

文章编号: 1671-6612 (2021) 01-001-12

涂覆 MIL-101 (Cr) 干燥剂的翅片管换热器的实验研究

刘忠宝 韩君地 郎辉伟

(北京工业大学环能学院 北京 100124)

【摘要】 干燥剂涂层换热器 (DCHE) 是一种新开发的翅片管表面带有干燥剂涂层的换热器, 它可以同时处理潜热和显热。为了获得更高的性能, 高孔隙度的金属有机框架 (MOF) 被引入到设计中。本文通过水浴法成功合成 MIL-101(Cr) 材料, 并对材料进行 X 射线衍射 (XRD)、N₂ 吸附-脱附测试、水蒸气吸脱附曲线、电镜扫描等系列物理表征。制作 MIL-101 (Cr) 涂层换热器 (MCHE), 搭建除湿性能测试实验平台, 研究了有无冷却水、风速、再生温度、进口湿度对系统除湿效率、平均除湿量和除湿能效系数的影响, 并与传统的硅胶除湿换热器 (SCHE) 性能做对比。结果显示 MCHE 通入冷却水可以提高除湿性能; 随着进口风速的增加, 除湿换热器的平均除湿量降低比较明显; 随着空气进口含湿量的增加, 两种除湿换热器的除湿性能都呈上升趋势。MCHE 的最佳再生温度为 333K, 硅胶涂层热交换器 (SCHE) 的最佳再生温度为 343K。MIL-101 (Cr) 除湿换热器在中高湿度环境下除湿性能相比传统硅胶换热器更加具有优势。

【关键词】 MIL-101(Cr); 翅片管换热器; 干燥剂涂覆; 除湿性能
中图分类号 TB69 文献标识码 A

Experimental Investigation on Fin-tube Heat Exchangers Coated with MIL-101(Cr) Desiccant

Liu Zhongbao Han Jundi Lang Huiwei

(College of Energy, Beijing University of Technology, Beijing, 100124)

【Abstract】 The desiccant coated heat exchanger (DCHE) is a newly developed heat exchanger with a desiccant coating on the surface of the finned tube, which can handle latent heat and sensible heat at the same time. In order to obtain higher performance, high porosity metal organic framework (MOF) was introduced into the design. In this paper, the MIL-101 (Cr) material was successfully synthesized by the water bath method, and the material was subjected to a series of physical characterizations such as X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption test, water vapor absorption-desorption curve, and electron microscope scanning. Manufactured MIL-101 (Cr) coated heat exchanger (MCHE), built an experimental platform for dehumidification performance test, and studied whether the cooling water, wind speed, regeneration temperature, inlet humidity affect the system dehumidification efficiency, average dehumidification capacity and dehumidification energy efficiency coefficient. And compare with the performance of traditional silica gel dehumidification heat exchanger (SCHE). The results show that cooling water can increase the

基金项目: 北京自然科学基金 (批准号: 3202008); 国家自然科学基金 (批准号: 51776006)

作者 (通讯作者) 简介: 刘忠宝 (1971-), 男, 副教授, E-mail: liuzhongbao@bjut.edu.cn

收稿日期: 2020-05-17

dehumidification performance of MCHE; as the inlet wind speed increases, the average dehumidification amount of the dehumidification heat exchanger decreases significantly. As the moisture content of the air inlet increases, the dehumidification performance of both dehumidifier heat exchangers is on the rise. The optimal regeneration temperature of MCHE is 333K, and the optimal regeneration temperature of silicone coated heat exchanger (SCHE) is 343K. The dehumidification performance of MIL-101 (Cr) dehumidification heat exchanger has more advantages than the traditional silica gel heat exchanger in the medium and high humidity environment.

【Keywords】 MIL-101 (Cr); Fin-tube heat exchanger; desiccant coating; dehumidification performance

0 研究背景

能源短缺和环境恶化一直是世界现在面临的严重问题^[1]。据统计,现代社会建筑能耗占总能耗的三分之一以上,而建筑能耗的一半以上来自暖通空调系统。传统的蒸气压缩冷却系统(VCCS)必须通过将处理空气的温度降低到露点以下来对其除湿,然后对其进行重新加热以满足空气供应温度的要求,这导致了大量的能源浪费。同时,制冷剂氟氯化碳的排放导致臭氧层的破坏,从而危害环境和人类健康。干燥剂冷却系统(例如固定床系统)是常规VCCS的替代方案。但是,在这些系统中,除湿过程中释放的吸附热导致能量利用率低和除湿效率低^[2]。因此,研究人员提出基于干燥剂涂层换热器(DCHE)的除湿冷却系统,该系统可以克服这一不足,由此引起越来越多的关注^[3]。

DCHE是干燥剂和翅片管换热器的组合^[4]。当空气通过通道时,散热片上的固体干燥剂材料会吸收水分和显热负荷,并且通过管内的冷却水将吸收的热量去除^[5]。当干燥剂到达其吸附饱和点,将热水供应到DCHE,释放水分并再生干燥剂。该系统可选择在铜管中通入冷却水以去除吸附热量,同时通过内部加热方式可提高再生能力。

研究者对干燥剂材料及其应用在DCHE上效果进行了探索。葛等人^[6]采用硅胶涂层与聚合物涂层在翅片管换热器上进行了实验比较,发现硅胶涂层的DCHE的性能优于后者。还有一些研究者对复合材料进行研究。Hu等人^[7]制作了以硅胶和氯化锂为基础的涂层复合干燥剂,其中硅胶充当主体基质,氯化锂浸入其孔中。研究表明,复合干燥剂涂层换热器的除湿能力高于硅胶涂层换热器的除湿能力,使用复合干燥剂的DCHE可以去除更多的潜在负荷。从现有研究结论可以得出,通过使用具有高吸附能力的干燥剂材料可以改善DCHE系统的性能。但采用传统材料很难使吸附能力达到

