

ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКОГО ТЕПЛООВОГО НАСОСА МОДИФИЦИРОВАННЫМ КВАЗИСТАЦИОНАРНЫМ МЕТОДОМ

В работе рассмотрено применение модифицированного квазистационарного метода для описания лимитирующей стадии кинетики – десорбции влаги (стадия регенерации) для химического теплового насоса, предназначенного для эффективного сохранения и использования тепловой энергии. Выполнен анализ и обработка кинетики работы химического теплового насоса по литературным экспериментальным данным. Найденные кинетические зависимости для этой стадии позволяют прогнозировать работу химического теплового насоса в целом и рассчитывать текущие значения его параметров.

It is considered the application of a modified quasy-stationary method for the description of a limiting kinetic stage – adsorption of a moisture (stage of regeneration) for the chemical heat pump intended for the effective preservation and using a thermal energy. The analysis and processing of literature experimental data for kinetics of the chemical thermal pump is fulfilled. Found kinetic equations for this stage allow to predict the chemical heat pump function as a whole and to expect the current values of its parameters.

F – поверхность;
 k – константа скорости химической реакции;
 m – индекс гидродинамической активности;
 N – скорость гидратации;
 Q – теплота;
 r – теплота реакции;
 T – температура;
 w – безразмерная концентрация;
 α – коэффициент теплоотдачи;
 β – коэффициент массоотдачи;
 σ – характеристическое время;

τ – текущее время;
 ψ – безразмерное время гидратации.

Индексы:

* – равновесный;
0 – начальный.

Сокращения:

МКМ – модифицированный квазистационарный метод;
ТН – тепловой насос;
ХТН – химический тепловой насос.

Интенсивный путь развития экономики требует значительных объемов использования топлива и электроэнергии. Промышленные предприятия и энергетические объекты выбрасывают в окружающую среду вместе с дымом, паром и водой большое количество низкопотенциальной теплоты. В результате безвозвратно пропадают ценные вторичные энергетические ресурсы и нарушается экологический баланс региона. Запасы топлива не безграничны, поэтому важным явля-

ется вопрос его экономного использования. В последнее время возрос интерес к работам по использованию вторичных и возобновляемых ресурсов тепла в связи с постоянным удорожанием топлива.

Используя тепловые выбросы в производстве и в быту, можно сэкономить немало первичных энергоресурсов, а следовательно, и значительные денежные средства. При колоссальных масштабах современного энергетического потребления

даже небольшое сокращение расхода энергии на единицу продукции дает весьма весомый экономический эффект. Во многих случаях, например, в энергетике, химической промышленности, производстве строительных материалов, сбросное тепло можно использовать в технологических процессах, а также для отопления помещений. Проблема экономии тепловой энергии и использования вторичного тепла успешно решается с помощью тепловых насосов (ТН) [1-3], в которых можно передавать энергию от тела с низкой температурой к телу с более высокой температурой.

В монографии [1] отмечено также, что в литературе практически отсутствуют данные по теплообмену, учитывающие нестационарность процессов в рабочих полостях тепловых насосов, а также по нестационарному переносу тепловой энергии путем массообмена. В этом плане тематика данной публикации представляется актуальной.

При работе ТН для накопления тепла необходимы достаточно крупные тепловые аккумуляторы [2]. Использование традиционных водяных теплоаккумуляторов приведёт к пропорциональному росту капитальных затрат на создание больших ёмкостей для хранения горячей воды и соответствующее увеличение амортизационных отчислений. Например, для аккумуляции 9 Гкал теплоты при температуре прямой сетевой воды 65 °С и обратной – 55 °С для би-валентной котельной, что равняется 16 часовому максимальному потреблению теплоты, потребуется аккумуляторная ёмкость объёма – 900 м³ [2]. Кроме того, длительное аккумуляция тепла невозможно вследствие теплопотерь в окружающую среду. Одно из возможных решений – использование теплоаккумуляторов, основанных на принципах фазового превращения вещества или обратимых химических реакциях, что позволяет снизить ёмкость теплоаккумуляторов в 10...20 раз. Этот принцип реализуется в химических тепловых насосах (ХТН).

