

Исследование влияния свойств сорбента на показатели солнечной адсорбционной холодильной установки*

Самсон И. Ф., преподаватель-исследователь

Технологический институт Санто-Доминго, Доминиканская Республика

Эчарри Р., канд. физ. наук

Национальный университет UNGS (Аргентина)

Гаряев А. Б., доктор техн. наук

НИУ “МЭИ”, Москва

Экспериментально исследованы адсорбционные свойства поглощения метанола активированными углями семи марок. Для каждого угля получены параметры уравнения Дубинина — Астахова. Определено влияние свойств угля на работу солнечной холодильной установки адсорбционного типа (СХАТ) на основе анализа равновесных состояний и результатов численных экспериментов, проведенных на базе математической модели адсорбера СХАТ, разработанной авторами.

Ключевые слова: солнечный адсорбционный холодильник, активированный уголь — метанол, параметры уравнения Дубинина — Астахова.

Значительная часть всей вырабатываемой в мире энергии используется с целью охлаждения, в том числе для хранения продуктов и создания комфортных условий в закрытых пространствах. При этом потребность в охлаждении повышается в местах с более жарким климатом, особенно в летнее время при большей солнечной активности. В таких условиях актуальна разработка автономных холодильных установок, использующих источники возобновляемой энергии.

В последние десятилетия активно разрабатываются автономные холодильные установки адсорбционного типа, использующие различные рабочие пары веществ, такие, как цеолит — вода, силикагель — вода, активированный уголь — метанол. Эти установки обладают рядом преимуществ: простотой конструкции, низкой стоимостью, экологической безопасностью, возможностью использования в качестве источника теплоты солнечной энергии. Обзор исследований охлаждающих систем, использующих явление сорбции, приведен в [1, 2]. Анализ теоретических и экспериментальных исследований работы солнечных холодильных установок адсорбционного типа дан в [3 — 5]. В [6] рассмотрены способы оценки эффективности СХАТ, в [7, 8] предложены математические модели процессов тепло- и массообмена при наличии сорбции и десорбции, в [9] приведены результаты экспериментальных исследований происходящих в СХАТ процессов. В [10] проанализированы свойства сорбентов, используемых в адсорб-

ционных установках, продолжительность их службы и условия снижения адсорбционной способности. В [11] исследованы адсорбционные способности активированных углей и показано, что активированный уголь в виде волокон имеет значительно лучшие поглощающие свойства, чем другие угли. В [12] приведены параметры уравнения Дубинина — Астахова для угля MaxSorb III, отличающегося наилучшими среди известных углей сорбционными свойствами относительно метанола. Вместе с тем влияние адсорбционных свойств различных рабочих пар веществ на показатели установок исследовано недостаточно.

Цель данной статьи — исследование влияния свойств сорбента на показатели СХАТ. Рассматривается солнечная адсорбционная холодильная установка, использующая рабочую пару активированный уголь — метанол. Такая рабочая пара широко применяется благодаря ее доступности, невысокой стоимости компонентов, хорошей сорбционной способности, соответствию требуемому уровню рабочих температур.

Схема СХАТ (рис. 1) включает в себя солнечный адсорбер, конденсатор и испаритель, помещенный в теплоизолированную холодильную камеру. Работа СХАТ является периодической. Под действием солнечной радиации уголь нагревается, содержащийся в нем метанол десорбируется и поступает в газообразном состоянии в конденсатор. Здесь он переходит в жидкое состояние, отдавая теплоту окружающей среде, и под действием силы тяжести стекает в испаритель. В вечер-

* Исследования проведены при поддержке FONDOCYT INNOVACION 2012-0013-2E1-28.