数量级上的提高,因此,一种新型的材料——金属有机骨架(MOF)引起了人们的关注。

MOF是一组材料,包含一维,二维或三维的与有机配体连接的无机簇,具有多种拓扑结构^[8]。其中有机配体的选择比较灵活,如不同的配位原子,几何形状,尺寸,以及是否功能化等。无机结构单元和有机配体的组合可以实现几乎无限数量的具有高孔隙率和表面积的各种可能的结构^[9,10]。已有文献报道例如Cu-BTC(HKUST-1),MIL-100,MOF-74,UUO-66,MIL-101,ZIF-8等MOF材料具有高吸水率和良好的稳定性^[11,12]。因此MOFs是热转化应用的潜在材料。Garzón-Tovar等人^[13]将组合金属有机骨架UiO-66和吸湿盐CaCl₂合成了新型固体复合吸附剂将其应用在吸附式制冷系统中,结果显示由UiO-66和CaCl₂(53%w/w)制成的复合吸附剂能够得到631W/kg的SCP和0.83的COP。上海交通大学的F Xu、Z F Bian等人^[14]制备了Cu-BTC(HKUST-1),MOF与B型硅胶(SGB)在不同温度下进行了水蒸气等温线吸附实验,在低相对湿度条件下,MOF的吸湿率高于SGB。将MOF材料涂覆在换热器上,将两种涂层的换热器分别在ARI定义的夏季和上海八月份的环境条件下进行实验研究,结果表明,与SGB涂层换热器相比,MOF涂层换热器随着再生温度的升高对除湿性能有更显著的提高,MCHE更适合在ARI夏季条件下应用。H Kim等人^[15]根据MOF-801([Zr₆O₄(OH)₄(fumarate)₆)的水蒸气吸附性质,设计了一套太阳能驱动空气中取水系统,在相对湿度低至20%,一次太阳光照射下自然光产生的低热(1千瓦平方米)下实现每天每公斤MOFs产水2.8升,且不需要额外的能量输入。MOF材料展现了其强大的吸附能力,因此研究MOF涂覆除湿换热器上的应用具有重要意义。本文通过水浴法合成MIL-101(Cr),并将其应用到干燥剂除湿系统。通

过与传统硅胶的对比实验, 验证 MIL-101(Cr)在空气除湿领域的潜力。

1 材料的准备和测试

1.1 MOF 的制备

MIL-101(Cr)的合成制备方案如下:

(1) 将 12g 的九水硝酸铬和 4.92g 的对苯二甲酸、144mL 的蒸馏水装入三口烧瓶里。在 40℃ 的油浴里搅拌 20min 使其混合均匀, 随后将混合液移入带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜内, 并用液枪向混合液滴入 1.5mL 的氢氟酸。

(2) 将反应釜封闭保证气密性, 放入 220℃ 的油浴里加热 8h。待反应结束后, 取出反应釜并使其冷却到室温, 将混合液(舍去未反应完全的对苯二甲酸晶体)移入三口烧瓶并使其置于 40℃ 的油浴里搅拌, 随后往三口烧瓶里滴入 60mL 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), 继续搅拌 1h。

(3) 用 G1 砂芯漏斗过滤混合液, 取滤液依次进行离心、乙醇洗涤、氟化铵 (1mol/L, 150mL) 洗涤、蒸馏水洗涤, 最后将绿色产物放入 150℃ 的烘箱干燥 8h 后得到块状的 MIL-101(Cr)固体研磨后得到如图 1 粉末材料。



图 1 研磨后 MIL-101(Cr)材料

Fig.1 MIL-101 (Cr) material after grinding

1.2 材料的表征

通过粉末 X 射线衍射 (XRD), BET 比表面积, 氮气吸脱附等温线, 水蒸气吸附特性, 孔径, 热重分析 (TGA), 扫描电子显微镜 (SEM) 和热导率测量来表征材料。

X 射线衍射通常用于 MOFs 材料的目标分析中, 以确定材料的结晶度类型等。(使用的设备: 北京通用仪器有限公司 XD-6X 射线衍射仪。测试条件: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.115432\text{nm}$) 射线, 管压力 36kV, 电流

20mA, 步长 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta=2\sim 20^\circ$ 。)

N_2 吸附-解吸等温线是研究孔隙结构和孔隙率的表征方法。使用的设备是 jw-bk300 自动比表面积分析仪。基于 N_2 吸附-解吸等温线, 使用 BET 和 Langmuir 方程计算晶体材料的 BET 和 Langmuir 比表面积, 使用 BJH 方程计算介孔 (2-50nm) 范围的平均孔径。使用 H-K 方程计算微孔范围的孔径。

MIL-101 (Cr) 是由 Best Instrument Technology (Beijing) Co., Ltd 的 3H-2000PW 多工位重量蒸气吸附剂测定的, 温度分别设置为 298K 和 308K。

使用 DelsaTMNano 粒度分析仪以水为溶剂测量粒度。

使用 Perkin-elmerPyris 1 热重分析仪研究材料的热稳定性和组成。测试条件: 样品用量约为 10mg, 在氮气氛下进行热重分析, 氮气流量设置为 30mL/min, 测试温度范围为 30~900℃, 升温速率为 $5^\circ/\text{min}$ 。

扫描电子显微镜所用的设备是日立高科技公司的 s-4800。测试条件: 首先将样品均匀分布在乙醇溶液中, 然后将其滴在粘贴于导电胶上的铝箔上, 并在真空镀膜和镀金后进行电子扫描。

使用 NETZSCH-LFA 427 在 303K 至 473K 的温度范围内测量热扩散率。将样品在 453K 抽真空 6h, 颗粒的平均直径和厚度分别为 13mm 和 1.6mm。

同样, 梅特勒-托利多 DSC2 用于测量 303K 至 473K 温度范围内的比热容。

2 实验装置

2.1 固体除湿实验系统

2.1.1 系统描述

整个实验装置由除湿换热器, 空气循环系统, 冷却水系统, 再生热水系统和测试系统组成。系统原理如图 2 所示。

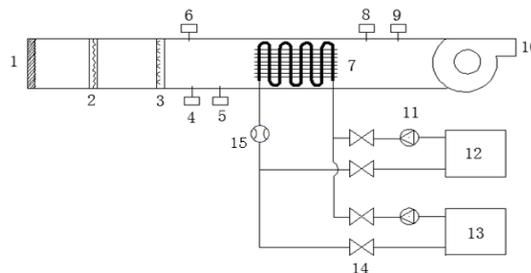


图 2 实验系统的示意图

Fig.2 A schematic diagram of the experimental system

- 1—空气滤网；2—空气加湿器；3—空气加热器；
- 4—温度显示器；5—湿度显示器；6—风速感应器；
- 7—干燥剂涂覆换热器；8—温度显示器；9—湿度显示器；
- 10—轴流风机；11—水泵；12—冷水箱；13—热水箱；
- 14—水阀；15—电子流量计



图 3 实验系统的照片

Fig.3 Photo of the experimental system

图 3 是实验系统的实物图，环境空气在风管末端的风扇驱动下进入除湿换热器性能测试系统。通过调节空气循环系统中的电加热器和加湿器，提供具有所需温度和湿度的进气，以进行除湿换热器性能测试。

在除湿过程中，达到设定温度和湿度的空气流经除湿热交换器，空气中的水蒸气被除湿热交换器外表面上的干燥剂吸收，从而降低了湿度。除湿过程基本完成后，系统自动控制再生热水系统中电磁阀的打开，并控制冷却水系统中电磁阀的关闭，从而使系统进入再生过程。来自再生热水箱的热水为

