

УДК 621.576

М. Ю. ЛЯХ

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПОРАХ СОРБЕНТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ АДсорбЦИОННОГО ХОЛОДИЛЬНИКА

Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 15.12.2013)

Введение. Исследованию сорбционных преобразователей тепловой энергии с целью повышения характеристик их эффективности посвящено много научных публикаций. В них предлагается ряд схем, которые представляют собой стандартный рабочий цикл адсорбционного теплопреобразователя, включающий дополнительные стадии. Использование такого процесса, как рекуперация массы, приводит к росту коэффициента преобразования [1, 2]. Увеличение количества адсорберов в основном приводит к непрерывности процессов охлаждения и нагревания и, следовательно, к увеличению получаемой тепловой мощности [3]. К аналогичным результатам приводит использование эффекта тепловой волны [4]. Увеличить эффективность работы адсорбционных и термохимических преобразователей тепловой энергии можно также путем использования новых модифицированных композитных сорбентов [5, 6].

Однако некоторые возможности совершенствования рассматриваемых устройств в настоящее время все еще остаются не исследованными. В частности, представляет интерес идея осуществления фазового перехода непосредственно внутри адсорбционного блока, высказанная авторами экспериментальной работы [7]. Процесс конденсации/испарения позволяет использовать теплоту фазового перехода для создания дополнительного скачка температуры в адсорбере, что приводит к значительному увеличению или снижению температуры теплоносителя на выходе из него. В определенном смысле рассматриваемая идея соответствует совмещению адсорбера, конденсатора и испарителя в одном модуле в отличие от традиционных схем адсорбционных теплопреобразователей с разделенными блоками указанных типов. Наряду с увеличением температурного эффекта теплопреобразования предлагаемый способ должен позволить повысить удельную мощность теплопреобразователя, а также уменьшить его материалоемкость и размеры.

Цель данной статьи – исследование влияния конденсации/испарения газа в порах низкотемпературного адсорбера на эффективность работы адсорбционного преобразователя тепловой энергии.

Постановка задачи. Рассматривается влияние конденсации/испарения сорбата в порах сорбента низкотемпературного адсорбера на эффективность работы адсорбционного холодильника, схема которого изображена на рис. 1. Основными элементами холодильника являются низкотемпературный и высокотемпературный адсорберы, соединенные газовой трубкой, на которой расположен дроссель, позволяющий регулировать поток сорбата между реакторами. К адсорберам может подаваться теплоноситель от двух тепловых резервуаров с высокой T_H и низкой (порядка комнатной) T_L температурами. К высокотемпературному адсорберу подключены оба тепловых резервуара, к низкотемпературному – один резервуар с температурой T_L . С учетом конденсации сорбата в низкотемпературном адсорбере емкости реакторов должны быть согласованы. Предполагается, что оба адсорбера идентичны по конструкции и имеют форму цилиндров одинакового диаметра. Поэтому согласование емкостей адсорберов осуществляется за счет изменения длины высокотемпературного адсорбера в зависимости от количества конденсата в низкотемпературном адсорбере, а для анализа результатов используется отношение длин высокотемпературного

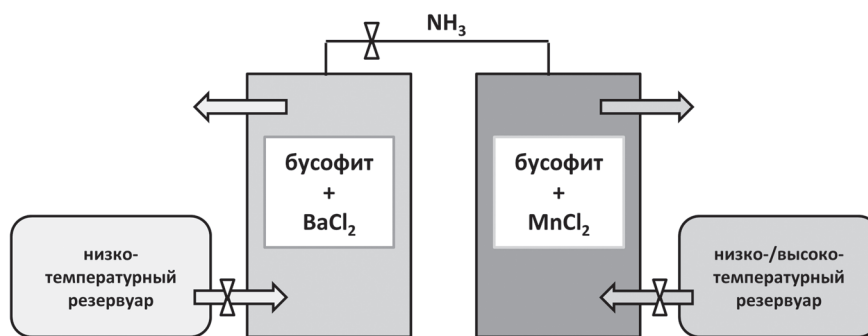


Рис. 1. Схема исследуемого адсорбционного холодильника

и низкотемпературного реакторов. Схема единичного адсорбера изображена на рис. 2. Подача жидкого теплоносителя происходит по центральному каналу реактора. В качестве теплоносителя рассматривается жидкость, имеющая удельную теплоемкость воды, но обладающая более низкой температурой замерзания (например, вода с добавлением соли или спирта). Сорбат подается с внешней стороны адсорбера. Предполагается, что оба адсорбера заполнены композитным сорбентом, состоящим из угольного волокна (бусофита), который обеспечивает физическую адсорбцию, в его порах может происходить конденсация сорбата и соли, на которой происходит химическая адсорбция. В качестве высокотемпературной соли используется MnCl_2 , а в качестве низкотемпературной соли – BaCl_2 . Рабочим телом (сорбатом) является аммиак.