Тепловая работа ХТН зависит от вида химической реакции, используемой в нем. Реакции в системе с твердой фазой очень перспективны для преобразования теплоты из-за высокого концентрирования тепла и возможности сохранения энергии при обратимости химической реакции,

отсутствии других побочных реакций и малой работы, необходимой для выделения исходного реагента. Химическое сохранение тепла в ХТН дает возможным увеличить эффективность использования тепловой энергии. ХТН может применяться в генерирующих электрических системах, длительно сохраняя избыточное электричество, произведенное в течение ночи как тепловую энергию и поставлять ее пользователям в течение периодов с пиковым потреблением, в том числе в и самых различных технологических процессах. Исследования ряда авторов показали, что ХТН может использоваться как концентратор теплоты, чтобы преобразовать источник с температурой 70...90 °С в источник 100...150°С, причем сохраняемое тепло может иметь температуру даже порядка 350 °С и выше [3].

Химическая компрессия тепла основана на экзотермической реакции соединения водяного пара с водными растворами таких реагентов, которые имеют по сравнению с другими растворами наиболее высокие значения физико-химической температурной депрессии. Выделяемое при реакции тепло расходуется на нагревание раствора до температуры, значительно большей, чем температура применяемого первичного водяного пара низкого давления. Получение пара повышенного давления происходит без сжатия пара низкого давления, поэтому такие процессы, называют химической трансформацией тепла. Известно, что вода и аммиак уже давно используются в качестве газовой фазы тепловых установок, потому что имеют хорошие тепловые свойства и термоустойчивы. В то же время тепловые нагрузки химических изменений относительно выше, чем тепловые нагрузки при физических изменениях.

В исследованиях ХТН с применением водной системы исследованы для нагревания, охлаждения и сушки такие реагенты как, например, едкое кали и едкий натр, окись кальция и хлорид кальция, хлорид никеля, окись магния и углеродный композит [4, 5]. Одним из реагентов, наиболее пригодных для ХТН, является окись магния как один из недорогих неорганических окислов [4]. Такой ХТН дает возможность хранить и преобразовать тепловую энергию, используя как гидратацию окиси магния, так и обезвоживание ги-

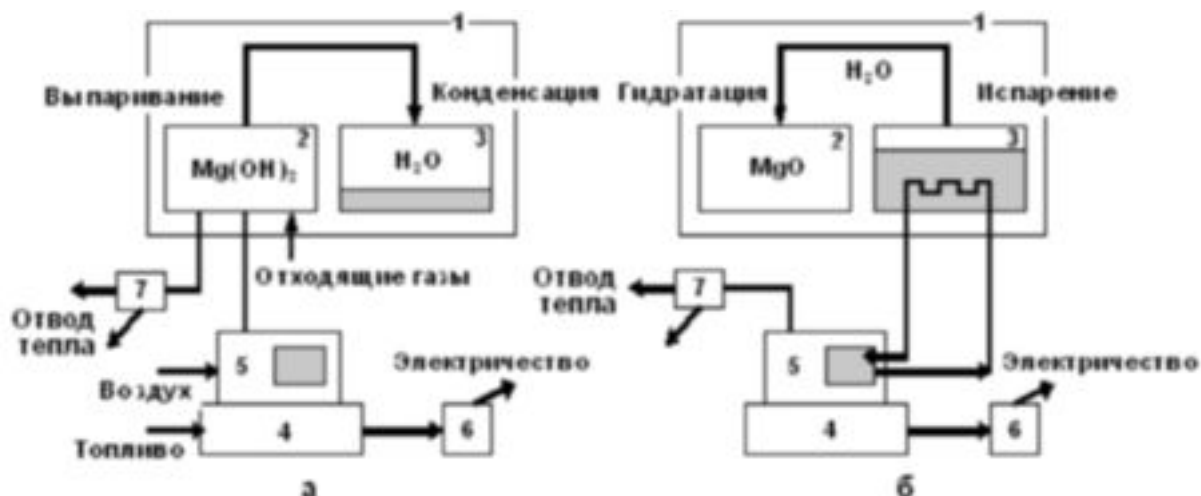


Рис. 1. Две стадии работы энергетической установки с ХТН:
(а) консервация тепла, (б) выделение тепла.

1 – система ХТН, 2 – реактор MgO , 3 – водяной резервуар, 4 – двигатель когенерации, 5 – рубашка двигателя с циркуляционной системой, 6 – электрогенератор, 7 – бойлер.

