

# 低湿环境下转轮除湿材料的除湿性能研究

刘毓炜<sup>1</sup>, 周兵<sup>1</sup>, 刘立忠<sup>1,2</sup>, 刘敬印<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>南通大学化学化工学院, 江苏 南通

<sup>2</sup>南通大学云汇科技环境科学联合研发中心, 江苏 南通

收稿日期: 2022年7月21日; 录用日期: 2022年11月4日; 发布日期: 2022年11月14日

## 摘要

如何选择高效除湿材料一直是低湿操作环境领域的关注重点。本文以硅胶、5A分子筛和13X分子筛及其负载瓦楞玻璃纤维材料作为除湿材料, 系统探讨了其在低湿度(RH = 13%)下的除湿效率, 并通过氮气吸附脱附测试及BET方程研究, 探究了除湿材料表面特性与其静态吸附效果之间的构效关系。研究结果表明, 13X分子筛具有更高的比表面积和低湿度下的除湿能力, 而5A分子筛表面吸附更靠近Langmuir吸附, 除湿效果也更为持久。本研究将为除湿转轮选材提供研究方法和理论基础。

## 关键词

除湿, 分子筛, 转轮, BET方程

# Research on the Dehumidification of Rotary Dehumidification Materials in Low Humidity Environment

Yuwei Liu<sup>1</sup>, Bing Zhou<sup>1</sup>, Lizhong Liu<sup>1,2</sup>, Jingyin Liu<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

<sup>2</sup>Yunhui Technology Environmental Science Joint R&D Center, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 21<sup>st</sup>, 2022; accepted: Nov. 4<sup>th</sup>, 2022; published: Nov. 14<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

How to choose high-efficiency dehumidification materials has always been the focus of attention in the field of low-humidity operating environments. In this paper, silica gel, 5A molecular sieve and 13X molecular sieve and their supported corrugated glass fiber materials are used as dehumidi-

\*通讯作者。

文章引用: 刘毓炜, 周兵, 刘立忠, 刘敬印. 低湿环境下转轮除湿材料的除湿性能研究[J]. 纳米技术, 2022, 12(4): 304-310. DOI: 10.12677/nat.2022.124031

fyng materials to systematically discuss their dehumidification efficiency under low humidity (RH = 13%). Through nitrogen adsorption and desorption test and BET equation study, the structure-activity relationship between the surface properties of hygroscopic materials and their static and dynamic adsorption effects was explored. The research results show that the 13X molecular sieve has a higher specific surface area and dehumidification ability under low humidity, while the 5A molecular sieve surface adsorption is closer to Langmuir adsorption and its moisture absorption effect is more durable. This research will provide research methods and a theoretical basis for the selection of dehumidifying rotors.

## Keywords

Dehumidification, Molecular Sieve, Rotary, BET Equation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着经济发展和人民生活品质的提升,除湿机也已经逐渐进入大众消费市场,尤其是玻璃胶合、谷物储存、药物包装、木材干燥、高压电缆制造等方面对环境湿度要求极高(RH < 20%) [1] [2]。传统冷凝除湿机普及较早,其原理是由压缩机制冷,吸入湿气,通过冷凝器排除水分,释放干空气,但在低温环境中冷凝压缩机式除湿机无法进行除湿工作[3] [4]。新型转轮除湿机是对传统冷凝除湿机的技术革新,其具有运行声音小、运行环境多样、环保无污染、灵活搬用等优点[5]。除湿转轮的核心部分是多孔吸附材料,应用最为广泛的除湿材料主要有氯化锂 LiCl、硅酸凝胶、分子筛等。氯化锂作为吸附剂材料,是最早应用于转轮除湿机的材料之一,但其容易发生潮解腐蚀管路,且在低湿度环境中除湿效果不佳[6]。硅胶适合 20~32℃和 60%~90%的高湿环境,其可使环境相对湿度降至 40% [7]。分子筛可以在较低湿度或高温环境下进行低露点深度除湿。如相对湿度 20%,环境温度为 25℃条件下,分子筛的吸附量可以达到 18%左右,而普通硅胶在相同条件下吸附量不到其 1/3;同时,在 100~120℃下,分子筛仍能够保持 13%以上吸水率,而硅胶吸水率几乎为零[8] [9]。然而,分子筛能否适用于更低湿度下的除湿还有待进一步探究。为此,本文选择硅胶、5A 和 13X 分子筛作为主要研究对象,考察其在超低湿度下的吸湿效果,通过氮气吸脱附、BET 方程等研究其表面特性与除湿能力之间的关系。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