Задача о динамике распределений температуры и концентрации сорбата в каждом реакторе (адсорбере) решается в одномерной постановке в предположении, что искомые величины зависят только от радиальной координаты. Такая упрощенная постановка задачи предполагает, что рассматривается движение газа только в радиальном направлении и пренебрегается торцевыми эффектами.

При формулировке математической модели теплопреобразователя использовались следующие допущения:

- диффузионное сопротивление адсорбента незначительное;
- значения температур твердой, жидкой и газовой фаз в каждой точке равны из-за высокой величины коэффициента объемного межфазного теплообмена;
- свободный газ в адсорберах идеальный;
- тепловая энергия, идущая на сжатие или расширение газа, не учитывается;
- гравитационными силами пренебрегается, так как капиллярное давление, возникающее в самых крупных макропорах, значительно выше гидростатического давления в адсорбере (при $r_p = 100$ мкм $P_\sigma \sim \sigma/r_p \approx 500$ Па, а $P_g = \rho gh \approx 100$ Па);

фильтрационные ограничения не учитываются, поскольку в мезопорах фильтрация не возникает за счет того, что капиллярное давление в них как минимум на порядок выше давления, создаваемого в реакторе. В макропорах фильтрация незначительная, так как при их частичном заполнении также не возникает существенных перепадов давления по адсорбционному слою. Таким образом, распределение давления в адсорбере считается однородным.

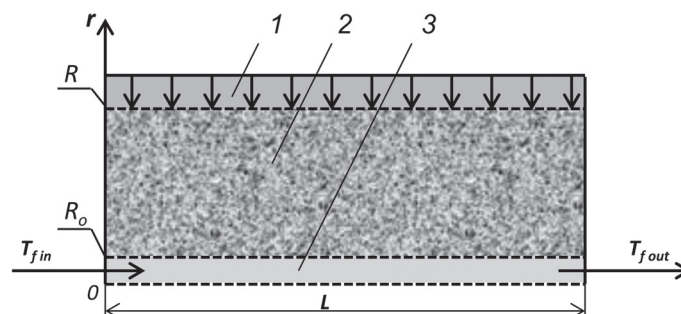


Рис. 2. Схема единичного адсорбера: 1 – зона подачи сорбата, 2 – сорбент, 3 – теплоноситель

Математическая модель. В соответствии со сделанными допущениями создана математическая модель адсорбционного холодильника, позволяющая учесть конденсацию сорбата. Ранее разработанные компоненты модели, отвечающие за адсорбционные, тепловые и массообменные процессы, описаны в [8, 9], однако для общности изложения приведем описание модели в полном виде.

Как отмечалось выше, адсорбент представляет собой композитный материал, компоненты которого проявляют химическую и физическую адсорбцию.

Для расчета химической адсорбции используются следующие кинетические уравнения [10]:

для реакции разложения

$$\frac{dx}{dt} = Ax^C \left(1 - \frac{P_{eq}}{P} \right), \quad (1)$$

для реакции синтеза

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^C \left(1 - \frac{P_{eq}}{P} \right).$$

Величина и скорость данного вида адсорбции находятся таким образом:

$$a_{ch} = a_m x, \quad W_{ch} = a_m \frac{dx}{dt}. \quad (2)$$

Давление, соответствующее равновесному состоянию для каждого из сорбентов, вычисляется так:

$$R_g \ln P_{eq} = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S. \quad (3)$$

Для определения равновесной величины адсорбции при физической адсорбции используется уравнение Дубинина–Радускевича [11]

$$a_{eq} = \frac{W_0}{b} \exp \left(-B \frac{T^2}{\beta^2} \left[\ln \left(\left(\frac{T}{T_{cr}} \right)^2 \frac{P_{cr}}{P_g} \right)^2 \right] \right), \quad (4)$$