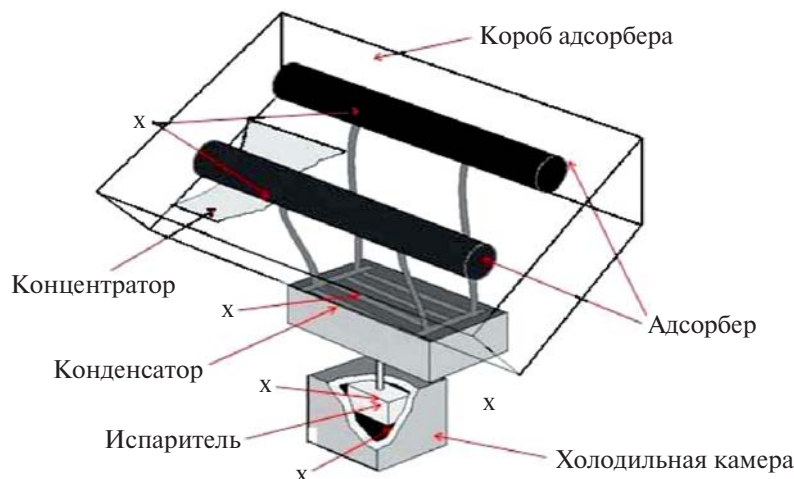


Рис. 1. Схема СХАТ

нее и ночное время температура солнечного коллектора, а следовательно, и адсорбента снижается, и начинается процесс адсорбции. Процесс генерации холода происходит за счет испарения метанола в холодильной камере. При этом максимальная холодопроизводительность установки определяется количеством метанола, десорбированного из угля. Ввиду того что процесс генерации холода происходит только в ночное время, необходимо получить как можно большее количество льда во время процесса адсорбции для поддержания низкой температуры в холодильной камере в дневное время.

Адсорбционная способность сорбента является одним из основных параметров, влияющих на работу установки. Следует отметить, что производители активированного угля не могут предоставить потребителям данные, необходимые для расчета процессов сорбции, так как адсорбционная способность сорбента определяется для каждого сорбата отдельно. Поэтому важно проведение экспериментальных исследований адсорбционных свойств активированного угля относительно метанола.

На лабораторной установке фирмы "BEISorp-Max" (Япония), позволяющей измерять площадь поверхности и объем пор, авторами статьи были проведены экспериментальные исследования характеристик применяемых в СХАТ углей. Установлено, что равновесная концентрация метанола у всех испытанных (семь образцов) марок активированного угля подчиняется уравнению Дубинина – Астахова [13] на большей части диапазона исследуемых относительных давлений:

$$X_{eq} = X_0 \exp \{ - \beta [T \ln (P_{sat} / P)^n] \},$$

где X_{eq} — количество адсорбированного углем метанола при достижении равновесия между адсорбатом и адсорбентом, кг/кг; X_0 — максимальное количество метанола, которое может адсорбировать активированный уголь конкретного типа, кг/кг; P — давление в системе, Па; T — температура активированного угля, К; P_{sat} — давление насыщения метанола, соответствующее температуре активированного угля, Па; β , n — параметры, определяющие взаимодействие активированного угля конкретного типа и метанола.

Все полученные изотермы (пять изотерм для каждого исследуемого угля в диапазоне температур от 20 до 60 °С) представляют собой изотерму I типа согласно классификации, введенной Брунауэром, Демингом, Теллером (так называемая классификация БДДТ) [14]. В диапазоне давлений, приближающихся к давлению насыщения метанола при температуре активированного угля, кривые изотерм довольно резко поднимаются вверх, что свидетельствует о процессе капиллярной конденсации [15]. Эта часть изотерм не описывается уравнением Дубинина – Астахова. Тем не менее в исследуемой установке СХАТ рабочие давления намного ниже давления насыщения метанола при температуре угля, поэтому равновесная модель Дубинина – Астахова может быть применена ко всем исследованным углям.

Путем аппроксимации экспериментальных изотерм были определены параметры уравнения Дубинина – Астахова для каждой марки угля (табл. 1) при изотерме сорбции, соответствующей 20 °С. С использованием указанных параметров получено хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными изотермами для всего диапазона температур. Результаты экспериментальных измерений

параметров исследованных активированных углей могут быть использованы при моделировании процессов в СХАТ, а также в проектных расчетах.

Модель Дубинина – Астахова описывает равновесные состояния активированного угля и позволяет рассчитать количество адсорбата, поглощенного углем при определенных температурах последнего и давлении в системе. Авторы данной статьи использовали уравнение Дубинина – Астахова для расчета равновесных состояний при следующих дневных и ночных температурах коллектора $T_{\text{кол}}$, конденсатора $T_{\text{конд}}$ и испарителя $T_{\text{исп}}$: день — $T_{\text{кол}} = 90^\circ\text{C}$, $T_{\text{конд}} = 30^\circ\text{C}$; ночь — $T_{\text{кол}} = 20^\circ\text{C}$, $T_{\text{исп}} = 0^\circ\text{C}$.