硅溶胶( $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , L30A-KMO, 临沂市科翰硅制品有限公司),水玻璃( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ , 分析纯,山东羽达新材料有限公司),5A 分子筛( $0.75\text{CaO} \cdot 0.25\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯,上海博晶分子筛有限公司),13X 分子筛( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.45\text{SiO}_2 \cdot 6.0\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯,上海博晶分子筛有限公司),去离子水(自制)。

### 2.2. 除湿材料制备

为了便于动态除湿测试,本实验采用瓦楞玻璃纤维纸作为硅胶、5A 分子筛和 13X 分子筛 3 种特征材料的基材。先将玻璃纤维瓦楞纸裁成若干 94 cm \* 28 cm 的样片并压卷成实心胚体,然后,分别用以制作硅胶除湿样品以及分子筛除湿样品。

硅胶除湿样品制备过程如下：将瓦楞玻璃纤维纸实心胚体浸入固含量为 20% 的硅溶胶分散液中 2 h，随后放入马弗炉进行 400℃ 焙烧 2 h。取出上述胚体浸入水玻璃溶液中，待完全浸润后取出烘干；再在硫酸铝盐溶液浸泡 2 h，取出后用去离子水反复冲洗烘干，制得硅胶除湿样品，置入干燥器备用。

分子筛除湿材料制备过程如下：将 1 g 分子筛原粉(5A 或 13X)、20 mL 硅溶胶和 40 mL 去离子水混合并搅拌均匀，然后，将瓦楞玻璃纤维纸实心胚体浸入上述溶液中浸渍 1 h，而后取出放入微波炉进行去水烘干，制得分子筛除湿材料置入干燥器备用。

## 2.3. 性能评估

### 2.3.1. 静态吸附实验及除湿效率评估

用电子天平确定称量瓶质量  $m_1$ ，称量样品反应前的质量  $m$ ，以及其吸附一定时间后得到的称量瓶和样品总质量  $m_2$ ，静态吸附率  $S_a$  计算式如下：

$$S_a = \frac{m_2 - m_1 - m}{m} \times 100\% \quad (1)$$

### 2.3.2. 动态吸附实验及除湿效率评估

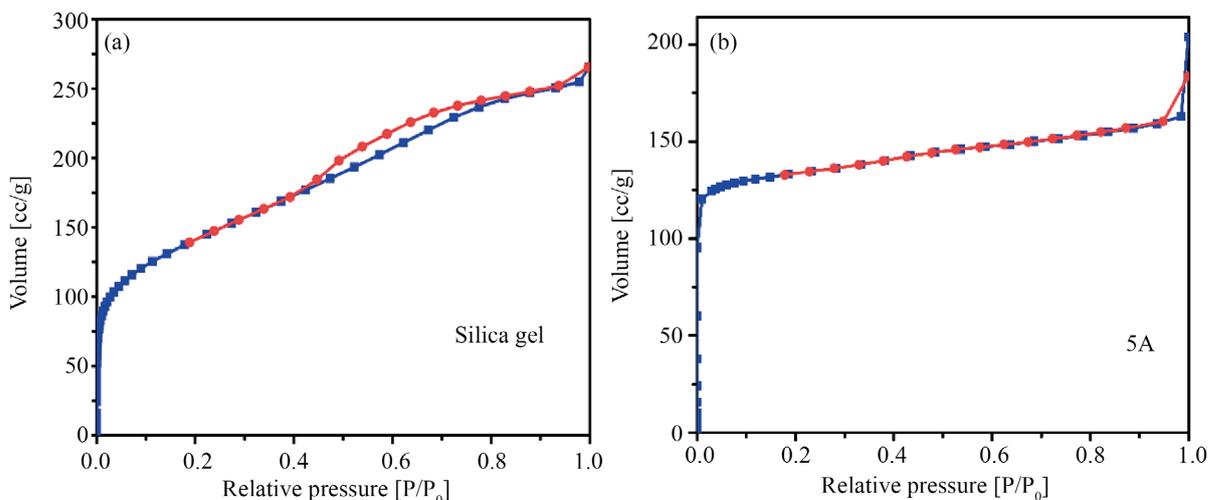
将空压机打开向系统内投入空气提供系统内的空气流动力，并打开干、湿流量计。取一定量( $M_1$ )待测样品装入样品管，然后，将样品管进气口密封接入动态吸附测试床系统，出气口接入在线式露点仪进行露点的检测，随后打开管路中的进气阀门，通入潮湿气体，每隔 2 min 读取一次露点仪数值并记录露点温度。吸附完成后确定吸附后样品质量  $M_2$ ，算出吸附前后胚体重量的变化  $\Delta M$ ，其即为吸湿重量。

