

固体除湿复合干燥剂研究进展*

刘林^{1,2,3,4}, 何兆红^{1,2,4}, 陈捷超^{1,2,4}, 邓立生^{1,2,4}, 小林敬幸⁵, 黄宏宇^{1,2,4†}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640;

5. 日本名古屋大学, 名古屋 4648603)

摘要: 干燥剂作为影响固体吸附除湿系统性能的关键因素, 关乎整个除湿系统的性能指标和经济性, 一直以来都是固体吸附除湿技术的研究重点。复合干燥剂不仅水汽吸附量大、吸附/解吸速度快, 而且具有良好的热稳定性和吸湿稳定性, 是近年来固体除湿空调系统研究中应用最为广泛的干燥剂材料。本文详细介绍了复合干燥剂近年来的研究进展, 主要包括硅胶基复合干燥剂、分子筛基复合干燥剂、碳基复合干燥剂、天然岩石基复合干燥剂和高分子复合干燥剂等, 对其除湿性能特点进行分析, 并对复合干燥剂今后的发展趋势进行了展望。

关键词: 固体吸附除湿; 复合干燥剂; 除湿性能

中图分类号: TK173

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.05.009

Development on Solid Composite Desiccants for Desiccant Cooling Systems

LIU Lin^{1,2,3,4}, HE Zhao-hong^{1,2,4}, CHEN Jie-chao^{1,2,4}, DENG Li-sheng^{1,2,4},
KOBAYASHI Noriyuki⁵, HUANG Hong-yu^{1,2,4}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

5. Nagoya University, Nagoya 4648603, Japan)

Abstract: Desiccants, as a key factor affecting the performance of solid desiccant cooling system, have always been the research focus due to it decides performance and economy of the entire cooling system. Composite desiccants are the most extensively used desiccant materials in solid desiccant cooling system in recent years because of large water uptake, high adsorption/desorption rate, good thermal and hygroscopic stability. This paper introduces the research progress of composite desiccants, mainly including silica gel-based composite desiccants, molecular sieve-based composite desiccants, carbon-based composite desiccants, natural rock-based composite desiccants and polymer composite desiccants. The dehumidification performances are especially compared, and the future development trend of composite desiccants is prospected.

Key words: solid adsorption dehumidification; composite desiccants; dehumidification performance

0 引言

为满足人们对室内环境热舒适度日益增加的要求和工农业生产的需要, 湿度控制往往尤为重要。长久以来, 温湿度耦合处理的传统压缩式空调技术是人们实现湿度控制的主要方式, 通常以电能为驱动,

以 CFCs、HCFCs 和 HFCs 等类物质为工质, 存在能耗大和环境破坏等问题。因此, 人们迫切希望开发一种以可再生能源驱动的环保高效型除湿技术。固体吸附除湿因其可利用太阳能、地热能等可再生能源以及工业余热等低品位热能驱动, 而且可以实现温湿度的独立控制和深度除湿, 受到了广泛关注。

* 收稿日期: 2017-04-20 修订日期: 2017-07-20

基金项目: 广东省科技计划项目(2013A011402006, 2016A050502040)

† 通信作者: 黄宏宇, E-mail: huanghy@ms.giec.ac.cn

吸附式除湿系统中的干燥剂是决定系统性能的主要因素^[1-3]。用于吸附除湿系统的干燥剂,一般要求其水蒸气有较大的吸附量,同时能够在较低的再生温度下脱附再生^[4]。常用的固体干燥剂,如硅胶、分子筛、活性炭、活性氧化铝等物理干燥剂往往吸湿量低,再生温度高,而吸湿盐等化学干燥剂虽然有着较强的吸湿能力,但其吸附水汽时的液解、膨胀结块等问题造成了金属设备的腐蚀和系统除湿能力的下降^[5-6]。复合干燥剂最典型的复合方式是物理干燥剂与化学干燥剂复合,这种干燥剂具有物理干燥剂稳定的物理化学特性和廉价易得,同时具有化学干燥剂吸湿量较大的优点,很大程度上缓解了化学干燥剂液解腐蚀、吸湿膨胀结块现象的发生,具有较大的吸湿容量和稳定的物理化学特性^[6-7]。另外,一些以优良吸湿材料混合形成的复合干燥剂在改善干燥剂吸湿动力学特性方面也具有良好的效果。研究者们做了大量关于复合干燥剂研究的工作。

本文详细介绍了近年来复合干燥剂的研究进展,主要介绍了硅胶基复合干燥剂、分子筛基复合干燥剂、碳基复合干燥剂、天然岩石基复合干燥剂和高分子复合干燥剂,对其除湿性能进行分析总结,并对复合干燥剂的未來研究发展方向进行了展望。

1 硅胶基复合干燥剂

ARISTOV^[7]的研究指出,在多孔基质与吸湿盐构成的复合干燥剂的吸水过程中,多孔基质的吸水量仅贡献了总吸水量的 6% ~ 7%,故基质的作用主要在于增大吸湿盐与水蒸气的接触面积,改善复合干燥剂的吸附反应动力学特性。合适的基质能够使吸湿盐更好地分布于基质的孔隙结构中,并能够更好地固定吸湿溶解后的吸湿盐,一定程度上避免盐溶液流出干燥剂表面,造成设备的腐蚀。因此,选择合适的基质与吸湿盐进行复合是提高复合干燥剂吸湿量、改善复合干燥剂吸附动力学特性的关键。

硅胶因吸附性能优良,再生温度低,价格低廉,是应用最为广泛的复合干燥剂基质^[8]。硅胶颗粒的粒径是影响吸附床传热传质特性的重要因素,本课题组研究了硅胶颗粒粒径对其吸附床性能的影响^[9]。结果表明,当硅胶颗粒粒径分别为 305 μm 、390 μm 、513 μm 和 605 μm 时,硅胶的有效导热系

