 3 个过程相互耦合。因此, 复合吸附剂的传热和传质过程是复杂的物理过程, 其传热

和传质性能对吸附过程和系统性能都具有重要的影响^[1-2]。

随着气固吸附的进行, 复合吸附剂的物质组成和结构都将改变, 会导致其物性, 如导热系数和气体渗透率等发生变化。和导热系数 λ_B 主要取决于多孔介质的固体骨架不同, 复合吸附剂的气体渗透

* 收稿日期: 2012—09—05

基金项目: 常州大学科技项目资助 (ZMF1002111)

作者简介: 汪城 (1984 —), 男, 江苏靖江人, 博士, 讲师。

率 k 主要取决于孔隙结构。然而, 伴随着气固吸附的进行, 覆盖在膨胀石墨压块片层表面的吸附盐的摩尔体积随吸附程度而改变, 进而导致孔隙结构发生改变, 这将会影响到复合吸附剂的传质性能, 即气体渗透率^[3-4]。

1 物理模型

为分析复合吸附剂的气体渗透率, 将复合吸附剂简化为如图 1 所示的胞元结构^[5], 胞元长度为 L_0 , 并做如下假设:

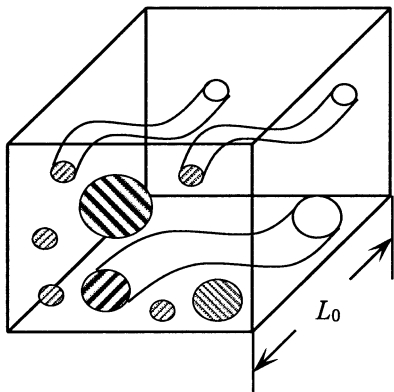


图 1 复合吸附剂的物理模型

Fig. 1 Physical model of composite adsorbent

1) 复合吸附剂中的孔隙结构是由若干个相互并行的圆形截面的微小弯曲孔道 (简称“微小孔道”) 构成;

2) 在微小孔道中的气体流动过程满足渗透规律, 即 Darcy 流动公式;

3) 在吸附过程中, 微小孔道始终维持其形状, 仅孔径 D 随吸附程度发生变化;

4) 在吸附过程中, 孔隙结构的微小孔道数目 N 和各微小孔道的孔长 L 恒定;

5) 在复合吸附剂的内部, 膨胀石墨压块、吸附盐和气体维持热力学平衡;

6) 在吸附过程中, 复合吸附剂的温度 T_c 恒定;

7) 在吸附过程中, 各微小孔道的气体入口压力 P_c 恒定。

2 数学模型

2.1 复合吸附剂气体渗透率 k 的确定

对于孔径 D 、孔长 L 的单个微小孔道, 依据假设 2, 气体的流量为:

$$q(D) = \theta \cdot D^4 \cdot \Delta P / L \quad (1)$$

其中, ΔP 表示气体在微小孔道流动过程中的压降; θ 为常数, $\pi/128$ 。

定义微小孔道的孔径分布函数为 $f(D)$:

$$\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} f(D) \cdot \delta D = 1 \quad (2)$$

此时, 流经复合吸附剂的气体流量表示为:

$$\dot{Q} = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} N \cdot f(D) \cdot \dot{q}(D) \cdot \delta D \quad (3)$$

其中, N 为复合吸附剂的微小孔道数目。

根据气体渗透率的定义, 复合吸附剂的气体流量亦可表示为:

$$\dot{Q} = \frac{k}{\mu} \cdot A_0 \cdot \frac{\Delta P}{L_0} \quad (4)$$

其中, A_0 和 L_0 分别表示复合吸附剂在气体流动方向上的截面积和长度, μ 为气体动力黏度。

综合公式 (3) 和公式 (4), 复合吸附剂的气体渗透率 k 表示为:

$$k = \frac{\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} f(D) \cdot \delta D}{\Delta P} \cdot \frac{L_0}{A_0} \cdot \mu \quad (5)$$

由公式 (5) 可知, 复合吸附剂的气体渗透率主要取决于微小孔道的孔径分布。然而, 在吸附过程中, 由于吸附盐的摩尔体积在吸附前后发生改变, 微小孔道的孔径分布函数 $f(D)$ 可能发生变化。因此, 为确定复合吸附剂在吸附过程中的气体渗透率, 就需要确定在吸附过程中的孔径分布及其变化。所以定义 $f(D)$ 仅表示在吸附前的孔径分布函数。

在气固吸附过程中, 气体流动通过微小孔道, 在经过吸附剂晶体表面时, 被固体分子所吸引并发生吸附。依据简单碰撞理论, 气体分子被吸引并发生吸附的概率 α 主要取决于气体分子的温度 T 和气固吸附的活化能 E_a 。

依据假设 5 和假设 6 可知, 吸附概率 α 恒定。所以, 在孔径 D 、孔长 L 的微小孔道中, 气体的吸附量为:

$$\dot{r} = c \cdot (1-x)^n \cdot D^3 \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (6a)$$