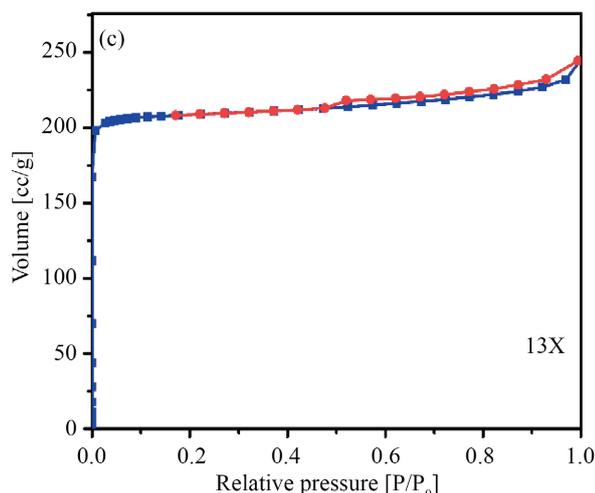
$$\Delta M = M_2 - M_1 \quad (2)$$

## 3. 结果与讨论

### 3.1. $N_2$ -吸脱附分析

如图 1(a)~图 1(c)为硅胶粉末、5A 型和 13X 型分子筛粉末的吸脱附等温线。从硅胶、5A 和 13X 分子筛的吸脱附等温曲线中可以看出，三种材料均属于 I 型 Langmuir 等温线[10]，在低相对压力区域，气体吸附量都有一个快速增长，这归因于微孔填充效应。随着相对压力值得进一步增大，曲线呈现水平或近水平平台，说明微孔已经填满。当达到饱和和压力时，三种材料均出现吸附质凝聚，该现象符合外表面相对较小的微孔固体，如活性炭、分子筛沸石和某些多孔氧化物的吸附特性。





**Figure 1.** N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms: (a) silica gel powder, (b) 5A molecular sieve powder and (c) 13X molecular sieve powder

**图 1.** N<sub>2</sub> 吸脱附等温线: (a) 硅胶粉末, (b) 5A 型分子筛粉末和(c) 13X 型分子筛粉末

### 3.2. 比表面积分析

根据 BET 方程(公式(3)) [11]绘制硅胶粉末、5A 型分子筛粉末和 13X 型分子筛粉末的  $[P/P_0] \sim P/P_0/[V(1-P/P_0)]$  的 BET 曲线(图2所示), 并通过 KuboX1000 分析仪计算出三者的 BET 比表面积值, 各参数汇总如表 1 所示。三种样品的 BET 比表面积分别为  $493.69 \text{ m}^2/\text{g}$  (硅胶粉末)、 $505.68 \text{ m}^2/\text{g}$  (5A 型分子筛粉末)和  $804.59 \text{ m}^2/\text{g}$  (13X 型分子筛粉末)。很明显, 13X 分子筛粉末的面积要大得多, 其作为吸附材料, 可在实际除湿应用中与水分子有更大的接触面积。