数能够保持在一个相对稳定的值,进一步增大颗粒粒径为 700 μm 时,有效导热系数明显下降,这主要是由于大粒径硅胶具有更高的孔隙率;而吸附床的渗透特性随着颗粒粒径的增大而提高。吸附床的输出功率随粒径的增大先增加而后减小。对于硅胶基复合干燥剂而言,不仅硅胶颗粒粒径对吸附性能具有重要影响,研究也表明,硅胶基质的孔尺寸和复合盐的种类是决定硅胶基复合干燥剂吸附特性的重要因素^[10-13]。ARISTOV 等^[14]选用微孔和介孔硅胶为基质,分别浸渍 CaCl_2 和 LiBr 溶液合成的复合干燥剂,其中 CaCl_2 /硅胶复合干燥剂吸湿量最高能够达到 0.75 g/g,应用于吸附式空调系统中时,系统能够以较低温度的驱动热源运行。ZHENG 等^[10]测试和分析了不同孔径硅胶(2 ~ 3 nm, 7 ~ 8 nm, 9 ~ 10 nm)与不同吸湿盐 LiCl 、 LiBr 、 CaCl_2 复合形成的复合干燥剂的吸附特性。发现硅胶基质的孔尺寸和浸渍盐的种类都会影响复合干燥剂的吸附性能,孔径为 2 ~ 3 nm 的微孔硅胶不适合用作复合基质材料,而 LiCl 作为浸渍盐的复合干燥剂具有最高的吸湿能力。SUKHYI 等^[15]采用溶胶-凝胶法制备的硅胶- Na_2SO_4 复合材料的吸湿能力达到了 0.85 g/g,明显超过硅胶和 Na_2SO_4 简单机械混合时线性叠加的吸附量 0.66 g/g。ARISTOV 等^[16]制备盐含量为 34.5% 的 LiNO_3 /硅胶复合材料,用于吸附机组中时能以 65 ~ 75 的热源驱动。另外,还有采用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 作为浸渍盐与硅胶构成的复合材料,由于 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 比 CaCl_2 腐蚀性小,而且 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ /硅胶复合材料吸附水汽后能以较低温度的再生热源脱附,因此在吸附除湿空调应用中具有很好的开发前景^[12,17]。

GORDEEVA 等^[18-19]将 $\text{LiCl}+\text{LiBr}$ 和 $\text{CaCl}_2 + \text{CaBr}_2$ 分别与硅胶复合,制备了多盐复合干燥剂,这种多盐复合的方式为开发新型复合干燥剂以满足特殊场合的应用提供了新的思路。TSO 等^[20]制得的 CaCl_2 /硅胶/活性炭多基质复合干燥剂在水蒸气压力为 900 Pa、温度为 27 下的最大水汽吸附量达到了 0.23 g/g,是活性炭基质的 9 倍多。这些多盐复合与多基质复合的方式不但有利于提高干燥剂的吸湿量、改善其吸附动力学特性,而且也為新型干燥剂材料的开发指明了方向。

硅胶作为基质的复合干燥剂,最大的缺点是存

在液解问题^[21]，不但会造成金属设备的腐蚀，而且会导致吸湿过程中干燥剂盐含量减小，吸附能力降低。另外，这类复合干燥剂由于盐分子进入到硅胶内部孔隙中，吸水后产生的毛细力容易撑破硅胶的骨架，造成硅胶碎裂，影响系统的使用寿命。因此，在硅胶与吸湿盐进行复合时，需要合理控制好盐的含量。在避免复合干燥剂中吸湿盐液解问题的同时，不严重削弱其干燥除湿能力，仍是这类复合干燥剂研究的重点。

2 分子筛基复合干燥剂

商用的微孔分子筛主要有 A 型、X 型、Y 型三种，由于分子筛中 Al^{3+} 与 H_2O 分子之间强烈的相互作用，使得分子筛在吸附水蒸气后难以脱附，再生温度超过 200^[22]，但分子筛在高温、低湿时具有很好的吸湿性能，是唯一可用于高温条件下的一种除湿材料^[5]，适用于深度除湿领域。

在过去的研究中，13X 分子筛是用得较多的复合基质。CHAN 等^[23-24]制备的 $CaCl_2/13X$ 分子筛复合干燥剂在压力为 870 Pa、温度在 25 ~ 100 之间的水汽吸附量差值达到了 0.4 g/g，数值模拟结果显示，采用该复合材料的吸附空调系统能够以 75 ~ 100 的低温热源驱动。但 CORTÉS^[25]指出采用 13X 分子筛作为基质构成的 $CaCl_2/13X$ 复合干燥剂吸湿能力不如 13X 分子筛本身，原因在于 13X 分子筛的微孔结构不利于吸湿盐的分散，吸湿盐的存在堵塞了分子筛的微孔孔道。赖艳华等^[26]分别以 13X 和 5A 分子筛为基质，不同溶液浓度的 LiBr、LiCl、NaBr 为复合盐，制成的一系列复合吸湿材料的性能与单纯的分子筛相比有了明显的改善，其中 13X 型分子筛浸渍 20wt% 的 NaBr 溶液所得试样吸湿量和吸湿速率性能最好。赵惠忠等^[27]制得的 $MgCl_2/13X$

复合干燥剂最大吸附量和最大吸附速率分别达到了 0.32 g/g、0.59 g/min。吸湿盐与 13X 分子筛的复合，使得其吸湿量和吸湿速率得到了提高，甚至一定程度上改善了除湿材料的再生性能，但是这类材料的充分脱附仍然要求较高温度的再生热源，而且制备复合干燥剂时吸湿盐的种类和含量对除湿材料的性能具有重要影响，高含盐量的复合干燥剂吸附水汽时极易发生液解现象。