двокси магния, при этом имея две стадии действия: стадию сохранения теплоты и стадию производства теплоты. В стадии сохранения теплоты гидроокись магния обезвоживается сбросной избыточной теплотой путем выпаривания, а произведенный пар конденсируется, выделяя вторичное тепло. Вторая стадия процесса - гидратация окиси магния происходит в реакторе, при подаче пара, при этом генерируется теплота гидратации.

Примерная схема работы энергетической установки, состоящая из дизельного двигателя, используемого для реализации и когенерации теплоты, и ХТН представлена на рис. 1. Тепловой насос 1 включает в себя реактор, заполненный реагентом, например, окисью магния 2, и водный резервуар 3. Дизельный двигатель 4 производит электричество и тепловую энергию одновременно. Высокотемпературный выхлопной газ двигателя используется для генерации пара в котле-утилизаторе и для отвода тепла хладагента от рубашки двигателя 5 с циркуляционной системой. Система с ХТН предназначена для того, чтобы использовать и выхлопной газ и хладагент рубашки в тепловом насосе, и регулировать нагрузку двигателя. Двигатель 4 производит электричество и тепловую энергию одновременно. Обычно высокотемпературный выхлопной газ двигателя используется, чтобы генерировать пар

в котле 7, и отводить тепло хладагента от рубашки двигателя 5 в атмосферу. Объединенная энергетическая установка с ХТН (рис. 1) используется для стадии сохранения теплоты (а), в течение времени низкого спроса теплоты, и стадии генерации теплоты (б), в течение периода высокого спроса теплоты. Такая установка с ХТН работает в две стадии. На стадии консервации теплоты (рис. 1а) раствор $Mg(OH)_2$ загружен первоначально в реактор 2 и для обезвоживания раствора потребляется теплота выхлопного газа, поступающего в реактор. Таким образом, в нем воспроизводится окись магния и водной пар. Пар конденсируется в водном резервуаре 3, реализующем тепло конденсации для потребителей теплоты. Остаток теплоты может быть использован в стандартном котле-утилизаторе. На стадии производства теплоты (рис. 1б), начальное состояние реагента в реакторе 2 – MgO в сухой форме. Водяной конденсат в резервуаре 3 нагревается, потребляя теплоту теплового агента рубашки двигателя, а произведенный пар реагирует с окисью магния в реакторе. Теплота гидратации реализуется потребителем.

Система ХТН конструируется так, чтобы выдерживать эти повторные реакции (практически более чем 100 повторных циклов) для консервации и преобразования теплоты [4]. Поэтому материал реакции, выбранный для теплового насоса,

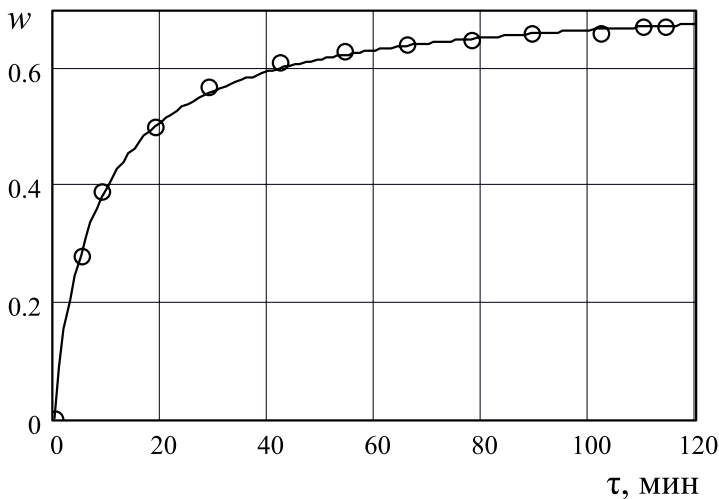


Рис. 2. Кинетика гидратации MgO в ХТН.

должен быть способен к такой повторной реакции. Следует отметить, что период действия всей системы с ХТН определяется скоростью гидратации, которая требует большего времени, чем процесс обезвоживания. Размер реактора также может быть оптимизирован по процессу гидратации. Поэтому описание кинетики именно этого процесса очень важно. Ниже предложено математическое описание нестационарного процесса гидратации, на основании анализа и обработки экспериментальных данных кинетики.