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

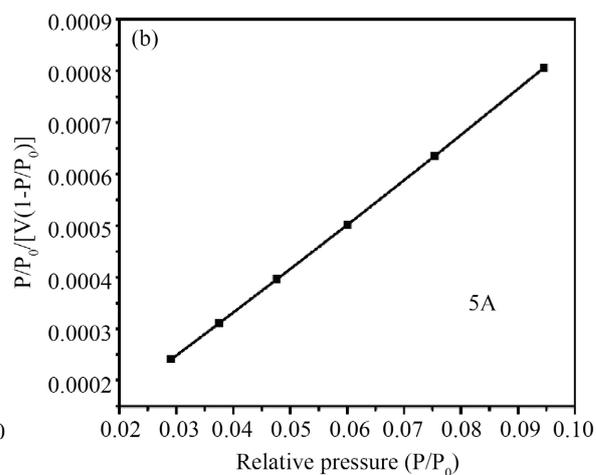
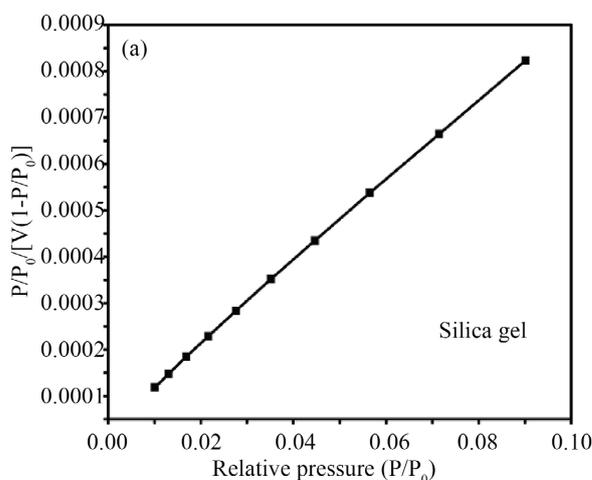
式中,  $P$ ——吸附平衡时的压力, (Pa);

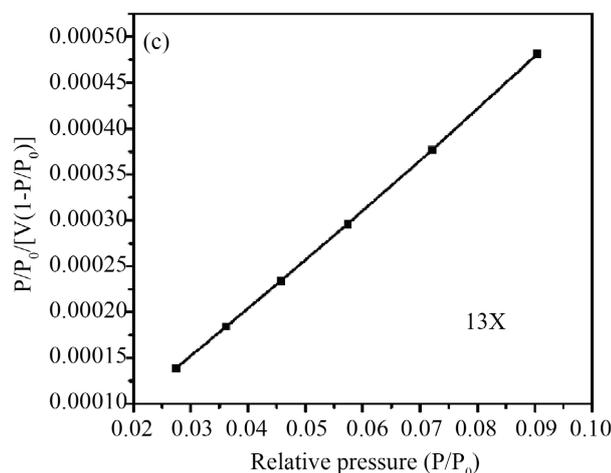
$P_0$ ——吸附气体在该温度下的饱和蒸气压, (Pa);

$V_m$ ——表面上形成单分子层需要的气体体积, (mL);

$V$ ——平衡压力为  $P$  时的吸附量, (mL);

$C$ ——吸附常数。





**Figure 2.** BET specific surface area equation curve: (a) silica gel powder, (b) 5A molecular sieve powder and (c) 13X molecular sieve powder

**图 2.** BET 比表面积方程曲线: (a) 硅胶粉末, (b) 5A 型分子筛粉末和(c) 13X 型分子筛粉末

此外,从表 1 可以发现,硅胶与两种分子筛的 BET 方程 C 值不同。事实上, BET 方程中 C 值反映材料吸附特征常数, C 越大吸附能力越强,其与吸附材料的吸附能量有关,即  $C \propto (E_{\text{吸附}} - E_{\text{蒸发}})/RT$  [12]。正吸附时, C 必须为正值, C 值小时对应弱吸附和低比表面的固体。而在微孔材料 BET 比表面的测试中,在氮气相对压力( $P/P_0$ ) 0.05~0.35 范围内做直线,若 C 值为负,则说明吸附物质(气体)分子的大小和形状在非常狭窄的微孔中与 BET 假设严重偏离, BET 表面积明显小于样品总几何表面积,在 0.05~0.35 范围中已不存在直线关系,必须对线性范围给予修正。随着降低线性范围,曲线线性度不断提高,当达到 0.9999 以上时, C 值不再为负, BET 比表面数值也会趋向于 Langmuir。由此可见,三种粉末材料中 5A 分子筛粉末表面吸附更靠近 Langmuir 吸附,其单层吸附量达到  $115.98 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。此外,从表 1 中也可发现,随着比表面积增大,单点平均孔半径逐渐减小,其位于 1.01~1.79 nm 之间,而水分子空气动力学直径在 0.27~0.32 nm,硅胶与分子筛在本质上均可作为水分子吸附材料,但分子筛具有更高比表面积,因此,分子筛对水分子有更好的理论吸附能力。

