

ЧАЛАЕВ Д.М.<sup>1</sup>, ШАВРИН В.С.<sup>1</sup>,  
ДАБИЖА Н.А.<sup>1</sup>, ТРОЩЕНКОВ Ю.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт технической теплофизики НАН Украины

<sup>2</sup>Институт магнетизма НАН Украины

## СОРБЦИОННЫЕ ТЕРМОТРАНСФОРМАТОРЫ НА БАЗЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

У статті наведено результати експериментальних досліджень сорбційних властивостей ряду природних і синтетичних цеолітів. Розраховано їх енергетичну ефективність в циклі сорбційної термотрансформації. Показано, що за своїми характеристиками природні цеоліти практично не поступаються синтетичним і можуть використовуватися як робочі тіла адсорбційних термотрансформаторів.

В статье приведены результаты экспериментальных исследований сорбционных свойств ряда природных и синтетических цеолитов. Рассчитана их энергетическая эффективность в цикле сорбционной термотрансформации. Показано, что по своим характеристикам природные цеолиты практически не уступают синтетическим и могут использоваться в качестве рабочих тел адсорбционных термотрансформаторов.

This paper presents the results of experimental studies of sorption properties of natural and synthetic zeolites. The energy efficiency of using this zeolites in the sorption thermotransformation cycle is calculated. It is shown that by its characteristics natural zeolites practically does not yield to synthetic ones and can be used as working mediums of adsorption transformers.

$\Delta H$  – теплота десорбции;

$L$  – скрытая теплота парообразования хладагента;

$\Delta m$  – десорбированная масса за цикл;

$mc_p$  – теплоемкость адсорбера;

$Q_o$  – холодопроизводительность;

$Q_{рег}$  – расход энергии на регенерацию сорбента, включающий нагрев сорбента и десорбцию хладагента;

$Q_{сор}$  – теплота сорбции, выделяющаяся при поглощении хладагента сорбентом;

$Q_{конд}$  – теплота конденсации хладагента.

$p$  – давление;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$r$  – теплота парообразования хладагента при температуре испарения;

$T$  – температура;

$\Delta T$  – перепад температур в адсорбере;

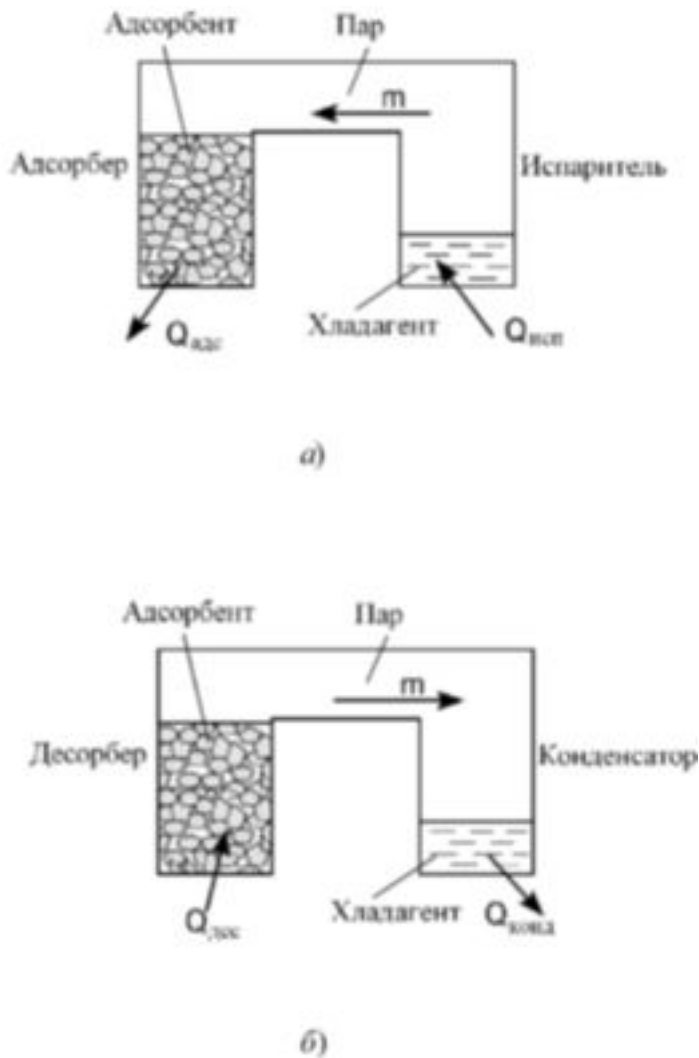
$w$  – влагосодержание адсорбента.