干燥剂的再生提供了热源。此时，空气流经除湿热交换器的外表面，温度升高，湿度增加，并且干燥剂表面的水分减少，从而恢复了水分吸收能力。在再生过程结束时，通过电磁阀的切换，冷却水再次被引入除湿热交换器中以对空气除湿。系统的两种操作模式交替出现，因此热交换器反复完成除湿和再生过程，并使用测试系统中的传感器测试系统的参数。该系统可为除湿换热器的测试提供稳定的不同温度的冷/热水源。风道中安装的风扇装有变频器，可以满足不同翅片风速下除湿换热器性能的测试。

2.1.2 仪器

要测试的参数包括：干球温度（℃），空气相对湿度（%RH），空气流量（m³/h），水的质量流量（kg/s），进风速度，水箱进出口温度。系统中每个测试传感器的位置如图 2 所示。表 1 显示了实验系统中使用的传感器的规格和性能参数。系统稳定运行后，即可获取系统中所有可变参数的测量值。安捷伦公司的 Agilent 34972a 数据采集仪用于实时信号采集，记录和输出。采集间隔设置为 1s。

低温恒温水箱和蓄热式热水箱为系统提供稳定的冷/热输入，容量为 30L，控制精度为 ±0.05℃。冷水泵的最大流量为 2m³/h，扬程为 8m，而热水泵的最大流量为 2m³/h，扬程为 20m。冷/热水回路中安装有一个常闭电磁阀，用于控制每个管道的开/关以及冷却水和再生热水的流向，响应时间为 0.45ms。

表 1 测量仪器的技术参数

Table 1 Technical parameters of measuring instruments

测量仪器	测量变量	型号	性能参数
温湿度计	温湿度	LX8031	测量范围：0-99.9%、-40~120℃ 精度：±2%、±0.5℃ 分辨率：0.1%、0.1℃
热敏风速仪	风速	GM8903	风速测量范围：0.1~30m/s 测量误差：±3% 解析度：0.001m/s
温度计	温度	Pt100	测量范围：-50~110℃ 误差：±1℃ 分辨率：0.1℃
电子电流表	水速	SHY-FP101	测量范围：0.1 至 4.5m/s

精度: $\pm 0.03\text{m/s}$

除湿换热器进出口空气的干球温度和除湿换热器入口和出口的水温可以直接通过测得的铂电阻来控制, 而空气中的水分含量需要通过测得的气温和相对湿度进行计算, 公式如下:

$$P_{sv} = \exp\left(23.1964 - \frac{3816.44}{t_{dry} + 227.02}\right)$$

(1)

$$P_v = P_{sv} \cdot \varphi$$

(2)

$$d = P_{sv} \cdot \frac{0.622}{P_a - P_v} \cdot 1000$$

(3)

其中, P_{sv} 是空气的水蒸气饱和压力, Pa; t_{dry} 是空气的干球温度, $^{\circ}\text{C}$; P_v 是空气的分压, Pa; φ 是空气的相对湿度, %; d 是空气的水分含量, g/kg; P_a 是环境空气的大气压 Pa。

湿空气焓值计算公式:

$$h = 1.006t + (2501 + 1.86t)d \quad (\text{kJ/kg 干空气})$$

(4)

式中: t 为空气温度, $^{\circ}\text{C}$; d 为空气的含湿量, kg/kg 干空气; 1.006 为干空气的平均定压比热, kJ/(kg·K); 1.86 为水蒸气的平均定压比热, kJ/(kg·K); 2501 为 0°C 时水的汽化潜热, kJ/kg。

管中心为空气速度测量点, 根据管内尺寸, 空气流速, 粘度可判断空气在管内流动状态为湍流。

湍流管内平均流速通常可表示为:

$$\bar{u} = u_{max} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^n \quad (5)$$

式中, n 与 Re 有关, 取值如下:

$$4 \times 10^4 < \text{Re} < 1.1 \times 10^5, \quad n = \frac{1}{6}$$

$$1.1 \times 10^5 < \text{Re} < 3.2 \times 10^6, \quad n = \frac{1}{7}$$

$$3.2 \times 10^6 < \text{Re}, \quad n = \frac{1}{10}$$

当 $n = \frac{1}{6}$ 时, 推导出空气的平均流速为管中心最大流速的 0.793 倍, 即 $\bar{u} = 0.793u_{max}$ 。

除湿热交换器中的冷却水/再生热水的质量流量通过电子流量计进行测量。用热线风速计测量除湿热交换器的风量, 然后根据空气密度和测量点处的风道截面积计算出空气质量流量。

2.1.3 除湿性能参数

为了研究 DCHE, 本文有三个性能指标:

(1) 除湿效率 ε

热交换器的除湿效率是其除湿能力的重要指标。用符号 ε 表示的除湿效率定义为处理后空气中水分含量的分数变化。它由下式确定:

$$\varepsilon = \frac{d_{a,i} - \bar{d}_{a,o}}{d_{a,i}}$$

(6)

$$\bar{d}_{a,o} = \overline{\sum_{0 \rightarrow \frac{T}{2}} d_{a,o}} \quad (7)$$

其中, $d_{a,i}$ 是进口空气的含湿量, g/kg; $d_{a,o}$ 是出口空气的含湿量, g/kg; $\bar{d}_{a,o}$

(2) 平均除湿量

作为除湿换热器性能的另一个参数, 我们使用瞬时除湿系数和平均除湿系数来表示静态除湿性能 (等式 (8) 和 (9) 中的所有量均以 g/kg 计量)。

$$D_T = d_{a,i} - d_{a,o} \quad (8)$$

$$D_{avg} = \overline{\sum_{0 \rightarrow \frac{T}{2}} D_T} \quad (9)$$

定义有效除湿时间有两个标准: ①除湿热交换器入口和出口之间的湿度差在 3% 和 10% 之间。②当 T 和 $T+1$ (s) 时, 除湿换热器的出口温度差不得大于 0.5°C 。

(3) 除湿能效

由热性能系数规定

$$COP_{th} = \frac{m_a(h_{a,i} - \bar{h}_{a,o})}{m_w c_p (T_{w,i} - T_{w,o})} \quad (10)$$

式中: m_a 是处理空气的质量流量, kg/s; m_w 是再生热水的质量流量, kg/s; $h_{a,i}$ 是入口空气焓, J/kg; $\bar{h}_{a,o}$ 是平均出口空气焓, J/kg; $T_{w,i}$ 是再生热水入口温度, K; $T_{w,o}$ 是再生热水出口温度, K。

2.1.4 误差分析

根据实验误差理论, 实验系统误差来源于测量中的传感器误差, 其计算公式如下:

$$\Delta y =$$

$$\left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)^2 (\Delta x_1)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)^2 (\Delta x_2)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right)^2 (\Delta x_n)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