В данной работе были использованы опытные данные [4] по кинетике ХТН с окисью магния и опытные данные [5] для хлористого кальция. Опытный реактор MgO из нержавеющей стали имел внутренний диаметр 48 мм и высоту 50 мм. В реактор загружали 52 г реагента Mg(OH)₂. Температура замерялась термодатчиками. Использованные в опытах цилиндрические гранулы Mg(OH)₂ имели диаметр 1,9 мм и длину 5...10 мм. Пониженная реактивность к гидратации MgO проявляется при наличии примесей или загрязнений. Гидроокись магния, полученная на основе сверхчистого окисла магния, показала высокую долговечность и высокую реакционную способность к пару [4]. Микроскопическое наблюдение показало, что использованные частицы имели шестигонную кристаллическую структуру. Прореагировавшая мольная доля MgO сравнивалась с начальной взвешиванием. Мольная доля за время 120 минут составила $w^* = 0,73$, что было близко к равновесному значению.

Кривая кинетики гидратации MgO представлена на рис. 2. Она показывает первую гидратацию после начального обезвоживания материала в балансовом эксперименте [4]. Реактивность несколько уменьшилась в течение начальных 8-ми повторений, но затем оставалась практически постоянной.

Для описания кинетики процесса тепломассообмена при гидратации как задачи при лимитировании внутренней диффузии, может быть использован квазистационарный метод. Квазистационарный метод, или метод равнодоступной поверхности для упрощенного описания макрокинетики нестационарного массопереноса был предложен Франком-Каменецким и реализован применительно к химической кинетике [6]. Согласно квазистационарному методу принимается, что вся поверхность обрабатываемого материала является равнодоступной в диффузионном отношении. Это, в частности, реализуется при диффузии в изотропной среде для материалов с изотропными свойствами. Квазистационарный метод объединяет результаты интегрирования уравнения диффузии с простым граничным условием (постоянная концентрация на поверхности материала) с кинетикой химической реакции первого порядка (две стадии общего кинетического процесса). Модифицированный квазистационарный метод подробно был рассмотрен авторами в работах [6, 7]. Он был использован нами для описания кинетики сушки, обезвоживания, полимеризации и ряда других нестационарных процессов. Для описания кинетики процесса тепломассообмена при гидратации используем уравнение [6], полученное на основе квазистационарного метода вида

$$\frac{w}{w^*} = \frac{1}{1 + \beta/k} \quad (1)$$

С учетом решения уравнения диффузии с граничным условием в форме потока [6] для коэффициента массоотдачи $\beta = \sqrt{D/(\pi\tau)}$, подставляя это выражение в (1), вводя характеристическое время процесса $\sigma = D/(\pi k^2)$ получим

$$\frac{w}{w^*} = \frac{1}{1 + \sqrt{\sigma/\tau}} \quad (2)$$

Вводя затем коэффициент m , учитывающий интенсивность конвективных токов, кинетику процесса описываем следующим уравнением модифицированного квазистационарного метода (МКМ) [6]:

$$\frac{w}{w^*} = \frac{1}{1 + (\sigma/\tau)^m} \quad (3)$$

Для молекулярной диффузии (скорость потока равна нулю) $m = 0,5$ и уравнение (3) принимает вид уравнения (2). По уравнению (3) легко можно рассчитать время процесса τ , необходимое для достижения заданной концентрации w :

$$\tau = \sigma \left(\frac{w^*}{w} - 1 \right)^{\frac{1}{m}} \quad (4)$$

При обработке опытных данных (рис. 2) для гидратации окиси магния [4] методом “наименьших квадратов” уравнение кинетики по МКМ (3) принимает конкретный вид

$$w = \frac{0,73}{1 + \left(\frac{5,75}{\tau} \right)^{0,935}} \quad (5)$$

где характеристическое время составляет $\sigma = 5,75$ мин, равновесная концентрация $w^* = 0,73$, а индекс гидродинамической активности $m = 0,935$.