В последние годы с целью расширения масштабов вовлечения в энергетический оборот низкопотенциальных источников энергии значительное внимание стали уделять адсорбционным термотрансформаторам и исследованиям, направленным на поиск новых эффективных рабочих тел для них. С помощью адсорбционных машин можно вырабатывать холод, осуществлять теплоснабжение, а также комбинированную выработку холода и теплоты.

В адсорбционном цикле процессы теплопереноса происходят между тремя основными аппаратами: адсорбером, конденсатором и испа-

рителем. Особенности цикла определяются тремя температурами: температурами хладагента в конденсаторе и испарителе, а также температурой дегидратации адсорбента. Характеристиками адсорбционного цикла являются тепловой (холодильный) коэффициент COP и удельная холодопроизводительность за цикл.

Принцип действия адсорбционного холодильной или теплонасосной установки может быть сведен к следующему. В самой простой компоновке адсорбционная система состоит из двух основных элементов: адсорбера–десорбера и конденсатора–испарителя. На рис. 1 показана



**Рис. 1. Упрощенная схема работы адсорбционного термотрансформатора: стадия десорбции (а); стадия адсорбции (б).**

схема работы адсорбционного термотрансформатора.

На стадии десорбции (рис. 1, а) адсорбент нагревается от внешнего источника теплоты. При нагревании из адсорбента выделяется пар хладагента, который поступает в конденсатор и конденсируется в нем. Теплота конденсации отводится в окружающую среду (в цикле холодильной машины) или используется полезно (в цикле теплового насоса).

При переходе на стадию адсорбции (рис. 1, б) нагревание адсорбента прекращается. При этом сорбент охлаждается и начинает адсорбировать пар из испарителя при низком давлении. Для того, чтобы происходил процесс испарения, к ис-

парителю нужно подводить тепло. Благодаря низкому давлению в системе это тепло может быть подведено при низкой температуре из окружающей среды (при работе в режиме теплового насоса) или отбираться от охлаждаемого материала (при работе в режиме холодильной машины). Поглощение пара хладагента адсорбентом сопровождается выделением теплоты сорбции, которая, соответственно, используется полезно (теплонасосный режим) или рассеивается в окружающую среду (холодильный режим).

Величина COP зависит в основном от уровня рабочих температур, степени обратимости тепло-массообменных процессов и теплоемкости конструкции

$$COP \approx \frac{L\Delta t}{\Delta H\Delta t + \sum mc_p\Delta T} \Rightarrow COP \leq \frac{L}{\Delta H}.$$

Основными показателями эффективности рабочей пары являются влагоемкость сорбента, температура регенерации и теплота десорбции хладагента. С качественной стороны можно сказать, что чем сильнее энергия связи между твердым телом и адсорбируемой молекулой, тем ниже температура, при которой сможет работать испаритель, но тем ниже будет тепловой коэффициент и выше температура регенерации адсорбента.