Применяя последовательно уравнение Дубинина – Астахова для исследованных нами углей, а также для некоторых углей, описанных в [12], получили X_{eq} при заданных условиях. Эта величина представляет собой отношение масс адсорбированного вещества и адсорбента. В табл. 2 представлены равновесные количества адсорбированного метанола, полученные на основе уравнения Дубинина – Астахова для различных марок активированных углей.

После завершения процесса десорбции, происходящего при дневных условиях, в порах активированного угля наблюдается минимальное количество метанола (X_{min}), а после завершения процесса адсорбции (в ночных условиях) количество поглощенного углем метанола становится максимальным (X_{max}). Разница между максимальным и минимальным значениями ΔX представляет собой количество метанола, циркулирующего в установке. Максимально возможное значение ΔX определяет максимальную удельную (на 1 кг угля) холодопроизводительность установки, поскольку последняя рассчитывается как произведение ΔX на теплоту парообразования метанола.

Таблица 1

Марка угля	Параметры уравнения Дубинина – Астахова		
	X_0	β	n
Doshion	0,214	$3,81 \cdot 10^{-8}$	2,482
Jacobi	0,151	$6,46 \cdot 10^{-9}$	2,68
Aguasorb	0,259	$1,92 \cdot 10^{-5}$	1,6356
CarbR	0,213	$4,4478 \cdot 10^{-8}$	2,43
CharM	0,1083	0,00161	0,921
Clarimex	0,1865	$2,059 \cdot 10^{-7}$	2,180
Inquimet	0,1973	$1,36 \cdot 10^{-5}$	1,666

Данные табл. 2 показывают, что максимальное количество поглощенного метанола наблюдается у угля марки MaxSorb III — 0,7128 кг/кг, минимальное — у угля марки Cholita — 0,0981 кг/кг. Отсюда следует, что максимальная холодопроизводительность установки, в которой используются различные угли, может отличаться более чем в 7 раз. Например, если использовать уголь AguaSorb в СХАТ, работающей при указанных дневных и ночных температурах, то максимально возможная холодопроизводительность составила бы 142 кДж на каждый килограмм угля, помещенного в цилиндрический коллектор. А при использовании угля MaxSorb III она достигла бы примерно 800 кДж/кг.

Следует отметить, что равновесного состояния в процессе работы СХАТ может и не быть, поскольку процессы адсорбции и десорбции могут быть более длительными, чем время подвода теплоты в течение солнечного дня. В связи с этим возникает необходимость прогнозирования количества поглощенного углем метанола в неравновесных состояниях.

Авторами данной статьи была построена и опубликована [16] математическая модель переходных процессов, происходящих в ад-

Таблица 2

Марка угля	X_0	β	n	X_{min}	X_{max}	ΔX
CNR 115	0,936	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,4	0,1131	0,5925	0,4795
MaxSorb III	0,992	$4,022 \cdot 10^{-6}$	2	0,0507	0,7705	0,7128
AC35	0,344	$5 \cdot 10^{-7}$	2,15	0,1144	0,2984	0,1840
AguaSorb	0,259	$1,92 \cdot 10^{-5}$	1,64	0,0690	0,1962	0,1273
Cholita	0,200	$1,01 \cdot 10^{-5}$	1,72	0,0603	0,1585	0,0981
Doshion	0,214	$3,81 \cdot 10^{-8}$	2,48	0,0963	0,1968	0,1005
Jacobi	0,151	$6,46 \cdot 10^{-9}$	2,68	0,0897	0,1450	0,0553