近年来，随着材料科学的发展，一些新型介孔分子筛材料，如 MCM-41^[28-30]、SBA-15^[30-31]、SAPOs^[32-33]、FAPOs^[32,34-35]等，被用于水汽吸附的研究中。TOKAREV^[28]合成的 $CaCl_2/MCM-41$ 复合干燥剂水汽吸附量达到了 0.75 g/g，吸附的大部分水分能够在 343 ~ 393 K 温度下脱除。后来，JI 等^[29]制备的 $CaCl_2/MCM-41$ 复合干燥剂水汽吸附量更是达到了 1.75 g/g，而且能够在 80 的条件下脱除掉 90% 的吸附水。PONOMARENKO 等^[31]以 SBA-15 为基质、 $CaCl_2$ 为浸渍盐合成的复合干燥剂在相对压力低于 0.3 时，吸湿量仍能达到 0.47 g/g。最近，ZHENG 等^[30]制备了 LiCl/SBA-15 和 LiCl/MCM-41 复合干燥剂，并与其相应的基质和 LiCl/硅胶 (SGB) 复合干燥剂进行了吸湿性能对比。各干燥材料的特性参数列于表 1 中。可以发现在中低压下复合干燥剂具有比其相应基质更大的吸水量，并且 LiCl/SBA-15 和 LiCl/MCM-41 复合干燥剂整体上比 LiCl/硅胶复合干燥剂吸湿能力更强，吸附等温线对比如图 1 所示。

与普通硅胶相比，介孔硅酸盐由于具有均一的结构，丰富的硅醇基团，窄的孔径分布和更大的表面积而表现出更好的吸附特性^[36]，其与吸湿盐构成的复合干燥剂具有很大的水汽吸附量，并且能够在相对较低的温度下进行脱附再生，是一类具有优良水汽吸/脱附性能的干燥剂材料。

表 1 干燥材料特性参数^[10,30-35]

Table 1 Characteristic parameters of desiccant materials

样品	盐含量 / wt%	比表面积 / (m ² /g)	比孔容 / (cm ³ /g)	平均孔径 / nm
SBA-15	□	625	1.04	7.1
SBA-15/LiCl	32	413	0.71	7.0
MCM-41	□	879	0.76	3.4
MCM-41/LiCl	24	629	0.52	3.4
SGB/LiCl	36	205	0.46	7.5

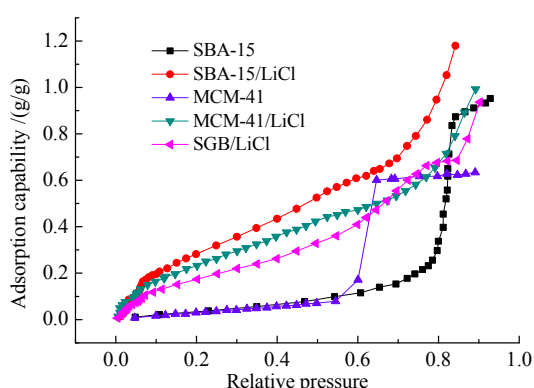


图 1 不同干燥剂 20 的吸附等温线^[30]

Fig. 1 Adsorption isotherms of different desiccants at 20°C

3 碳基复合干燥剂

碳材料本身具有较大的比表面积和丰富的微介孔结构,热导率良好,而且一些碳材料廉价易得,因此较适宜作为复合干燥剂基质。

早期的研究中,GORDEEVA 等^[37]分别采用合成的介孔碳材料、大孔膨胀石墨与 LiBr 复合制备了复合吸湿材料,材料在相对湿度为 0.7 时的水汽吸附能力达到了 0.6 ~ 1.1 g/g,并且发现由于基质的不同,两种复合材料吸附特性曲线表现出明显的差异。后来的研究中,CaCl₂ 是用得较多的复合吸湿盐。TSO 等^[20]通过先将活性炭(AC)浸渍 10wt% 的 Na₂SiO₃ 溶液后再浸渍 30wt% 的 CaCl₂ 溶液的方式制备了一系列复合干燥剂材料。其中,AC07 样品在大气压力下,温度在 25 ~ 115 间的平衡水汽吸附量差达到了 0.805 g/g,而且大多数样品中 80% 的吸附水能够在 55 的再生温度下脱去,因此可以利用 60 以下的低温热源。YE 等^[38]用浸渍法制备的 CaCl₂/活性炭纤维布复合干燥剂,吸附水蒸汽时只需 2 min 就能达到平衡吸附量的 90%,而最近 WANG 等^[39]制备的 CaCl₂/活性炭纤维布复合干燥剂最大吸水量达到了 1.7 g/g,是 CaCl₂/硅胶复合干燥剂吸水量的三倍以上,这对于减小除湿系统的体积、缩短湿循环时间大有裨益。另外,ZHANG 等^[40]报道的 CaCl₂/多壁碳纳米管(MWNT)复合材料,CaCl₂ 含量为 50% 时的水汽平衡吸附量达到了 1.41 g/g,是一种非常具有应用前景的除湿干燥剂。本课题组的黄宏宇等^[41]提出了一种基于 Kelvin 方程概念的吸附剂设计技术,用于开发具有高性能水蒸汽吸附特性的亲水吸附材料,该材料是一种将活性炭在硅酸钠溶液中浸渍、在活性炭孔中合成硅胶的复合吸附