В тепловых насосах для утилизации теплоты низкопотенциального источника при плюсовых температурах более выгодным является применение пары адсорбент-хладагент со слабой связью (типа «твердый поглотитель—вода»), которая позволяет получить тепловой коэффициент 1,7...1,8. При минусовых температурах источника желательно применять пару с более сильной связью (типа «твердый поглотитель—метанол») и тепловым коэффициентом порядка 1,5...1,6. При более низких температурах (–10...–20 °С) — необходимы пары с очень сильной связью (типа «твердый поглотитель—аммиак»), что дает тепловой коэффициент не более 1,3.

Авторами проанализированы известные сорбционные пары, которые применяются в качестве рабочих тел адсорбционных термотрансформаторов, а также экспериментально исследованы сорбционные пары: клиноптилолит — вода (мес-

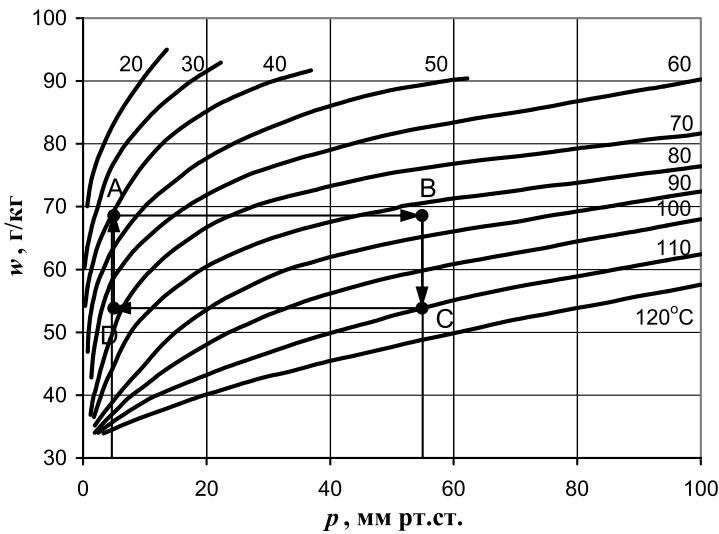


Рис. 2. Изотермы адсорбции воды на природном клиноптилолите.

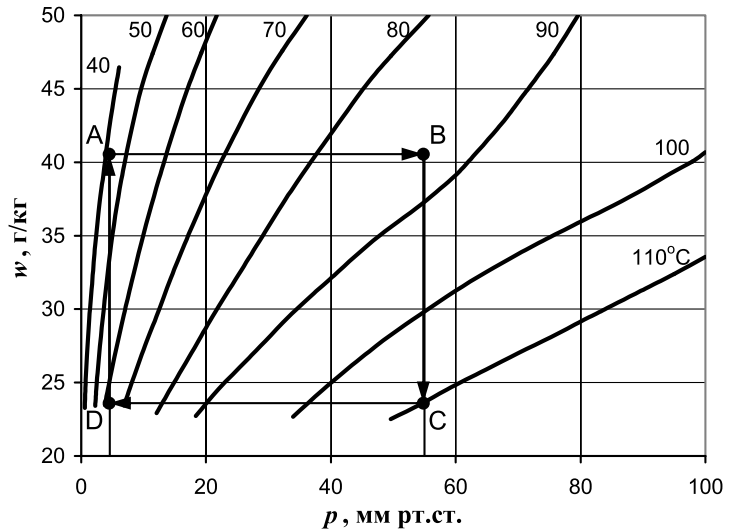


Рис. 3. Изотермы адсорбции воды на модифицированном клиноптилолите.

торожение Сокирница, Закарпатье); морденит – вода (месторождение Липча, Закарпатье); цеолит NaX – вода; морденит модифицированный – вода; клиноптилолит модифицированный – вода.

Природные цеолиты представляют интерес в связи с доступностью (есть ряд месторождений в Украине) и дешевизной. Поскольку в литературе отсутствуют данные по сорбционным свойствам цеолитов при температурах, необходимых для расчета адсорбционного теплонасосного и холодильного цикла, для этих сорбентов методом термогравиметрии были измерены изотермы адсорбции воды в диапазоне рабочих температур адсорбционного цикла.