(11)

$$\frac{\Delta y}{y} = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)^2 \left(\frac{\Delta x_1}{y} \right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)^2 \left(\frac{\Delta x_2}{y} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right)^2 \left(\frac{\Delta x_n}{y} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

其中, Δy 是由测得的自变量组成的函数的绝对误差, f 是由测得的自变量组成的函数, $x_1, x_2 \dots x_n$ 是测量过程中的独立参数, $\Delta x_1, \Delta x_2 \dots \Delta x_n$ 是测得的自变量的绝对误差, $\Delta y/y$ 是独立误差, 它构成函数 f 的相对误差。

根据上式, 推导测试期间平均除湿量 D_{ave} 和热性能系数 COP_{th} 的相对误差, 并分别计算为 $\pm 5.2\%$ 和 $\pm 6.1\%$ 。

2.2 干燥剂涂层热交换器的制备

2.2.1 干燥剂涂层热交换器结构

我们使用的干燥剂涂层换热器参数如表 2 所示。干燥剂涂层换热器局部结构示意图如图 4 所示。

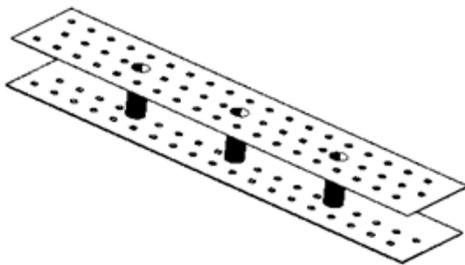


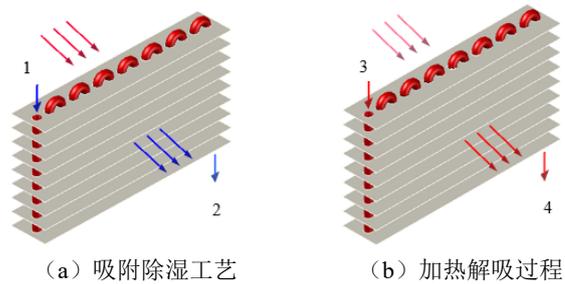
图 4 DCHE 示意图

Fig.4 Schematic diagram of DCHE

表 2 DCHE 参数

Table 2 Parameters of DCHE

名称	数量或型号
换热器尺寸 (mm)	200×200×42
翅片数量	80
翅片间距 (mm)	2
翅片厚度 (mm)	0.15
铜管内径 (mm)	8
水性复合胶	L267
液体硅溶胶	碱性硅溶胶 30%
硅胶目数	100-200
硅胶涂覆量 (g)	60
MIL-101(Cr)涂覆量 (g)	60



(a) 吸附除湿工艺

(b) 加热解吸过程

图 5 DCHE 的除湿和再生过程

Fig.5 Dehumidification and regeneration process for DCHE

1—冷却水入口; 2—冷却水出口; 3—热水入口; 4—热水出口

图 5 描述了 DCHE 中空气的湿热处理。在吸附除湿的过程中 (见图 5 (a)), 湿空气流过涂有除湿材料的翅片热交换器, 水蒸气被翅片上的多孔吸附材料过滤, 从而达到除湿的目的。同时, 冷却水被引入到热交换器的铜管中。在冷却水的作用下, 带走了吸附热, 有效降低了吸附剂表面的蒸气压, 提高了吸附剂的吸湿能力。对于加热解吸过程 (见图 5 (b)), 换热器中的冷却水被热水代替, 散热片被热水加热以将热量传递给除湿材料, 而多孔材料中的液态水转化为气体以离开材料并进入空气, 完成了解吸和再生过程。

2.2.2 涂覆工艺

管翅式换热器未经修饰的光滑金属表面不适合直接应用除湿材料。因此, 在将除湿材料应用于 DCHE 之前, 有必要探索如何修饰金属表面。本研究选择了与翅片厚度相似的铝板。铝板的尺寸为 $70 \times 70 \times 0.15$ 毫米, 它们的表面非常光滑。为了增加散热片表面的粗糙度, 首先在金属表面上涂覆由山东华城高科胶粘剂有限公司生产的 L267 型水性复合剂。然后要使用的涂料是浓度为 30%, pH 值为 9.0 的液态硅溶胶。在 120°C 的干燥箱中干燥 12 小时后, 重复实验 3 次以获得平均吸收率。静态吸湿率以分数 (可转换为百分比) 的形式表示为:

$$\Phi = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \quad (10)$$

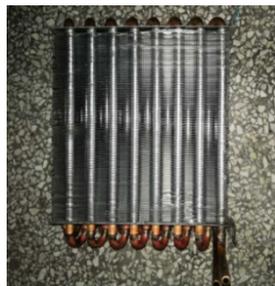
其中, m_1 为初始铝板质量, g ; m_2 为涂覆后铝板质量, g ; m_3 为被吸收铝板质量, g 。

对于硅胶材料, 我们采用常规的涂覆工艺步骤 (1) 清洁铝板并干燥; (2) 涂料水性复合胶粘剂; (3) 喷涂硅胶粉; (4) 浸泡硅溶胶。平均吸湿率

为 8.5%。

对于 MIL-101 (Cr) 材料: (1) 清洁干燥的铝板 (2) 水性复合涂料粘合剂 (3) MIL-101 (Cr) 喷涂粉 (4) 硅溶胶喷涂粉 (5) 干燥。平均吸湿率为 13.6%。

其中, 液态硅溶胶作为载体的主要作用是增加表面粗糙度和一定量的粘合剂。两个样品的表面均匀, 材料的涂层为 60g, 涂层的平均厚度为 200 μm 。



(a) 涂覆前



(b) 涂覆硅胶后



(c) 涂覆 MIL-101 (Cr) 后

图 6 除湿换热器的照片

Fig.6 Photographs of dehumidification heat exchangers

3 结果与讨论

3.1 XRD 图谱

如图 7 所示, 样品材料的特征衍射峰出现在 3.42° , 5.98° , 8.56° , 9.18° , 10.30° 和 16.54° 处, 特征峰的位置与文献中记载的基本相同^[16], 表明本文已成功地合成了 MIL-101 (Cr)。