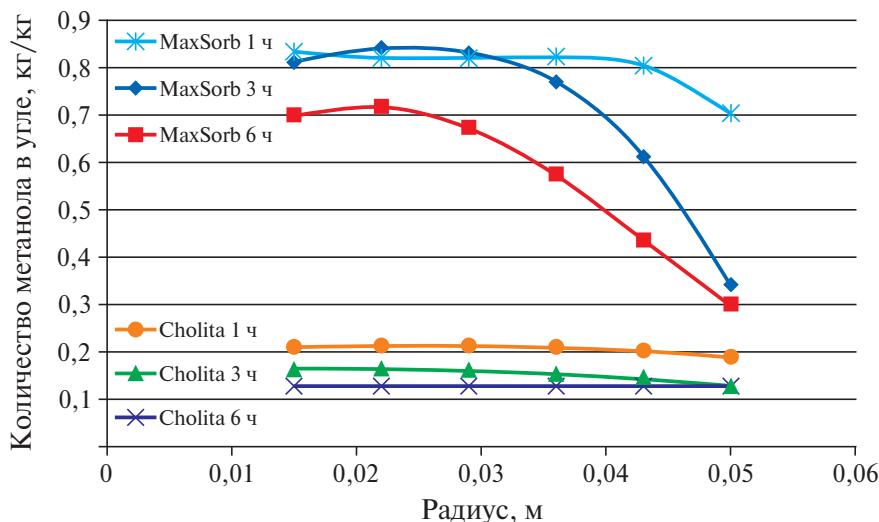


Рис. 2. Распределение концентрации метанола в цилиндрическом слое угля в разные моменты времени (1, 3 и 6 ч)

сорбере холодильной установки периодического действия. Математическая модель представляет собой систему уравнений сохранения массы, энергии, количества движения, в которой основными искомыми являются температура, давление и концентрация метанола в слое активированного угля. В расчетах учитывались реальные пропорции коллектора установки и граничные условия на основе проведенных авторами экспериментов [17]. С помощью разработанной модели создана программа в среде MatLab. С целью определения реального количества десорбированного метанола и холодопроизводительности установки для углей различных типов проведены численные эксперименты, в результате которых рассчитаны искомые переменные в цилиндрическом слое угля.

На рис. 2 показано распределение концентрации метанола X в цилиндрическом слое угля в разные моменты времени в течение солнечного дня для углей MaxSorb III и Cholita. По значениям концентрации метанола X в слое угля с учетом его начального распределения можно рассчитать количество десорбированного (или адсорбированного) метанола для любого момента времени после начала численного эксперимента. Следует отметить, что при расчете количества десорбированного метанола учитывают размеры цилиндрического коллектора и массу помещенного в него угля. Результат выражается в килограммах метанола на линейный метр коллектора.

Результаты таких расчетов, выполненных для различных углей, представлены на рис. 3. Отрицательные значения массы метанола означают, что в самом начале нагрева активированного угля вместо процесса десорбции

происходил процесс адсорбции небольшого количества метанола углем. Возникновение адсорбции на начальных участках графика вызвано заданием начальных значений температуры и давления. В расчетах эти данные принимали на основе реального эксперимента, и они не обязательно соответствовали равновесным состояниям между углем и метанолом.

Наибольшие количества десорбированного метанола наблюдаются для углей MaxSorb III и CNR 115, средние значения — для углей AguaSorb и Cholita, а наименьшие — для углей Jacobi и Doshion. Это согласуется с результатами расчетов равновесных состояний, представленных в табл. 2. Однако из рис. 2 видно, что конечная концентрация метанола в слое угля MaxSorb III далека от равновесной, которая для данного угля составляет 0,0507 кг/кг (см. табл. 2.) Это объясняет поведение кривой для такого угля (продолжающийся рост количества десорбированного метанола после 8 ч процесса нагрева и десорбции), в то время как для углей Jacobi и Doshion этот рост прекращается уже через 5–6 ч после начала численного моделирования.

Чтобы сравнить количества десорбированного метанола, полученные для рассматриваемых углей по равновесной модели Дубинина–Астахова и динамической модели, разработанной авторами, сначала нужно привести результаты к одинаковым единицам измерения, для чего значение ΔX из табл. 2 следует умножить на массу активированного угля, помещенного в цилиндрический коллектор длиной 1 м. Это значение для коллектора выбранной геометрии составляет 8 кг. Выполнив данную операцию и сравнив количества десорбированного метанола, рас-

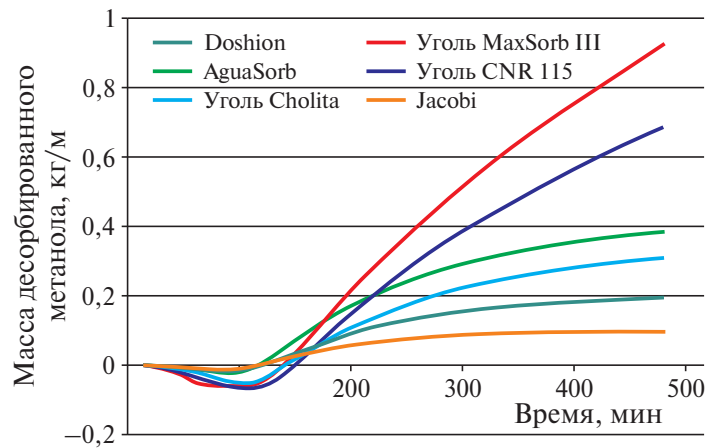


Рис. 3. Изменение количества десорбированного метанола для различных углей в течение солнечного дня