Изотерма адсорбции является одной из основных характеристик сорбентов, позволяющей оценить его сорбционную емкость и эффективность в адсорбционном цикле. В адсорбционном термотрансформаторе режимы адсорбции и десорбции протекают в интервале температур 40...120 °С, поэтому для расчета цикла и выбора оптимальных условий процесса необходимо располагать совокупностью изотерм, охватывающей всю область рабочих условий.

На рис. 2–5 приведены изотермы адсорбции, полученные в диапазоне температур 40...120 °С для исследуемых рабочих пар.

Рабочие процессы теоретического адсорбционного холодильного цикла характеризуются отрезками: АВ – нагрев насыщенного адсорбента от темпе-

ратуры сорбции до температуры начала регенерации; ВС – регенерация адсорбента и конденсация десорбируемых паров хладагента; CD – охлаждение регенерированного адсорбента до температуры начала сорбции; DA – адсорбция паров хладагента, образующихся при его кипении испарителя.

Количество хладагента, участвующего в холодильном цикле, определяется по разности влагосодержания адсорбента в точках А и С.

Теоретическая величина удельной холодопроизводительности (без учета потерь на охлаждение жидкого хладагента от температуры конденсации до температуры испарения):

$$q_o = r(w_k - w_n).$$

Теплота сорбции и десорбции:

$$q_{сор} = q_{дес} = \Delta H(w_k - w_n).$$

Действительный тепловой коэффициент цикла равен:

$$\text{в холодильном режиме } \phi_o = \frac{Q_o}{Q_{рег}},$$

$$\text{в теплонасосном режиме } \phi_T = \frac{Q_{сор} + Q_{конд}}{Q_{рег}}.$$

В адсорбционном цикле основная часть энергии расходуется на десорбцию хладагента, поэтому высокими значениями будут обладать агрегаты, использующие рабочие вещества с соотношением  $r/\Delta H \rightarrow 1$ .

Таблица 1. Сорбционные характеристики адсорбентов

Рабочая пара	$\Delta w$ , г/кг	$\Delta H$ , кДж/кг
Цеолит NaX – вода	240 - 200 = 40	3140
Клиноптилолит – вода	68 - 53,5 = 14,5	2950
Клиноптилолит модифицированный – вода	40,5 - 23,5 = 17,0	2880
Морденит – вода	102 - 92 = 10	2910
Мордент модифицированный – вода	85 - 55 = 30	3000

Таблица 2. Показатели адсорбционного холодильного и теплонасосного циклов

Рабочая пара	$Q_{ген}$	$Q_{сop}$	$Q_{хл}$	$Q_{дес}$	$\Sigma Q_{рег}$	$\varepsilon$	$\mu$
Цеолит NaX – вода	357	675	180	1346	2558	0,39	1,37
Клиноптилолит – вода	530	1862	141	1264	3797	0,26	1,25
Клиноптилолит модифицированный – вода	469	1588	72	1234	3363	0,30	1,28
Морденит – вода	690	2700	306	1247	4943	0,20	1,17
Мордент модифицированный – вода	368	900	85	1286	2639	0,38	1,35

Второе условие – широкий интервал заполнения адсорбента хладагентом и, следовательно, малая масса адсорбента на единицу производительности. Использование хладагента с большим значением теплоты парообразования  $r$  также повышает энергетическую эффективность цикла, т.к. приводит к снижению его количества в цикле.