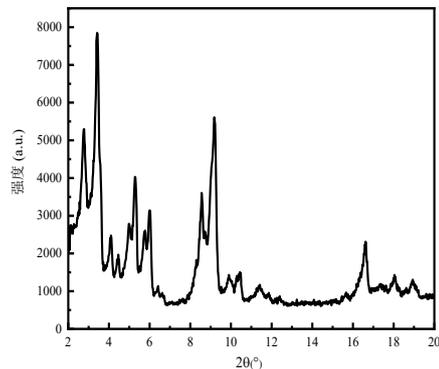


图 7 MIL-101 (Cr) 样品的 XRD 图

Fig.7 XRD pattern of our MIL-101 (Cr) sample

3.2 氮气吸附脱附等温线和 BET 表面积

N_2 吸附-解吸等温线是研究孔隙结构和孔隙率的表征方法。MIL-101 (Cr) 的 N_2 吸附-脱附等温线如图 8 所示。MIL-101 (Cr) 的 N_2 平衡吸附量为 $1039\text{cm}^3/\text{g}$, 与典型的 $1060\text{cm}^3/\text{g}$ 氮吸附量相差无几。从 N_2 吸附-解吸等温线可以看出, MIL-101 (Cr) 的吸附等温线属于 I 类。在 $0 < P/P_0 < 0.1$ 的低相对压力区域中, N_2 的吸附量急剧增加, 这表明合成的 MIL-101 (Cr) 含有大量的微孔结构。在 0.2 的相对压力下, 开始第二次吸附, 表明 MIL-101 (Cr) 包含两种不同的孔笼结构。

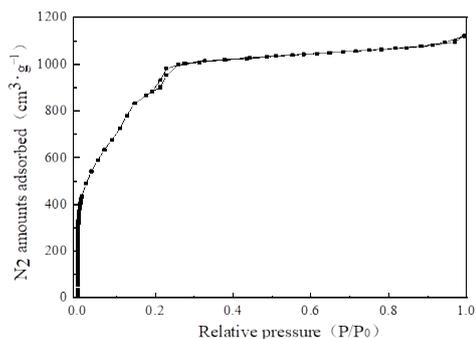


图 8 MIL-101 (Cr) 在 77K 时的氮吸附等温线

Fig.8 Nitrogen adsorption isotherms of MIL-101(Cr) at 77K

MIL-101 (Cr) 的孔径分布曲线如图 9 所示。从图 9 可以看出, 合成的 MIL-101 (Cr) 材料含有大量的微孔, 这与 MIL-101 (Cr) 的结果一致。 N_2 吸附-解吸等温线。MIL-101 (Cr) 的孔径主要为 0.85、1.18 和 2.32nm, 合成的 MIL-101 (Cr) 的 BET 比表面积和孔体积分别为 $2861\text{m}^2/\text{g}$, $1.608\text{m}^3/\text{g}$ 。

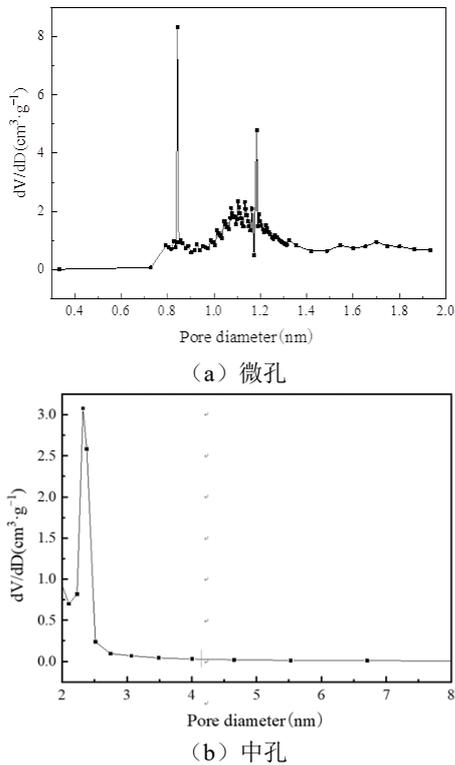


图9 MIL-101 (Cr) 的孔径分布

Fig.9 Pore diameter distribution of MIL-101(Cr)

3.3 水蒸气吸附等温线的测试

图 10 显示了 MIL-101 (Cr) 在 298K 和 308K 时的蒸气吸附曲线。这些曲线为 S 形，反映了吸附过程中的三个主要阶段。

(1) 由于水分子与亲水性中心的连接，吸水量在 $0 < P/P_0 < 0.3$ 时呈线性增加。

(2) 当 $0.3 < P/P_0 < 0.5$ 时，吸水率急剧增加，表明水分子进入中孔。

(3) 当 $P/P_0 > 0.5$ 时，水分子进入吸附剂粉末之间的间隙。另外，随着吸附温度的升高，材料的吸附能力降低。

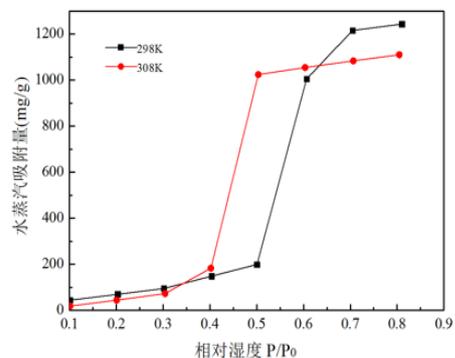


图 10 MIL-101 (Cr) 在 308 K 和 298 K 时的水蒸气吸附等温线

Fig.10 Water vapor adsorption isotherms of MIL-101 (Cr) at 308 K and 298 K

该图表明，在 298 K 的吸附温度下，MIL-101 (Cr) 的平衡吸附量（即最大水蒸气吸附量）约为 1.2mg/g。在 308K 的吸附温度下为 1.1mg/g，因此，通过及时清除材料吸附产生的吸附热，可以提高固体吸附除湿剂的平均干燥能力和热效率。

3.4 热重分析 (TGA)

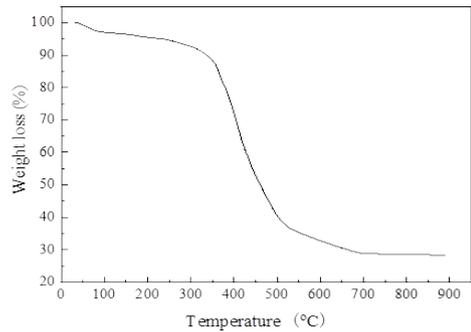


图 11 MIL-101 (Cr) 的 TGA 曲线

Fig.11 TGA curve of MIL-101(Cr)

MIL-101 (Cr) 的热重分析结果如图 11 所示。根据热重曲线，MIL-101 (Cr) 的失重可分为两部分：第一步，从 30°C 到 240°C，失重率约为 7%，主要是客体水分子或捕获在毛孔中的自由水的损失；从 270°C 到 570°C，第二步是重量损失是由于对苯二甲酸的燃烧和结构的分解，失重率约为 58%。

3.5 扫描电子显微镜 (SEM)

MIL-101 (Cr) 的扫描结果如图 12 所示。从图中可以看出，MIL-101 (Cr) 具有八面体结构，晶体生长均匀，表面光滑。

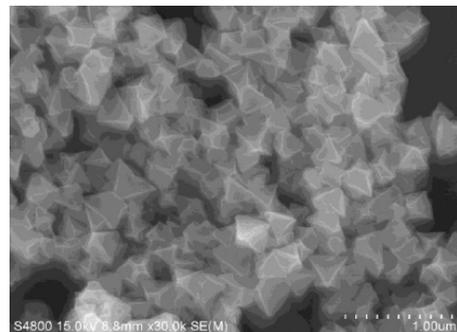


图 12 MIL-101 (Cr) 的 SEM

Fig.12 SEM of MIL-101(Cr)