Полученное на основе МКМ уравнение (5) с высокой точностью описывают кинетику процесса. Коэффициент корреляции составил 0,9989. Оно дает возможность определить и другие параметры кинетики: время, скорость и ускорение процесса, а также выполнить расчет эффективного коэффициента диффузии и его изменение во времени процесса. Другой положительной чертой уравнения кинетики по МКМ является возможность его линеаризации. Для этого преобразуем уравнение (3) к виду

$$\frac{w^*}{w} - 1 = \left(\frac{\sigma}{\tau} \right)^m \quad (6)$$

При логарифмировании уравнения (6) получим линейную зависимость параметров.

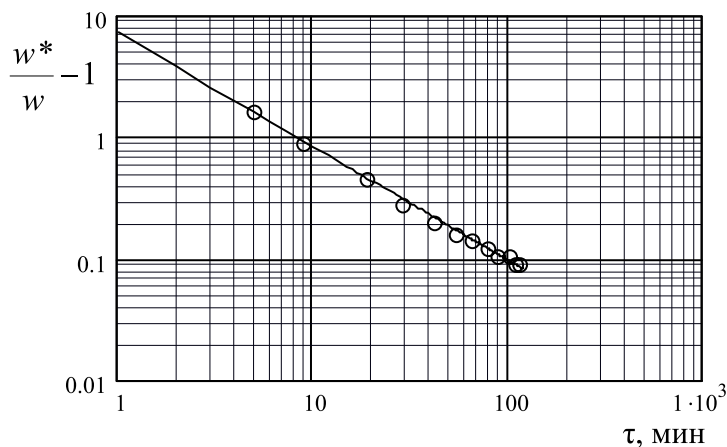


Рис. 3. Линеаризация кинетики гидратации MgO в ХТН.

$$\lg \left(\frac{w^*}{w} - 1 \right) = m \cdot \lg \left(\frac{\sigma}{\tau} \right) \quad (7)$$

Обработка тех же опытных данных, что приведены на рис. 2, по зависимости (7) представлена на рис. 3. Удобство уравнения (7) в том, что угол наклона прямой m представляет собой индекс гидродинамической активности. Зная значение m , можно по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат b , определить характеристическое время процесса. Из рис. 3 видно, что получено хорошее согласование опытных данных с расчетом.

Дифференцируя уравнение (3), получим выражение для скорости процесса гидратации

$$N = \frac{dw}{d\tau} = \frac{w^* m (\sigma/\tau)^m}{\tau \left[1 + (\sigma/\tau)^m \right]^2} \quad (8)$$

Полагая, что тепло, передаваемое конвекцией от горячего воздуха с температурой T_d к реагенту с температурой T_m , идет исключительно на испарение влаги, имеем:

$$dQ = rdw = \alpha F (T_d - T_m) dt = \alpha F (\Delta T) d\tau \quad (9)$$

Из уравнения (7) получим выражение для скорости гидратации в общем виде

$$N = \frac{\alpha}{r} F (\Delta T) \quad (10)$$

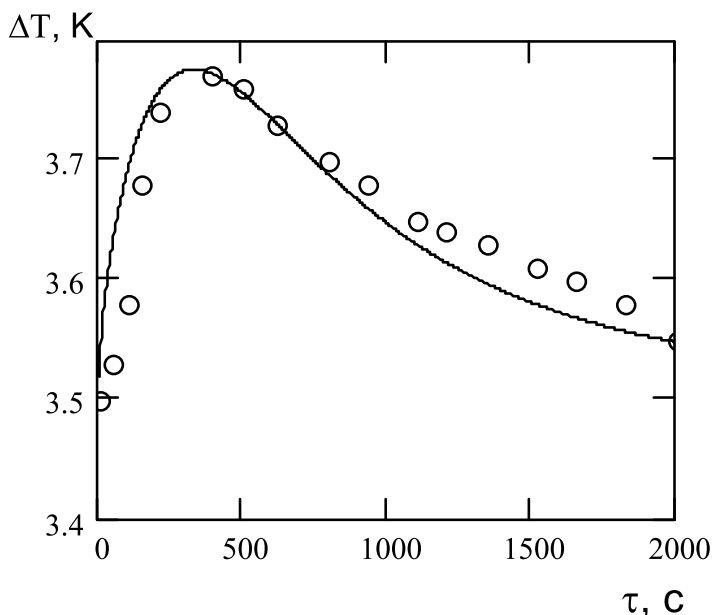


Рис. 4. Изменение температуры при гидратации на поверхности слоя CaCl_2 .