**Table 1.** Sample specific surface area and pore size analysis

**表 1.** 样品比表面积与孔径分析

样品	硅胶粉末	5A 粉末	13X 粉末
BET 比表面积 $[\text{m}^2/\text{g}]$	493.69	505.68	804.59
相关系数	0.9997	0.9999	0.9998
单层吸附量 $[\text{cm}^3/\text{g}]$	113.23	115.98	184.54
BET 方程 C 值	236.18	-624.34	-419.26
单点平均孔半径 $[\text{nm}]$	1.79	1.25	1.01

### 3.3. 静态除湿分析

在经过 4 h 等温等压并在相同干燥器内静态吸附测试后,称量测试前后固体粉末质量变化,可算出硅胶粉末与分子筛粉末的静态吸附率,如表 2 所示。硅胶粉末的吸附除湿效率为 22.94%, 13X 型分子筛粉末的为 32.02%, 5A 分子筛粉末为 28.04%。13X 分子筛粉末静态吸附率明显高于硅胶粉末和 5A 粉末

的静态吸附率, 该实验结果与 BET 结果吻合。

**Table 2.** Static adsorption experiment

**表 2.** 静态吸附实验

吸附材料	称量瓶重 $m_1/g$	固体粉末重 $m/g$	4 h 吸附后重 $m_2/g$	静态吸附率/%	平均值/%
硅胶粉末	24.5982	0.8469	25.6381	22.79	22.94
	24.5226	0.7952	25.5014	23.09	
13X 粉末	24.8385	0.7336	25.8117	32.66	32.02
	26.3356	0.8983	27.5268	32.61	
5A 粉末	24.4068	0.7967	25.4300	28.44	28.04
	24.3469	0.8864	25.4818	27.63	

### 3.4. 动态除湿分析

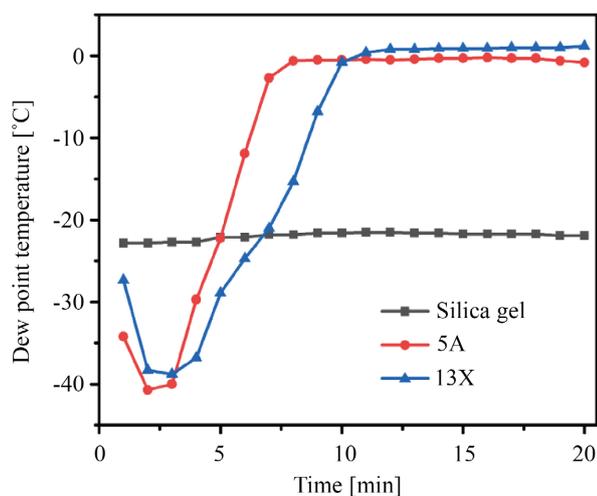
三种粉末装载到瓦楞玻璃纤维表面后获得的样品均在 12.8% 湿度、20℃、2 m/s 风速下吸湿 20 min。从表 3 中可看出, 硅胶/玻纤在 12.8% 湿度环境下吸湿能力微弱, 仅有 0.68 g, 远远低于 5A 分子筛/玻纤(6.04 g)和 13X 分子筛/玻纤(8.74 g)吸水量。同时, 也可发现 13X 分子筛/玻纤和 5A 分子筛/玻纤两者之间也存在一定差异, 13X 分子筛/玻纤除湿总量比 5A 分子筛/玻纤要高 2.7 g, 这可归因于 13X 分子筛比 5A 分子筛具有更高的比表面积的原因[13]。

**Table 3.** Dynamic adsorption of water test

**表 3.** 动态吸附水测试

样品	原始重量 $M_1/g$	吸附后重量 $M_2/g$	吸附重量 $\Delta M/g$
硅胶/玻纤	86.75	87.43	0.68
5A 分子筛/玻纤	77.74	83.78	6.04
13X 分子筛/玻纤	79.95	88.69	8.74