читанные разными методами, получим: для угля MaxSorb III количество выделившегося метанола на 1 м длины коллектора в реальном (неравновесном процессе) примерно в 6 раз меньше, чем его максимальное значение, рассчитанное для равновесного процесса, а для углей AguaSorb и Cholita — меньше приблизительно в 2 раза. Для углей с худшими характеристиками (Doshion и Jacobi) в конце процесса практически достигается равновесное значение.

Выводы

1. Экспериментальные исследования показали, что равновесная концентрация метанола во всех испытанных (семь образцов) марках активированного угля подчиняется уравнению Дубинина — Астахова на большей части диапазона относительных давлений.

2. Максимальная холодопроизводительность установок, в которых используются угли различных типов, может отличаться в несколько раз.

3. Для угля различных марок за период солнечного дня равновесное содержание метанола в большинстве случаев не достигается. Оно может быть достигнуто, как правило, для углей с малой адсорбционной способностью.

Список литературы

1. Anyanwu E. E. Review of solid adsorption solar refrigerator I: An overview of the refrigeration cycle. — *Energy Conversion Management*, 2003, no 44.
2. Anyanwu E. E. Review of solid adsorption solar refrigerator II: An overview of the principles and theory. — *Energy Conversion Management*, 2004, no 45.
3. Boubakri A., Guilleminot J. J., Meunier F. Adsorptive solar powered icemaker: Experiments and model. — *Solar Energy*, 2000, vol. 69, no 3.
4. Critoph R. E. Activated carbon adsorption cycles for refrigeration and heat pumping. — *Carbon*, 1989, no 27(1).

5. Meunier F., Douss N. Performance of adsorption heat pumps: Active Carbon — Methanol and Zeolite. — *Water paire, Research Report*, no. 3412, LIMSI-CNRS, Orsay — France, 1992.
6. Попель О. С., Фрид С. Е., Аристов Ю. И. Энергетические показатели солнечного адсорбционного холодильника: оптимальная температура регенерации. — *ISJAEЕ*, 2007, no 10 (54).
7. Luo L., Tondeur D. Transiente Thermal Study of an Adsorption Refrigeratins Machine. — *Adsorption*, 2000, no 6.
8. Experimental Evaluation of a Multi-Tubular Adsorber Operating with Activated Carbon-Mathanol / A. P. F. Leite, M. B. Grillo, R. R. Andrade and other. — *Adsorption*, 2005, no 11.
9. Experimental thermodynamic cycles and performance analysis of a solar-powered icemaker in hot humid climate / A. P. F. Leite, M. B. Grillo, R. R. Andrade and other. — *Renewable Energy*, 2007, no 32.
10. A review on adsorption refrigeration technology and adsorption deterioration in the physical adsorption systems / D. C. Wang, Y. H. Li, D. Li and other. — *Renewable and Sustainable Energy Review*, 2010, no 14.
11. Study on a new adsorption refrigerationpair, active carbon fiber-methanol / R. Z. Wang, J. P. Jia, Y. Teng and other. — *ASME Journal of Solar Energy Engineering*, 1997, no 119.
12. Study of adsorption of methanol onto carbon based adsorbents / I. I. El-Sharkawy, M. Hassan, B. B. Saha and other. — *Int. J. of Refrigeration*, 2009, no 32.
13. Dubinin M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces, *Chemical Reviews*, 1959.
14. Brunauer S., Emmet P. H., Teller E. Adsorption od gases in multimolecular layers. *Chem soc*, 60: 1938.
15. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1984.
16. Математическая модель солнечного холодильника адсорбционного типа / И. Ф. Самсон, П. Эчарри, М. Василева и др. — В кн.: Энергосбережение. Теория и практика. Шестая Междунар. школа-семинар молодых ученых и специалистов. Москва, 2012.
17. Prototipos de refrigeradores solares por adsorción / S. Vera, A. Sartarelli, R. Echarri and other. — *Avances en Energías Renovables y Ambiente*, 2011, no 10.