其中, n 为吸附指数, c 为常数:

$$c = 4 \cdot \alpha \cdot \sigma \cdot \theta \quad (6b)$$

其中, σ 表示气体分子的碰撞间距。

依据质量守恒定律, 吸附过程中的微小孔道孔径由吸附盐的体积变化确定:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{1}{\pi \cdot D \cdot L} \cdot \frac{V_{s1} - V_{s0}}{V_G} \cdot \frac{\dot{r}}{\gamma} \quad (7)$$

其中, V_G 表示气体的摩尔体积, $22.4\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$; γ 表示气体分子和吸附盐分子的吸附量消耗比。例如, 对于吸附 $\text{MnCl}_2 \cdot 2/6\text{NH}_3$, $\gamma = 4$ 。

综合公式 (6) 和公式 (7) 即可获得各微小孔道在气固吸附过程中的孔径。此时, 复合吸附剂的整体吸附程度 X 由如下公式确定:

$$X = \frac{\int_{\tau} \dot{R} \cdot dt}{R_{\max}} \quad (8)$$

其中, R 表示复合吸附剂的气体吸附量, R_{\max} 表示复合吸附剂的最大气体消耗量, 分别由公式 (9a) 和公式 (9b) 确定:

$$\dot{R} = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} N \cdot f(D) \cdot \dot{r}(D) \cdot \delta D \quad (9a)$$

$$R_{\max} = \frac{(1-f_G)}{f_G} \cdot \frac{\rho_b \cdot A_0 \cdot L_0}{M_{s0}} \cdot \gamma \cdot V_G \quad (9b)$$

至此, 结合公式 (5) — (9), 若获知复合吸附剂的尺寸 A_0 和 L_0 以及微小孔道的孔径及孔长分布, 即可确定复合吸附剂的气体渗透率 k 随吸附程度 x 的变化。

2.2 复合吸附剂结构参数的确定

如前所述, 复合吸附剂属于多孔介质, 其在吸附前 ($X = 0$) 的孔隙率 ε 为:

$$\varepsilon = \frac{\left(\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} N \cdot f(D) \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot L(D) \cdot \delta D \right)_{X=0}}{A_0 \cdot L_0} \quad (10a)$$

其中, 复合吸附剂的特征尺寸 A_0 可表示为:

$$A_0 = \frac{\left(\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} N \cdot f(D) \cdot \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot L(D) \cdot \delta D \right)_{X=0}}{\left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_G} - \frac{(1-f_G)}{f_G} \cdot \frac{\rho_b \cdot V_{s0}}{M_{s0}} \right) \cdot L_0} \quad (10b)$$

通过研究可知, 在如复合吸附剂的多孔介质中, 孔隙结构通常满足分形的分布规律^[6-7], 即微小孔道的孔径和孔长分布满足公式 (11):

$$f(D) = \frac{d_N}{D} \cdot \left(\frac{D_{\min}}{D} \right)^{d_N} \quad (11a)$$

$$N = \left(\frac{D_{\max}}{D_{\min}} \right)^{d_N} \quad (11b)$$

$$L(D) = L_0 \cdot \left(\frac{L_0}{D} \right)^{d_T-1} \quad (11c)$$

$$L_0 = D_{\max} \cdot \sqrt{\frac{2}{2-d_N}} \quad (11d)$$

其中, d_N 和 d_T 分别表示孔径和孔长分布的分形尺度, D_{\min} 和 D_{\max} 分别表示复合吸附剂微小孔道的最小孔径和最大孔径。

3 结果与讨论

依据假设 1 和分形分布公式 (11), 利用图形处理的方法, 即可确定 MnCl_2 —EG 复合吸附剂 ($\rho_b = 200\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $f_g = 0.5$) 孔径分布的分形尺度 $d_N = 1.58$, 如图 2, 孔长分布的分形尺度 $d_T = 1.3$ 。

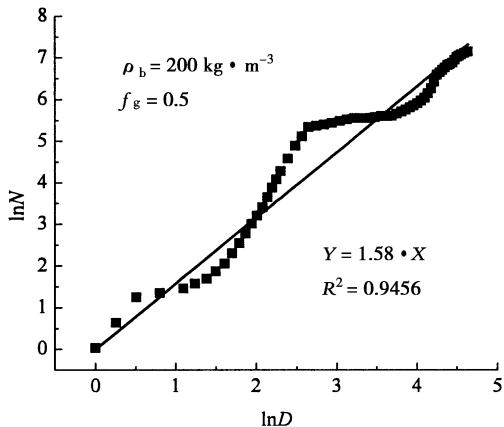


图 2 复合吸附剂的孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of composite adsorbent

图 3 (a) 和图 3 (b) 分别给出了此复合吸附剂的吸附程度 X 和气体渗透率 k 在吸附过程中的变化。由图可知, 吸附程度随时间增加, 其变化速率在初始阶段较大, 而随着时间的推移逐渐减小。此时, 吸附系统功率也将逐渐降低。而伴随吸附过程的进行, 气体渗透率随吸附程度的增大逐渐减小, 且基本满足线性变化规律。吸附前, $X = 0$, $k = 3.3 \times 10^{-13} \text{m}^2$; 而在吸附后期 ($X = 0.9$), $k = 1.8 \times 10^{-13} \text{m}^2$; 表明复合吸附剂的气体渗透率在吸附前后, 下降了约 45%。