Для расчета теплового коэффициента необходимо знать теплоты адсорбции (табл. 1). Прямые калориметрические измерения весьма трудоемки, поэтому на данной стадии исследований можно ограничиться изостерическими теплотами адсорбции  $q_{st}$ , рассчитанными согласно уравнению Клайперона-Клаузиуса:

$$\frac{(\partial \ln p)}{(\partial \ln T)} = \frac{q_{st}}{RT^2}$$

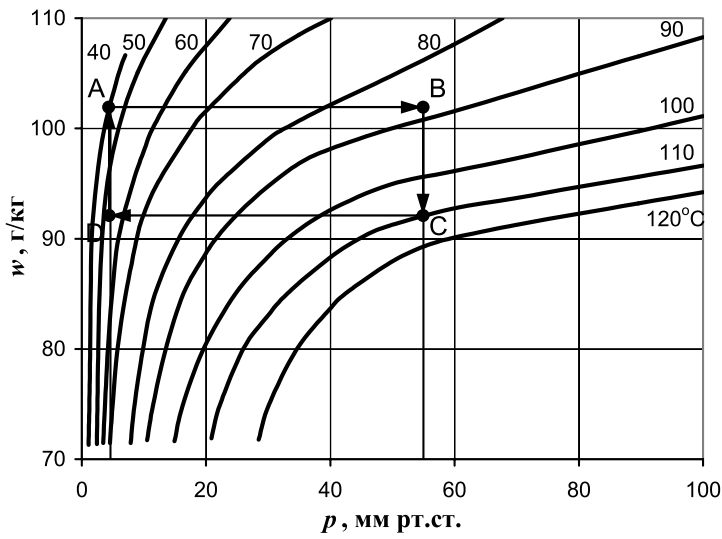
При расчете зоны десорбции  $\Delta w$  принято: температура десорбции – 110 °С; температура кон-

денсации – 40 °С; температура сорбции – 40 °С; температура испарения – 0 °С.

В соответствии с приведенными выше зависимостями рассчитан расход теплоты на выработку 1000 кДж холода (табл. 2). Теплоемкость для всех сорбентов принята равной 0,9 кДж/кг К. При расчете количества теплоты на нагрев генератора-адсорбера принято, что он выполнен в виде короба из стали толщиной 1,5 мм.

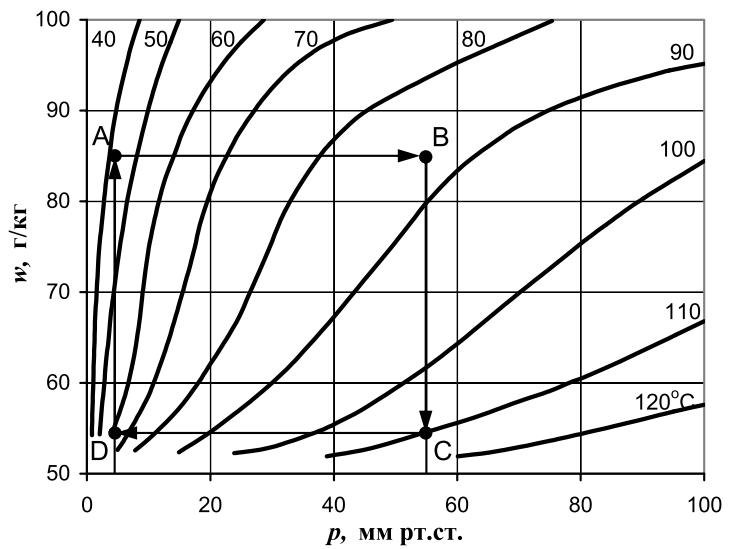
На основе экспериментально полученных изотерм адсорбции воды для морденита и клиноптилолита и исследования их энергетических показателей в адсорбционном холодильном и теплонасосном циклах показано, что по своим характеристикам природные цеолиты практически не уступают синтетическим и могут использоваться в качестве рабочих тел адсорбционных термотрансформаторов.

Исследования выполнялись в рамках программы INTAS (№ 03-51-6260) и комплексной



**Рис. 4. Изотермы адсорбции воды на природном мордените.**

программы научных исследований НАН Украины “Научно-технические основы решения



**Рис. 5. Изотермы адсорбции воды на модифицированном мордените.**

проблем энергосбережения (“Энергосбережение”)