Полагая, что в начале процесса ($\tau = 0$) температура на поверхности материала равна T_0 , тогда начальная скорость гидратации:

$$N_0 = \frac{\alpha}{r} F(T_d - T_0) = \frac{\alpha}{r} F(\Delta T_0) . \quad (11)$$

Вводя нормализованную скорость гидратации $\Psi = N/N_0$, получим:

$$N = \Psi \cdot N_0 = \Psi \frac{\alpha}{r} F(\Delta T_0) . \quad (12)$$

Комбинируя уравнения (10)-(12), с учетом, что прирост температуры при гидратации во времени увеличивается от начального значения ΔT_0 , получим:

$$\Delta T = \Delta T_0 + \Psi(\Delta T_0) = \Delta T_0(1 + \Psi) . \quad (13)$$

На рис. 4 представлено изменение температуры для процесса гидратации ХТН на поверхности слоя CaCl_2 по данным работы [7], полученным при температуре слоя $T = 308$ К и давлении в реакторе $P = 152$ кПа. Кривая процесса проведена по зависимости (13) при значениях параметров $m = 1,68$ и $\sigma = 774$ с. Согласование опыта с расчетом вполне удовлетворительное. Отклонение опытных точек можно объяснить одновремен-

ным влиянием как теплоты сорбции, так и теплоты химической реакции.

Согласно схеме, приведенной на рис. 1, и гидратация, и обезвоживание происходят в течение одного цикла действия. Для организации непрерывного способа действия ХТН он должен иметь два реактора и два водных резервуара. Обезвоживание происходит в 1-м реакторе, а гидратация во 2-м реакторе. В последующем периоде, наоборот. Тогда теплота гидратации и теплота конденсации используются непрерывно. Период действия всей системы определяется скоростью гидратации, которая требует большего времени, чем для обезвоживания. Размер реактора также может быть оптимизирован по процессу гидратации. Поэтому математическое описание кинетики этого процесса очень важно для расчета и конструирования промышленной установки. Выведенные кинетические зависимости МКМ позволяют прогнозировать работу химического теплового насоса и рассчитывать текущие значения его параметров.

Преимущества применения ХТН – это то, что он консервирует или вновь вводит теплоту, произведенную в процессе когенерации, т.к. она может быть запасена тепловым насосом. Реакционные материалы ХТН – реагенты абсолютно безопасны, экономичны, не загрязняют окружающую среду и возможно долговременное сохранение теплоты по сравнению с обычными традиционными способами. ХТН особенно эффективен в децентрализованных системах, использующих газовые и дизельные двигатели, микрогазовые турбины и другие энергетические установки. Химически запасая тепло от этих двигателей, ХТН используется для покрытия пиковых нагрузок получения электричества. Применение МКМ для расчета его кинетики открывает перспективы расчета текущих параметров и регулирования его работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубялис Э., Макарявичус В. Процессы энергопереноса в тепловых насосах. – Вильнюс: Изд. “Мокслас”, 1990. – 183 с.
2. Проценко В.П., Горшков В.Г., Осипович С.В. Опыт внедрения и перспективы развития тепло-

насосных установок в Чувашской республике // Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. – №3. – С. 37–41.

3. *Kudra T., Mujumdar A.S.* Advanced Drying Technologies, New York-Basel, Marcel Dekker, 2002, 459 p.

4. *Yukitaka Kato*, Development of a magnesium oxid/water chemical heat pump for efficient energy storage and utilization, Proc. 5th Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators International Seminar, Minsk, Belarus, 2003 September 8-11, CD.

5. *Keiko F.* Enhancement of heat transfer in calcium chloride reactor bed for chemical heat pumps by

use of graphite composite particles, Proc. 5th Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators International Seminar, Minsk, Belarus, 2003 September 8-11, CD.

6. *Ефремов Г.И.* Макрокинетика процессов переноса. – Москва: РИО МГТУ, 2001, 289 с.

7. *Ефремов Г.И., Журавлева Т.Ю.* Описание кинетики стадии регенерации химического теплового насоса модифицированным квазистационарным методом // Энергосбережение и водоподготовка. – 2005. – № 2. – С. 37–40.