在吸附系统运行过程中, 吸附剂内部的传质过程对吸附过程的进行和吸附系统的性能具有重要的影响, 尤其是在系统压力较低时的再吸附过程^[8-10]。同时, 传质过程主要体现为吸附质气体在复合吸附剂孔隙中的流动, 所以在吸附过程中, 气体渗透率的显著下降可能导致吸附系统非正常运行或系统性能急剧下降, 如 SCP 和 COP 减小等。

本文后续将分析复合吸附剂的结构和特征参数 (膨胀石墨表观密度 ρ_B 和质量分数 f_G 等) 对气体渗透率及其随吸附程度变化的影响。

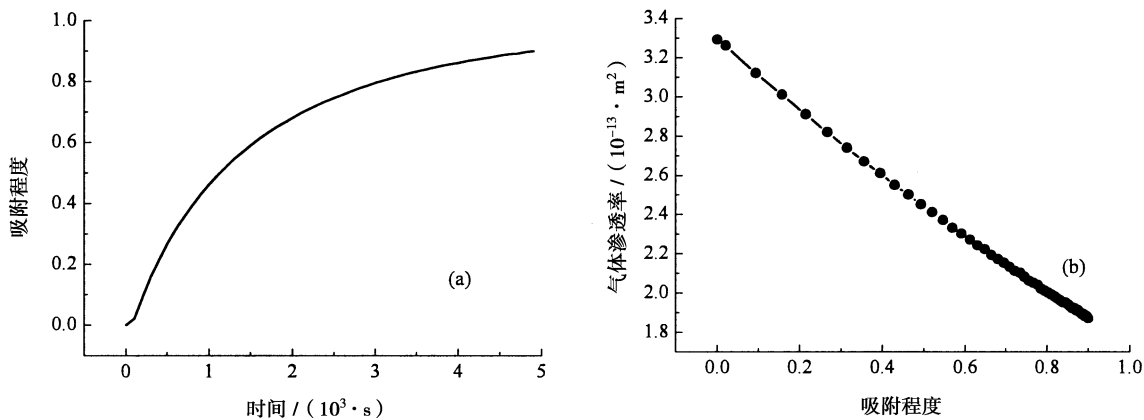


图 3 复合吸附剂的吸附程度和气体渗透率变化
Fig. 3 Reaction degree and gas permeability of composite adsorbent

4 结 论

本文对复合吸附剂的气体渗透率进行了分析，建立了吸附过程中的复合吸附剂气体渗透率模型，分析了气体渗透率 k 随吸附程度 X 的变化。结果表明，在复合吸附剂中，由于吸附过程中的吸附剂摩尔体积变化，导致在吸附过程中的孔隙结构减小，典型 $MnCl_2-EG$ 复合吸附剂在吸附前后的气体渗透率减少了约 45%。

参考文献:

[1] Boersma M A M. Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties [J]. New York: John Wiley & Sons, 1988.
[2] Oliveira R G. Consolidated composite reactive bed for refrigeration sorption system [D]. Shanghai : Post - doctor report, Shanghai Jiao Tong University, 2006: 10-12.
[3] 汪城, 朱晔, 蒋绿林. 复合吸附剂的传热传质性能: I. 导热系数 [J]. 常州大学学报: 自然科学版, 2012, 24 (3): 40-43.
[4] 田波, 金哲权, 王丽伟, 等. 吸附剂基质膨胀石墨的渗透率与导热系数研究 [J]. 工程热物理学报, 2011, 32 (10): 1722 -

1726.
[5] Yu B M , Cheng P. A fractal permeability model for bi-dispersed porous media [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002, 45: 2983-2993.
[6] Mandelbrot B B. The fractal geometry of nature [M]. New York: W H Freeman, 1982.
[7] Wang S F , Yu B M . Study of the effect of capillary pressure on the permeability of porous media embedded with a fractal-like tree network [J]. International Journal of Multiphase Flow, 2011, 37 (5): 507-513.
[8] Lu H B , Mazet N. Mass transfer parameters in gas-solid reactive media to identify permeability of IMPEX [J]. AIChE Journal, 1999, 45 (11): 2445-2453.
[9] Li T X , Wang R Z , Wang L W , et al. Influence of mass recovery on the performance of a heat pipe type ammonia sorption refrigeration system using $CaCl_2$ /activated carbon as compound adsorbent [J]. Applied Thermal Engineering, 2008, 28: 1638-1646.
[10] Li T X , Wang R Z , Wang L W , et al. Experimental investigation of an innovative dual-mode chemisorption refrigeration system based on multifunction heat pipes [J]. International Journal of Refrigeration, 2008, 31: 1104-1112.