测试条件: 相对湿度 13%, 风速 2 m/s。



**Figure 3.** Curve of dew point temperature-time

**图 3.** 露点温度 - 时间变化曲线图

露点温度是考察材料除湿能力的重要参数[14]。图3为三种材料的露点随时间变化曲线图。由图可知,在20 min相同低湿测试条件下,硅胶/玻纤吸水效能非常微弱,仅在开始1 min内产生少量吸水,而后不再发生明显变化。而两种分子筛/玻纤在测试过程中,其露点温度随时间变化出现了先降低后增加的趋势。5A分子筛/玻纤和13X分子筛/玻纤分别在在吸湿5 min和7 min后,除湿效果降低到与硅胶/玻纤同等水平。而后随着时间的推移,两种样品的露点温度逐渐升高,说明分子筛吸附大量水增加了气流中的水蒸气含量。此外,从图3中也可发现,5A型分子筛/玻纤的露点温度变化曲线在13X型分子筛/玻纤露点温度曲线上方,说明5A型分子筛/玻纤能够更快达到饱和吸水量,因此,其吸水过程可维持更长久,有利于持久发挥吸附作用[8][9][10][11][12]。综合考虑,在硅胶、5A分子筛和13X分子筛三种材料中,更为推荐采用5A分子筛作为工业除湿吸附材料。

#### 4. 结论

本文比较了硅胶、5A分子筛和13X分子筛材料的比表面积大小及其在除湿方面的效率。 $N_2$ 吸脱附测试表明了三种材料均属于I型Langmuir等温线,硅胶粉末、5A型分子筛粉末和13X型分子筛粉末的BET比表面积分别为493.69、505.68和804.59  $m^2/g$ 。通过BET方程中C值的比较确定了分子筛对水分子有更好的理论吸附能力。静态除湿和动态除湿实验均表明分子筛比硅胶具有更高的吸水能力,但通过样品吸水露点温度测定发现,5A分子筛具有更持久的吸水能力,因此,优先推荐5A分子筛作为除湿转轮的优选材料。

#### 基金项目

江苏省重点研发计划项目(BE2022767),江苏省高等学校自然科学研究面上项目(22KJB610022)。

#### 参考文献

- [1] Kawashita, R. and Masuda, A. (2020) Dehumidifying Film, Dehumidifying Element, Method for Fabricating Dehumidifying Film, and Method for Fabricating Dehumidifying Element. US Patent No. 20200023305A1.
- [2] 牛永红, 修诗博, 张丽奇, 等. 空调用固体除湿材料研究进展[J]. 应用化工, 2018, 47(11): 2464-2468.
- [3] Xiang, C., Chen, Y., Zhao, S., et al. (2020) A Novel Packaged Outdoor Air Dehumidifier with Exhaust Air Heat Pump-Experiment and Simulation. *Applied Thermal Engineering*, **181**, Article ID: 115986. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115986>
- [4] Jani, D.B., Deep, L. and Soham, P. (2018) A Critical Review on Evaporative Desiccant Cooling. *International Journal of Innovative and Emerging Research in Engineering*, **5**, 2394-3343.
- [5] 谭益坤. 基于转轮除湿的低露点蒸发冷却系统的研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安科技大学, 2020: 1-73.
- [6] 方玉堂, 蒋赣. 转轮除湿机吸附材料的研究进展[J]. 化工进展, 2005, 24(10): 1131-1135.
- [7] 段东新, 刘晓宇, 何静. 基于煤矿环境的除湿剂的选择及其性能研究[J]. 矿业装备, 2018(2): 44-45.
- [8] 白彪坤. 分子模拟研究  $N_2$  在 5A 分子筛上的吸附和扩散[J]. 离子交换与吸附, 2020, 36(5): 458-467.
- [9] 牛永红, 郭宁, 张雪峰, 等. 内冷型活性氧化铝及沸石分子筛空气除湿性能实验研究[J]. 建筑科学, 2016, 32(10): 44-49.
- [10] 梁肃臣. 常用吸附剂的基础性能及应用[J]. 低温与特气, 1995(4): 55-60.
- [11] Yang, L. and Wei, D.-C. (2016) Semiconducting Covalent Organic Frameworks: A Type of Two-Dimensional Conducting Polymers. *Chinese Chemical Letters*, **8**, 1395-1404. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.07.010>
- [12] Mehandjiev, D.R. and Nickolov, R.N. (1992) Dependence of the C Constant in the Brunauer-Emmett-Teller Equation on Water Pre-Adsorbed on Activated Carbon. *Adsorption Science & Technology*, **9**, 48-53. <https://doi.org/10.1177/026361749200900105>
- [13] 曾瑞璇, 颜承初, 李梅. 除湿等级划分及深度除湿技术研究进展[J]. 制冷学报, 2020, 41(6): 12-21.
- [14] 廖艳春. 冷镜式露点仪计量标准检定或校准结果的测量不确定度评定[J]. 中国计量, 2021(3): 109-110.