剂。与活性炭相比,所制备复合材料的吸附等温线都转移到了较低的水蒸汽压力区,具有更高的体积吸附量。

以碳材料为基质复合成的干燥剂材料具有很高的吸湿量,其在除湿空调系统中的应用值得深入研究。但活性炭基质等碳材料对有机物、非极性或弱极性物质的吸附性能更强,优先于水分子,因此用于开式除湿系统时干燥剂材料的吸湿性能容易受到其他吸附杂质的影响而降低。

4 天然岩石基复合干燥剂

大量的天然物质如天然沸石、硅藻、凹凸棒土、蒙脱石粘土、膨润土等无机矿物材料大量存在于自然界中,廉价易得,合理开发这类干燥剂具有巨大的潜在经济效益。蒙脱石粘土、膨润土等天然矿物干燥剂的吸湿能力不如硅胶,单独以这些天然矿物作为干燥剂用于除湿系统并无优势。当前的主要研究内容是利用多孔矿物原料为基质与 LiCl、CaCl₂ 等吸湿盐复合制备复合干燥剂^[42-43]。

CHEN 等^[44]制备的 LiCl/凹凸棒土复合干燥剂,在 1500 Pa 和 750 Pa 压力下,吸水量能分别达到 0.44 g/g 和 0.31 g/g,高于 13X 分子筛和硅胶,但是该复合干燥剂的再生温度较高,在 170 ~ 190 条件下才能有效再生。NAKABAYASHI 等^[45]利用 LiCl、NaCl 为浸渍盐,天然介孔材料 α 稚内层硅藻页岩为基质制备的复合干燥剂应用到吸附过滤器中时,比硅胶和沸石过滤器具有更大的吸水量,而且在实验条件下,40 的空气就能使其再生。郑旭等^[43]制备的 LiCl/硅藻复合干燥剂的比表面积、孔体积参数虽然较纯硅藻基质有明显下降,但吸湿性能比纯硅藻基质和硅胶有着显著提高。

以天然矿物为原料的干燥剂,由于天然材料内部分布着一些其他矿物杂质,导致干燥剂内部孔隙大小分布不均匀,影响了传质传热效率和吸附性能,而且这类干燥剂存在严重的粉化问题。另外,天然矿物干燥剂存在矿盐污染和环境难容纳等质疑,需要进一步深入研究。

5 高分子基复合干燥剂

有机高分子干燥剂吸附容量大,吸湿速率快,具有长效吸湿和强保水能力,产品形态多样化,常被用于空调除湿系统的研究中。LEE 等^[46]开发的一

种钠离子改性聚丙烯酸超级吸湿材料在相对湿度为 67% 时的吸湿量达到了 1.28 g/g, 将其用做除湿材料制作的除湿转轮具有优异的吸湿稳定性和耐久性。CHEN 等^[47-48]制备的一种硅胶/聚丙烯酸/聚丙烯酸钠复合干燥剂, 在 25 和 70% 相对湿度的封闭环境下, 其吸附能力比纯硅胶高 41%。采用该复合干燥剂的除湿转轮耦合热泵空调系统, 具有良好的能量利用效率和较低的能耗。CHEN 等^[49]还研究了聚丙烯酸/活性氧化铝复合干燥剂与周期全热交换器相结合的空调系统, 相比填充式吸附床, 压降更低, 电力消耗状况也有所改善。另外, 还有关于高分子材料与吸湿盐进行复合的报道。刘川文等^[50]按照一定比例将改性聚乙烯醇/无水 CaCl_2 共混形成复合吸湿材料, 该材料具有较高的吸湿量和吸湿速率, 性能优于广泛使用的无水氯化钙和变色硅胶。何贤培^[51]以淀粉为聚合主体, 分别以 CaCl_2 和 MgCl_2 为除湿添加剂制备的淀粉基复合凝胶干燥剂, 其中按 1:1 比例制备的 MgCl_2 /淀粉复合干燥剂

吸湿量达 280%, 是传统硅胶材料的 9 倍, 但是材料的吸湿速率很慢, 达到平衡吸附需要较长时间。

高分子干燥剂在吸附除湿方面表现出了一定的优势, 如除湿量大、再生温度低等优点, 但是这类干燥剂在低湿度下的吸湿效果很差, 生产成本也比较高^[52]。

近年来, 金属有机骨架材料 (MOFs) 作为一类发展迅速的配位聚合物, 具有开放式的孔洞^[53]、大的表面积和孔径尺寸、功能可调节特性^[54-55], 因此出现了关于金属骨架材料与其他材料复合用于水汽吸附的研究。YAN 等^[56]制备的一系列氧化石墨 MIL-101(Cr)/氧化石墨 (GO) 复合材料的特性参数如表 2 所示, 复合材料与 MIL-101(Cr) 的吸附等温线对比见图 2。氧化石墨含量为 8% 的复合材料水汽吸附量达到了 1.58 g/g, 并且有着良好的再生特性和热稳定性。然而, 这种 MIL 型材料的吸附毛细凝聚主要开始于 $P/P_0 \geq 0.35$ ^[57-59], 因此在低相对湿度条件下, 除湿效果较差。

表 2 MIL-101(Cr) 与复合材料的特性参数^[56]

Table 2 Characteristic parameters of MIL-101 (Cr) and its composites with different GO content

样品	GO 含量/wt%	比表面积 / (m^2/g)		比孔容 / (cm^3/g)		
		BET	Langmuir	总孔容	介孔孔容	微孔孔容
MIL-101	0	2789	4055	1.32	0.99	0.42
MIL-101@GO-2	2	3472	5031	1.69	1.33	0.39
MIL-101@GO-4	4	3501	5129	1.77	1.38	0.44
MIL-101@GO-6	6	3522	5188	1.78	1.44	0.43
MIL-101@GO-8	8	3126	4548	1.57	1.19	0.41