3.6 导热系数

在吸收和解吸过程中材料具有良好的导热性非常重要。但是，MIL-101 (Cr) 由于孔径大和自由体积大，导热性差。图 13 显示了材料的导热系

数随温度的变化曲线。在 303K 时, MIL-101 (Cr) 的导热系数为 $0.05\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 并呈线性增加; 在 474K 时, 导热系数为 $0.103\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

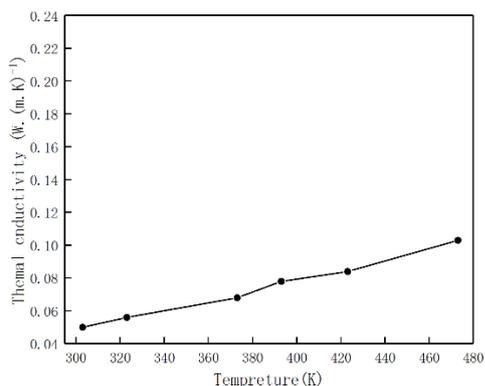


图 13 MIL-101 (Cr) 的热导率

Fig.13 Thermal conductivity of MIL-101(Cr)

3.7 动态参数对除湿性能的影响

3.7.1 两种 DCHE 的瞬时除湿比较

在表 4 所列条件下对 MCHE 和 SCHE 的瞬时除湿能力进行了比较, 结果如图 14 所示。由该图可知, SCHE 的有效除湿时间约为 360s, MCHE 的有效除湿时间约为 600s。最大瞬时除湿量分别为 3.53g/kg 和 7.84g/kg 。就有效除湿时间和最大瞬时除湿能力而言, MCHE 较 SCHE 具有明显优势。

表 4 瞬时除湿实验的实验条件

Table 4 Experimental conditions for instantaneous dehumidification experiment

进气温度/风速	进口空气含湿量	进口风速	冷却水
27°C	19.1g/kg	1.5m/s	无

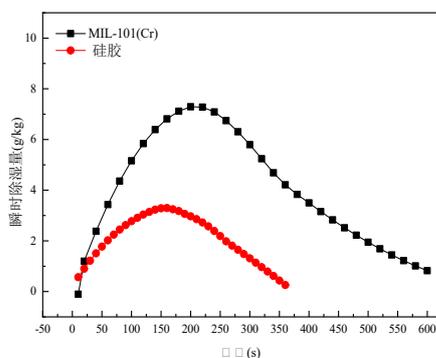


图 14 两种换热器瞬时除湿量对比

Fig.14 Instantaneous dehumidification as a function of time for two coatings

3.7.2 有无冷却水除湿性能的变化

表 5 实验工况

Table 5 Experimental conditions

进口空气温度	进口空气含湿量	进口风速	冷却水温	再生水温	再生热水循环水量
27°C	19.1g/kg	1.5m/s	25°C	50°C	0.06kg/s

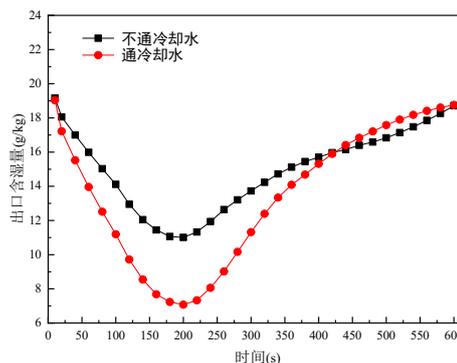


图 15 MIL-101(Cr)换热器出口含湿量随时间的变化曲线

Fig.15 Variation of moisture content at the exit of MCHE as a function of time

本文以 MIL-101(Cr)除湿换热器为实验对象, 在表 5 的工况下, 研究换热器内部通入冷却水后对除湿换热器的性能影响。图 11 表示的是换热器出口的瞬时含湿量的动态变化。通冷却水和不通冷却水除湿时间都设置为 600s, 从图 11 中可以看出通冷却水后除湿换热器除湿后的最低含湿量值 6.7g/kg , 比换热器内部不通冷却水换热器出口含湿量最低点 10.5g/kg 降低了 36.2%。这说明在换热器内部通入冷却水的方法能有效的带走除湿过程材料产生的吸附热, 使换热器出口湿空气达到更低的含湿量值。图中还可以看出, 随着除湿的进程, 换热器后期除湿能力不通冷却水反而更强, 分析其原因是通入冷却水提高了换热器的除湿能力, 换热器前期吸水能力更强随着吸水量的增大, 到了后期材料表面与湿空气表面之间的水蒸气分压力差值变的更小所以除湿能力显得有点疲惫。但是整体除湿性能比不通冷却水时要强很多。

3.7.3 进口空气含湿量对除湿性能的影响

从焓湿图可以发现, 当空气湿度为 19.1g/kg 时, 在一个大气压下的湿气露点温度为 23°C , 并且随着湿度的降低露点温度降低。在我们的工作中, 冷却水温度为 25°C , 因此达到的除湿效果是实验中

除湿材料的功劳。进口含湿量分别为 11.2g/kg, 13.2g/kg, 17.1g/kg 和 19.1g/kg。在表 6 规定的条件下研究了含湿量对除湿性能的影响。

表 6 研究除湿性能的测试条件

Table 6 Test conditions for studying dehumidification performance.

入口空气温度	进口风速	冷却水温度	再生热水温度
27°C	1.0 m/s	25°C	70°C

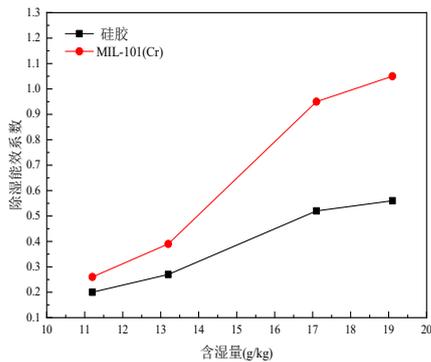


图 16 含湿量对除湿能效系数的影响

Fig.16 Coefficient of performance, a measure of energy efficiency, as a function of moisture content for two coating materials

从图 16 可以看出, 随着湿度的增加, MCHE 的 COPth 从 0.26 增加到 1.05, 在相同条件下比 SCHE 的效率指标高 1.3 到 2.01 倍。在高湿度环境中, MCHE 的除湿能耗比 SCHE 少。