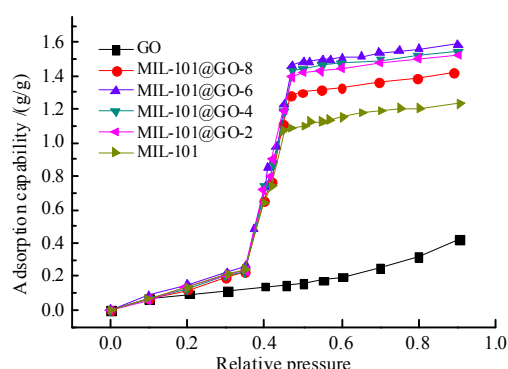


图 2 GO、MIL-101 及其复合材料 35 的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of water vapor over GO, MIL-101@GO and MIL-101 at 35°C

金属有机骨架材料 (MOFs) 作为一种新型多孔

材料, 具有高比表面积、高吸湿量、物理化学性质易调节等特性, 但是这类材料成本高、高低湿环境下吸湿性能较差。如 MIL-101 (Cr) 等具有超高吸水特性的 MOFs 材料, 只在实验室中制得, 并没有实现规模生产^[6,60]。因此, MOFs 材料在除湿空调领域的应用还有待深入研究。

复合干燥剂结合了多种材料的优势, 不但在增大除湿量、提高吸湿稳定性等方面效果明显, 而且也是降低干燥剂对再生热源温度要求的有效方法, 因此在吸附除湿系统的研究中被广泛使用。文中提到的部分复合干燥剂的吸湿性能、再生特性等总结于表 3, 不同基质复合干燥剂的优缺点总结于表 4。

表 3 复合干燥剂除湿性能特征

Table 3 The dehumidification characteristics of composite desiccants

干燥剂	制备方法	基质平均 孔径/nm	添加物含量 /wt%	吸湿条件	吸湿量/(g/g)	再生温度/
CaCl ₂ /硅胶 ^[14]	浸渍	7.5	33	T=28 P=2340 Pa	0.75	70 ~ 120
LiBr/硅胶 ^[13]	浸渍	15	32	T=20 RH=0.8	0.93	90 ~ 120
LiCl/硅胶 ^[10]	浸渍	9.4	39	T=20 P=0.7 Pa	0.36 (吸附 3 h)	45 ~ 90
Ca(NO ₃) ₂ /硅胶 ^[12]	浸渍	15	45	T=35 RH=0.15	0.19	75 ~ 80
Na ₂ SO ₄ /硅胶 ^[15]	溶胶-凝胶				0.85	90 ~ 115
LiNO ₃ /硅胶 ^[16]	浸渍	15	34.5	T=35 RH=0.21	0.22	65 ~ 75
CaCl ₂ /13X 分子筛 ^[24]	浸渍			T=25 ~ 100 P=870 Pa	0.404	75
CaCl ₂ /MCM-41 分子筛 ^[29]	浸渍		58	T=10 ~ 15 RH=0.78 ~ 0.92	1.75	80
CaCl ₂ /SBA-15 分子筛 ^[30]	浸渍	7.1	32	T=20 RH=0.7	0.78 (吸附 3 h)	
LiBr/膨胀石墨 ^[37]	浸渍	10 ³ ~ 10 ⁴	33	RH=0.5 ~ 0.7	0.4 ~ 1.1	
CaCl ₂ /Na ₂ SiO ₃ /活性炭 ^[20]	活性炭先浸渍 10%的 Na ₂ SiO ₃ , 然后再浸渍 46%的 CaCl ₂ 溶液		64	T=25	0.85	55 ~ 100
CaCl ₂ /活性炭纤维布 ^[39]	碳纤维方向平行于浸渍溶液液面, CaCl ₂ 浓度为 30%			T=20 RH=0.7	1.6	
CaCl ₂ /MWNT ^[40]	浸渍		50		1.41	
LiCl/凹凸棒土 ^[44]	混合	9.87	30	T=30 P=1500 Pa	0.44	170 ~ 190
LiCl/稚内层硅藻页岩 ^[45]	浸渍	9.9	4	T=30 RH=0.9	>0.3	40
LiCl/硅藻 ^[43]	浸渍 (LiCl 浓度为 40wt%)	5.4		T=20 RH=0.8	0.83	
钠盐改性聚丙烯酸 ^[46]	离子改性			RH=0.67	1.28	60
硅胶/聚丙烯酸/聚丙烯酸钠 ^[47]	混合 (质量比为 10 1 1)			T=25 RH=0.7	0.24	40
CaCl ₂ /改性聚乙烯醇 ^[50]	混合 (质量比为 2 3)			RH=0.95	2.47	
MgCl ₂ /淀粉 ^[51]	混合 (质量比为 1 1)			T=25 RH=0.9	2.8	
MIL-101(Cr)/氧化石墨 ^[56]	水热合成		6	T=25 RH=0.9	1.58	60

表4 不同复合干燥剂性能对比

Table 4 Properties comparison of different composite desiccants

干燥剂	优点	缺点
硅胶基复合干燥剂	吸湿量较高，再生温度较低，价格便宜	容易发生吸湿液解，硅胶基质易碎裂，热稳定性差
微孔分子筛基复合干燥剂	吸湿量较高，高温、低湿条件下吸湿性能好	再生温度高，微孔不利于吸湿盐的分散，易发生吸湿液解
介孔分子筛基复合干燥剂	吸湿量较高，再生温度较低	高温、低湿时吸湿性能较差
碳基复合干燥剂	吸湿量高，导热性能好，价格便宜	容易吸附其他杂质而污染干燥剂，导致除湿性能降低
天然岩石基复合干燥剂	矿物原料来源丰富，成本低廉	吸湿稳定性差，耐久性不足，存在矿盐污染问题
高分子基复合干燥剂	吸湿量很高，再生温度低	低湿条件下吸湿性能差，成本高

6 结论与展望

干燥剂作为固体吸附除湿系统的核心，主要的研究方向是提高干燥剂的除湿量、耐久性和稳定性，降低再生温度等方面，因此结合多重优势的复合干燥剂成为了研究重点。传统多孔基质与吸湿盐的复合在提高吸附除湿量、降低再生温度等方面取得了很大进步，但是这些复合干燥剂的吸湿液解问题不但会造成金属设备的腐蚀，盐溶液的液解溢出还会造成干燥剂除湿能力的下降。随着材料科学技术的发展，一些新型材料如MCM-41、SBA-15分子筛、高分子聚合物等被用作基质来制备复合干燥剂用于水汽吸附的研究，这类材料在除湿特性、再生能力、稳定性等方面都表现出了更加优异的性能，今后将成为复合干燥剂研究的热点。

当前，通过对干燥剂材料的一些物理化学改性技术可以得到具有某些特定属性的干燥剂材料以适用于所要求的领域。MOFs与高聚物材料等通过引入不同的配体和基团能够实现干燥材料性能的调节，增大材料的比表面积，调节孔径、孔容、亲水性、水热稳定性等，这些技术是开发复合干燥剂、提高干燥剂吸附除湿性能行之有效的方法，今后将会受到越来越多的关注。

参考文献：

- [1] COLLIER JR R K. Desiccant properties and their effect on cooling system performance[J]. ASHRAE transactions, 1989, 95(1): 823-827.
- [2] GOLUBOVIC M N, HETTIARACHCHI H D M, WOREK W M. Sorption properties for different types of molecular sieve and their influence on optimum dehumidification performance of desiccant wheels[J]. International journal of heat and mass transfer, 2006, 49(17/18): 2802-2809. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.03.012.
- [3] ENTERIA N, YOSHINO H, SATAKE A, et al. Experimental heat and mass transfer of the separated and coupled rotating desiccant wheel and heat wheel[J]. Experimental thermal and fluid science, 2010, 34(5): 603-615. DOI: 10.1016/j.expthermflsci.2009.12.001.
- [4] LA D, DAI Y J, LI Y, et al. Technical development of rotary desiccant dehumidification and air conditioning: a review[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2010, 14(1): 130-147. DOI: 10.1016/j.rser.2009.07.016.
- [5] YUAN Y P, ZHANG H Q, YANG F, et al. Inorganic composite sorbents for water vapor sorption: a research progress[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2016, 54: 761-776. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.069.
- [6] ZHENG X, GE T S, WANG R Z. Recent progress on desiccant materials for solid desiccant cooling systems[J]. Energy, 2014, 74: 280-294. DOI: 10.1016/j.energy.2014.07.027.
- [7] ARISTOV Y I. New family of solid sorbents for adsorptive cooling: material scientist approach[J]. Journal of engineering thermophysics, 2007, 16(2): 63-72. DOI: 10.1134/S1810232807020026.
- [8] WANG L W, WANG R Z, OLIVEIRA R G. A review on adsorption working pairs for refrigeration[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2009, 13(3): 518-534. DOI: 10.1016/j.rser.2007.12.002.
- [9] HUANG H Y, HE Z H, YUAN H R, et al. Effect of adsorbent diameter on the performance of adsorption refrigeration[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2014, 22(5): 602-606. DOI: 10.1016/S1004-9541(14)60074-4.
- [10] ZHENG X, GE T S, WANG R Z, et al. Performance study of composite silica gels with different pore sizes and different impregnating hygroscopic salts[J]. Chemical engineering science, 2014, 120: 1-9. DOI: 10.1016/j.ces.2014.08.047.
- [11] ZHENG X, GE T S, JIANG Y, et al. Experimental study on silica gel-LiCl composite desiccants for desiccant coated heat exchanger[J]. International journal of refrigeration, 2015, 51: 24-32. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2014.11.015.
- [12] SIMONOVA I A, FRENI A, RESTUCCIA G, et al. Water sorption on composite "silica modified by calcium nitrate"[J]. Microporous and mesoporous materials,