如图 17 所示, 当入口含湿量增加时, 空气与干燥剂表面之间的蒸气压差增加, 并且材料的吸湿性提高。在所有湿度水平下, MCHE 的平均除湿量均大于 SCHE。当进口含湿量为 11.2g/kg (相对湿度为 50%) 时, MCHE 的平均除湿量为 3.13g/kg, 是 SCHE 的 1.3 倍。当入口的水分含量增加到 19.1g/kg 时, MCHE 和 SCHE 的平均除湿量之间的差异最大, MCHE 的平均除湿量为 SCHE 的 2.25 倍。

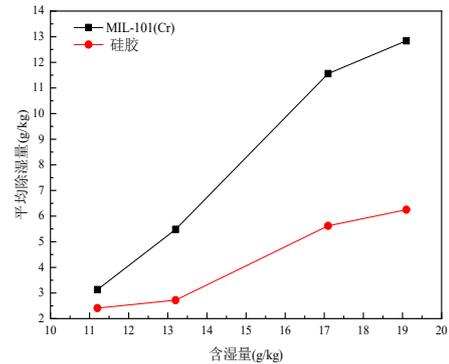


图 17 进口含湿量对平均除湿量的影响

Fig.17 Average dehumidification as a function of moisture content for two coatings

如图 18 所示, 随着含湿量从 11g/kg 增加到 19g/kg, MCHE 的除湿效率从 15% 增加到 77%, SCHE 的除湿效率从 12% 增加到 38%。在中湿和高湿环境下, MCHE 的除湿效率均高于 SCHE, 在高湿度下差异更大。

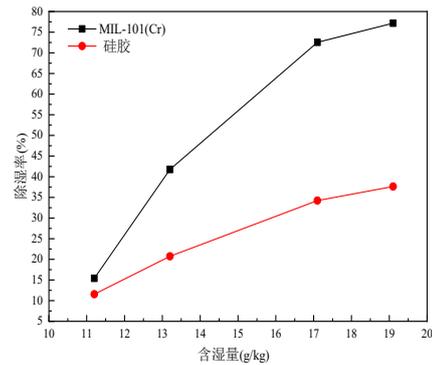


图 18 进口含湿量对除湿率的影响

Fig.18 Dehumidification efficiency as a function of moisture content for two coatings

3.7.4 进风速度对除湿性能的影响

在表 7 所示条件下研究了进气风速对除湿性能的影响。

表 7 研究除湿效率的测试条件

Table 7 Test Conditions for studying dehumidification efficiency

进口空气温度	进口含湿量	冷却水温度	再生热水温度
27°C	17.1g/kg	25°C	70°C

从图 19 和图 20 可以看出, 系统的除湿效率和平均除湿量随风速的增加而降低。风速为 0.5m/s 时, MIL-101(Cr)平均除湿量为 13.92g/kg, 是硅胶同等条件下平均除湿量的 2.2 倍。从图 16 可以看

出, 当风速增大到 2.0m/s 时, MIL-101(Cr)平均除湿量为 2.98g/kg, 硅胶的平均除湿量为 1.92g/kg, 随着风速的增加两者的差距逐渐缩小。因为随着风速的增加, 湿空气与除湿材料之间接触时间减少导致湿空气与除湿材料之间传质减少, 从而导致除湿量和除湿效率下降。

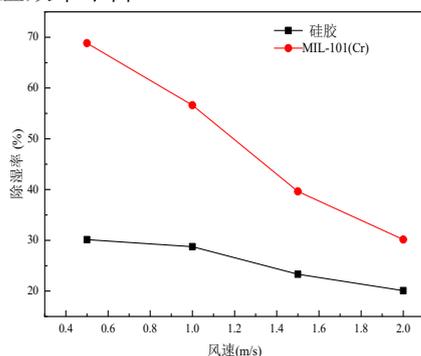


图 19 风速对除湿率的影响

Fig.19 Dehumidification efficiency as a function of wind speed for two coatings

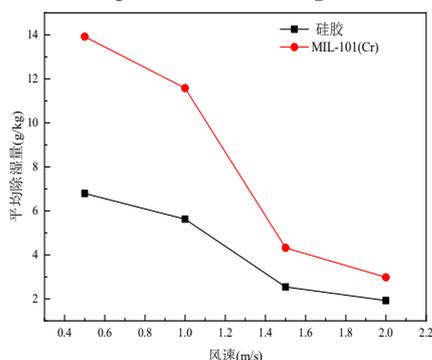


图 20 风速对平均除湿量的影响

Fig.20 Average dehumidification as a function of wind speed for two coating

图 21 显示, 系统除湿能效系数 MIL-101(Cr) 从 1.21 下降到 0.46, 硅胶的除湿能效系数从 0.73 下降到 0.41。在高送风区两者的除湿能效系数相差较小。因为随着风速的增加, 增加了空气与换热器之间的显热换热量, 即热水消耗量增加, 而且系统平均除湿量同时也减少, 故 COP_{th} 下降。

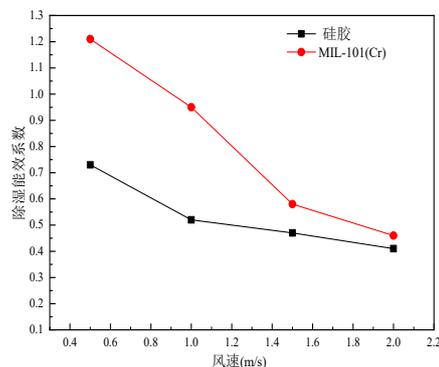


图 21 风速对除湿能效系数的影响

Fig.21 Coefficient of performance as a function of wind speed for two coatings

3.7.5 再生热水温度对除湿性能的影响

该实验的条件示于表 5 中。如图 22 所示, 随着再生温度的升高材料再生的更彻底, 在下一个除湿循环的开始, 材料表面上的水蒸气压力与空气中蒸气的压力之间的差更大, 同等条件下除湿效果就更好。

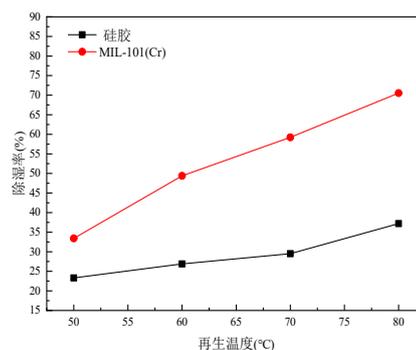


图 22 再生温度对除湿率的影响

Fig.22 Dehumidification efficiency as a function of regeneration temperature for two coatings