- 2009, 122(1/3): 223-228. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.02.034.
- [13] GORDEEVA L G, RESTUCCIA G, CACCIOLA G, et al. Selective water sorbents for multiple applications, 5. LiBr confined in mesopores of silica gel: sorption properties[J]. Reaction kinetics and catalysis letters, 1998, 63(1): 81-88. DOI: 10.1007/BF02475434.
- [14] ARISTOV Y I, RESTUCCIA G, CACCIOLA G, et al. A family of new working materials for solid sorption air conditioning systems[J]. Applied thermal engineering, 2002, 22(2): 191-204. DOI: 10.1016/S1359-4311(01)00072-2.
- [15] SUKHYY K M, BELYANOVSKAYA E A, KOZLOV Y N, et al. Structure and adsorption properties of the composites 'silica gel-sodium sulphate', obtained by sol-gel method[J]. Applied thermal engineering, 2014, 64(1/2): 408-412. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.12.013.
- [16] ARISTOV Y I, SAPIENZA A, OVOSHCHNIKOV D, et al. Reallocation of adsorption and desorption times for optimisation of cooling cycles[J]. International journal of refrigeration, 2012, 35(3): 525-531. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2010.07.019.
- [17] FRENI A, SAPIENZA A, GLAZNEV I S, et al. Experimental testing of a lab-scale adsorption chiller using a novel selective water sorbent "silica modified by calcium nitrate"[J]. International journal of refrigeration, 2012, 35(3): 518-524. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2010.05.015.
- [18] GORDEEVA L G, GREKOVA A D, KRIEGER T A, et al. Adsorption properties of composite materials (LiCl+LiBr)/silica[J]. Microporous and mesoporous materials, 2009, 126(3): 262-267. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.06.015.
- [19] GORDEEVA L, GREKOVA A, KRIEGER T, et al. Composites "binary salts in porous matrix" for adsorption heat transformation[J]. Applied thermal engineering, 2013, 50(2): 1633-1638. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2011.07.040.
- [20] TSO C Y, CHAO C Y H. Activated carbon, silica-gel and calcium chloride composite adsorbents for energy efficient solar adsorption cooling and dehumidification systems[J]. International journal of refrigeration, 2012, 35(6): 1626-1638. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2012.05.007.
- [21] YU N, WANG R Z, LU Z S, et al. Development and characterization of silica gel-LiCl composite sorbents for thermal energy storage[J]. Chemical engineering science, 2014, 111: 73-84. DOI: 10.1016/j.ces.2014.02.012.
- [22] TASHIRO Y, KUBO M, KATSUMI Y, et al. Assessment of adsorption-desorption characteristics of adsorbents for adsorptive desiccant cooling system[J]. Journal of materials science, 2004, 39(4): 1315-1319. DOI: 10.1023/B:JMSS.0000013937.11959.6a.
- [23] CHAN K C, CHAO C Y H, SZE-TO G N, et al. Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl₂ composite adsorbent for adsorption cooling systems[J]. International journal of heat and mass transfer, 2012, 55(11/12): 3214-3224. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.02.054.
- [24] CHAN K C, CHAO C Y H, BAHRAMI M. Heat and mass transfer characteristics of a zeolite 13X/CaCl₂ Composite adsorbent in adsorption cooling systems[C]// Proceedings of the ASME 2012 6th International Conference on Energy Sustainability collocated with the ASME 2012 10th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology. San Diego, California, USA: American Society of Mechanical Engineers, 2012: 49-58. DOI: 10.1115/ES2012-91246.
- [25] CORTÉS F B, CHEJNE F, CARRASCO-MARÍN F, et al. Water sorption on silica- and zeolite-supported hygroscopic salts for cooling system applications[J]. Energy conversion and management, 2012, 53(1): 219-223. DOI: 10.1016/j.enconman.2011.09.001.
- [26] 赖艳华, 吴涛, 赵琳妍, 等. 低温吸湿复合吸附剂的制备及吸湿性能[J]. 化工学报, 2015, 66(S1): 154-158. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150297.
- [27] 赵惠忠, 唐祥虎, 严昊鑫, 等. 基于 13X 沸石分子筛/MgCl₂ 的复合吸附剂性能实验研究[J]. 制冷学报, 2016, 37(5): 50-56. DOI: 10.3969/j.issn.0253-4339.2016.05.050.
- [28] TOKAREV M, GORDEEVA L, ROMANNIKOV V, et al. New composite sorbent CaCl₂ in mesopores for sorption cooling/heating[J]. International journal of thermal sciences, 2002, 41(5): 470-474. DOI: 10.1016/S1290-0729(02)01339-X.
- [29] JI J G, WANG R Z, LI L X. New composite adsorbent for solar-driven fresh water production from the atmosphere[J]. Desalination, 2007, 212(1/3): 176-182. DOI: 10.1016/j.desal.2006.10.008.
- [30] ZHENG X, GE T S, HU L M, et al. Development and characterization of mesoporous silicate-LiCl composite desiccants for solid desiccant cooling systems[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2015, 54(11): 2966-2973. DOI: 10.1021/ie504948j.
- [31] PONOMARENKO I V, GLAZNEV I S, GUBAR A V, et al. Synthesis and water sorption properties of a new composite "CaCl₂ confined into SBA-15 pores"[J]. Microporous and mesoporous materials, 2010, 129(1/2): 243-250. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.09.023.
- [32] ZHENG X, WANG R Z, GE T S, et al. Performance study of SAPO-34 and FAPO-34 desiccants for desiccant coated heat exchanger systems[J]. Energy, 2015, 93: 88-94. DOI: 10.1016/j.energy.2015.09.024.
- [33] AL-MOUSAWI F N, AL-DADAH R, MAHMOUD S. Low grade heat driven adsorption system for cooling and power generation using advanced adsorbent materials[J]. Energy conversion and management, 2016, 126: 373-384. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.08.012.
- [34] GIRNIK I S, ARISTOV Y I. Dynamic optimization of adsorptive chillers: the "AQSOA™-FAM-Z02-Water" working pair[J]. Energy, 2016, 106: 13-22. DOI: 10.1016/j.energy.2016.03.036.
- [35] SHARAFIAN A, MEHR S M N, HUTTEMA W, et al. Effects of different adsorber bed designs on in-situ water uptake rate measurements of AQSOA FAM-Z02 for vehicle air conditioning applications[J]. Applied thermal engineering, 2016, 98: 568-574. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2015.12.060.
- [36] NG E P, MINTOVA S. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity[J]. Microporous and mesoporous materials, 2008, 114(1/3): 1-26. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.12.022.
- [37] GORDEEVA L G, RESTUCCIA G, FRENI A, et al. Water sorption on composites "LiBr in a porous carbon"[J]. Fuel processing technology, 2002, 79(3): 225-231. DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00186-8.
- [38] YE H, YUAN Z, LI S M, et al. Activated carbon fiber

- cloth and CaCl_2 composite sorbents for a water vapor sorption cooling system[J]. Applied thermal engineering, 2014, 62(2): 690-696. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.10.035.
- [39] WANG J Y, WANG R Z, WANG L W. Water vapor sorption performance of ACF- CaCl_2 and silica gel- CaCl_2 composite adsorbents[J]. Applied thermal engineering, 2016, 100: 893-901. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.02.100.
- [40] ZHANG H Q, YUAN Y P, YANG F, et al. Inorganic composite adsorbent CaCl_2 /MWNT for water vapor adsorption[J]. RSC advances, 2015, 5(48): 38630-38639. DOI: 10.1039/C5RA05860K.
- [41] HUANG H Y, OIKE T, WATANABE F, et al. Development research on composite adsorbents applied in adsorption heat pump[J]. Applied thermal engineering, 2010, 30(10): 1193-1198. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2010.01.036.
- [42] THORUWA T F N, JOHNSTONE C M, GRANT A D, et al. Novel, low cost CaCl_2 based desiccants for solar crop drying applications[J]. Renewable energy, 2000, 19(4): 513-520. DOI: 10.1016/S0960-1481(99)00072-5.
- [43] 郑旭, 王如竹, 葛天舒. 硅藻-氯化锂复合除湿剂制备及吸附性能[J]. 化工学报, 2016, 67(7): 2874-2879. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160048.
- [44] CHEN H J, CUI Q, TANG Y, et al. Attapulgite based LiCl composite adsorbents for cooling and air conditioning applications[J]. Applied thermal engineering, 2008, 28(17/18): 2187-2193. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2007.12.015.
- [45] NAKABAYASHI S, NAGANO K, NAKAMURA M, et al. Improvement of water vapor adsorption ability of natural mesoporous material by impregnating with chloride salts for development of a new desiccant filter[J]. Adsorption, 2011, 17(4): 675-686. DOI: 10.1007/s10450-011-9363-1.
- [46] LEE J, LEE D Y. Sorption characteristics of a novel polymeric desiccant[J]. International journal of refrigeration, 2012, 35(7): 1940-1949. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2012.07.009.
- [47] CHEN C H, HSU C Y, CHEN C C, et al. Silica gel polymer composite desiccants for air conditioning systems[J]. Energy and buildings, 2015, 101: 122-132. DOI: 10.1016/j.enbuild.2015.05.009.
- [48] CHEN C H, HSU C Y, CHEN C C, et al. Silica gel/polymer composite desiccant wheel combined with heat pump for air-conditioning systems[J]. Energy, 2016, 94: 87-99. DOI: 10.1016/j.energy.2015.10.139.
- [49] CHEN C H, HUANG P C, YANG T H, et al. Polymer/alumina composite desiccant combined with periodic total heat exchangers for air-conditioning systems[J]. International journal of refrigeration, 2016, 67: 10-21. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2016.01.003.
- [50] 刘川文, 黄红军, 李志广, 等. 改性聚乙烯醇-氯化钙共混物的吸湿性能研究[J]. 科学技术与工程, 2007, 7(6): 1169-1171. DOI: 10.3969/j.issn.1671-1815.2007.06.056.
- [51] 何贤培. 淀粉基复合凝胶干燥剂的制备与性能分析[J]. 化学工程师, 2016, 30(10): 63-64. DOI: 10.16247/j.cnki.23-1171/tq.20161063.
- [52] 张春晓, 张万喜, 刘健, 等. 有机高分子吸湿材料的研究进展[J]. 现代化工, 2008, 28(10): 14-17. DOI: 10.3321/j.issn:0253-4320.2008.10.004.
- [53] BATTEN S R, CHAMPNESS N R, CHEN X M, et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)[J]. Pure and applied chemistry, 2013, 85(8): 1715-1724. DOI: 10.1351/PAC-REC-12-11-20.
- [54] ROWSELL J L C, YAGHI O M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials[J]. Microporous and mesoporous materials, 2004, 73(1/2): 3-14. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.03.034.
- [55] MEEK S T, GREATHOUSE J A, ALLENDORF M D. Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials[J]. Advanced materials, 2011, 23(2): 249-267. DOI: 10.1002/adma.201002854.
- [56] YAN J, YU Y, MA C, et al. Adsorption isotherms and kinetics of water vapor on novel adsorbents MIL-101(Cr)@GO with super-high capacity[J]. Applied thermal engineering, 2015, 84: 118-125. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2015.03.040.
- [57] KÜSGENS P, ROSE M, SENKOVSKA I, et al. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption[J]. Microporous and mesoporous materials, 2009, 120(3): 325-330. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.11.020.
- [58] WICKENHEISSER M, JEREMIAS F, HENNINGER S K, et al. Grafting of hydrophilic ethylene glycols or ethylenediamine on coordinatively unsaturated metal sites in MIL-100(Cr) for improved water adsorption characteristics[J]. Inorganica chimica acta, 2013, 407: 145-152. DOI: 10.1016/j.ica.2013.07.024.
- [59] EHRENMANN J, HENNINGER S K, JANIAC C. Water adsorption characteristics of MIL-101 for heat-transformation applications of MOFs[J]. European journal of inorganic chemistry, 2011, 2011(4): 471-474. DOI: 10.1002/ejic.201001156.
- [60] ELSAYED E, RAYA A D, MAHMOUD S, et al. CPO-27(Ni), aluminium fumarate and MIL-101(Cr) MOF materials for adsorption water desalination[J]. Desalination, 2017, 406: 25-36. DOI: 10.1016/j.desal.2016.07.030.

作者简介：

刘 林 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事制冷空调与热泵技术研究。

黄宏宇 (1978-), 男, 博士, 研究员, 主要从事低品位能提质高效利用方面的研究。