图 23 示出了两种类型的热交换器的平均除湿量, 两者起初随着再生热水的温度而迅速增加, 然后其缓慢地增加。这是因为随着再生热水的温度升高, 在除湿过程开始时干燥剂涂层表面上的水蒸气分压可以降低, 从而增加了干燥剂和入口空气之间水蒸气的分压差, 并增强了干燥剂吸湿能力。与空气的传质提高了除湿热交换器的除湿能力。但是, 由于干燥剂的性质的限制, 其吸湿能力受到限制。再生热水的温度过高会削弱除湿量的增加, 并且除湿量趋于稳定。

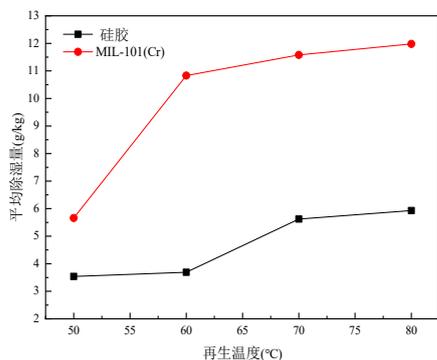


图 23 再生温度对平均除湿量的影响

Fig.23 Average dehumidification as a function of regeneration temperature for two coatings

如图 24 所示,性能的除湿系数 (COP_{th}) 没有随着再生温度的升高而稳定增加的趋势。MIL-101 (Cr) 高于 $60^{\circ}C$, 硅胶为 $70^{\circ}C$ 以上, 显示出下降的趋势。这是因为除湿率随着再生温度的升高而缓慢增加。此外, 在提高再生温度的同时, 尽管增加了空气与热交换器之间的热交换, 但是当热水的热消耗大于处理空气的显热与潜热之和时, COP_{th} 为系统开始减少。

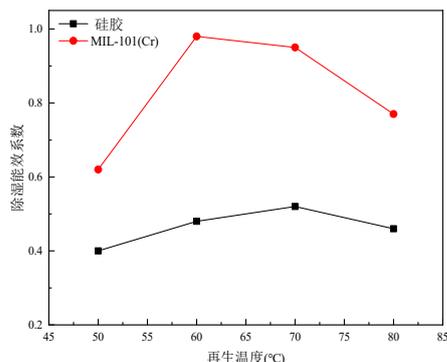


图 24 再生温度对除湿能效系数的影响

Fig.24 Coefficient of performance as a function of regeneration temperature for two coatings

4 总结与结论

本文通过实验评价了 MOFs 材料应用于除湿系统的可行性。通过水浴法成功合成了 MIL-101(Cr) 材料。利用设计的实验装置, 对 MIL-101(Cr) 进行了实验研究, 并与硅胶进行了比较。分析了冷却水, 再生水温度和进水条件等参数对除湿性能的影响。从实验结果可以得出以下结论:

(1) 当进口空气含湿量为 $19.1g/kg$ 、温度为

$300K$ 、风速为 $1.5m/s$ 时, 硅胶除湿换热器的有效除湿时间为 $360s$, MIL-101(Cr) 除湿换热器的有效除湿时间为 $600s$ 。两者的最大瞬时除湿量分别为 $3.53g/kg$ 和 $8.34g/kg$ 。通过换热器内部通入冷却水的方法可以有效降低吸附热对除湿除湿性能的不利影响。

(2) 随着进气口中水分含量的增加, 两种干燥剂涂层的除湿性能会增强。在中高湿度环境下, MCHE 的除湿性能优于 SCHE。

(3) 在进口空气湿度为 $19.1g/kg$, 温度为 $27^{\circ}C$, 风速为 $0.5m/s$ 的条件下, MCHE 的平均除湿率为 $13.1g/kg$, 是 SCHE 的两倍。随着入口风速的增加, DCHE 的平均除湿量减少。因此, 可以通过降低空气的供应速度来获得干燥的空气。

(4) 随着再生温度的升高, 除湿效率 ϵ 和平均除湿量均增加, 而以 COP_{th} 测量的除湿能量效率首先升高然后降低。MCHE 的最佳再生温度为 $333K$, SCHE 的最佳再生温度为 $343K$ 。

参考文献:

- [1] L P Lombard, J Ortiz, C Pout, A review on buildings energy consumption information[J]. Energy and Buildings, 2008,40:394-398.
- [2] Wang HH, Ge TS, Zhang XL, et al. Experimental investigation on solar powered self-cooled cooling system based on solid desiccant coated heat exchanger[J]. Energy, 2016,96:176-186.
- [3] T S Ge, Y J Dai, R Z Wang. Performance study of silica gel coated fin-tube heat exchanger cooling system based on a developed mathematical model[J]. Energy Conversion and Management, 2011,52(6):2329-2338.
- [4] A Freni, A Frazzica, B Dawoud, et al. Adsorbent coatings for heat pumping applications: Verification of hydrothermal and mechanical stabilities[J]. Applied Thermal Engineering, 2013,50(2):1658-1663.
- [5] Y Zhao, T S Ge, Y J Dai, et al., Experimental investigation on a desiccant dehumidification unit using fin-tube heat exchanger with silica gel coating[J]. Applied Thermal Engineering, 2014,63(1):52-58.
- [6] T S Ge, Y J Dai, R Z Wang, et al. Experimental comparison and analysis on silica gel and polymer

- coated fin-tube heat exchangers[J]. *Energy*, 2010,35(7): 2893-2900.
- [7] Hu LM, Ge TS, Jiang Y, et al. Performance study on composite desiccant material coated fin-tube heat exchangers[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015,90:109-120.
- [8] H C Zhou, J R Long, O M Yaghi. Introduction to Metal-Organic Frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012,112:673-674.
- [9] Farha OK, Eryazici I, Jeong NC, et al. Metal-Organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? [J]. *J Am Chem Soc*, 2012,134(36):15016-15021.
- [10] Furukawa H, Ko N, Go YB, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2010,329(5990): 424-428.
- [11] Burch NC, Jasuja H, Walton KS. Water stability and adsorption in metalorganic frameworks[J]. *Chem Rev.*, 2014,114(20):10575-10612.
- [12] Pia Küsgens, Rose M, Senkovska I, et al. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009,120(3):325-330.
- [13] Garzón-Tovar Luis, Pérez-Carvajal Javier, Imaz I, et al. Composite Salt in Porous Metal-Organic Frameworks for Adsorption Heat Transformation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017:1606424.
- [14] F Xua, Z F Bian, T S Ge, et al. Analysis on solar energy powered cooling system based on desiccant coated heat exchanger using metal-organic framework[J]. *Energy*, 2019,177(15):211-221.
- [15] Kim H, Yang S, Rao S R, et al. Water harvesting from air with metal-organic frameworks powered by natural sunlight[J]. *Science*, 2017,356(6336):430.
- [16] Eman Elsayed, Paul Anderson, Raya AL-Dadah, et al. MIL-101(Cr)/calcium chloride composites for enhanced adsorption cooling and water desalination[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019,277:123-132.