а для нахождения скорости физической адсорбции – уравнение кинетики следующего вида [12]:

$$\frac{da_{ph}}{dt} = W_{ph} = K_{s0} \exp(-E/R_g T) (a_{eq} - a_{ph}). \quad (5)$$

При рассмотрении совместного протекания двух типов адсорбции в сорбенте общее количество адсорбированного вещества на единицу используемого композитного сорбента вычисляется аддитивным образом:

$$a = a_{ph} f_{ph} + a_{ch} f_{ch}, \quad (6)$$

где f – массовое содержание химического или физического сорбента в композитном сорбенте. Аналогично определяется общая скорость адсорбции.

Как уже отмечалось, в процессе адсорбции в порах адсорбента при определенных условиях может возникать конденсация сорбата. В микропорах ($d_{eff} < 2$ нм) конденсация не происходит, так как адсорбция в них не сопровождается образованием адсорбционных слоев, а реализуется объемное заполнение адсорбционного пространства газом. В мезопорах ($2 \text{ нм} < d_{eff} < 50 \text{ нм}$) сначала происходит моно- и полимолекулярная адсорбция на поверхности, а затем объемное заполнение по механизму капиллярной конденсации. В макропорах ($d_{eff} > 50 \text{ нм}$) капиллярная конденсация не реализуется, поскольку их размер слишком велик и величина соответствующего капиллярного давления мала. Газ конденсируется в макропорах только при достижении значений термодинамических параметров, соответствующих области конденсированного состояния. Таким образом, капиллярная конденсация может протекать только в мезопорах. Это явление

возникает при условии смачиваемости стенок пор адсорбированной фазой, когда давление насыщенных паров сорбата над искривленной поверхностью раздела фаз в поре меньше давления газа и температура ниже критической [13]. Следовательно, капиллярная конденсация в мезопорах происходит еще до того момента, как термодинамические параметры окажутся в области конденсированного состояния.

По мере возрастания давления сорбируемого газа процесс конденсации в пористом теле протекает непрерывно, заполняя жидкой фазой сначала малые (мезо-), а затем более крупные (макро-) поры. В мезопорах происходит капиллярная конденсация сорбата, в макропорах – обычный фазовый переход. В настоящей статье используется упрощающее предположение о бинарном распределении пор в сорбенте: имеются мезопоры с некоторым средним диаметром $\langle d_{me} \rangle$ и объемной долей ε_{me} , а также макропоры с объемной долей ε_{ma} . Таким образом, доля жидкой фазы в мезо- и макропорах рассчитывается по отдельности, а общее содержание жидкости в сорбенте определяется как сумма указанных величин. В приводимых ниже результатах расчетов выбраны следующие структурные характеристики сорбента, соответствующие бусофиту: $\langle d_{me} \rangle = 10$ нм; $\varepsilon_{me} = 0,065$; величина ε_{ma} принята равной 0,35.

Интенсивность капиллярной конденсации/испарения описывается уравнением Герца–Кнудсена [14]:

$$J_{lg}^{me} \approx \frac{(P_e(T) - P_g)}{\sqrt{2\pi \frac{R_g T}{M}}} S_{gl}, \quad (7)$$

где давление насыщенных паров над вогнутой поверхностью конденсата определяется из уравнения Кельвина:

$$P_e = P_{sat}(T) \exp\left(-\frac{P_\sigma V_l}{R_g T}\right). \quad (8)$$

Здесь $P_\sigma = 2\sigma/r_p$.

Конденсация в макропорах начинается тогда, когда давление в реакторе будет больше давления насыщенных паров над плоской поверхностью жидкости. Интенсивность данного процесса определяется из следующего выражения:

$$J_{lg}^{ma} \approx \frac{(P_{sat}(T) - P_g)}{\sqrt{2\pi \frac{R_g T}{M}}} S_{gl}. \quad (9)$$

С учетом сделанных допущений уравнения сохранения массы для жидкой и газообразной фазы имеют вид

$$\varepsilon_{me} \frac{\partial \theta_l^{me} \rho_l}{\partial t} + \varepsilon_{ma} \frac{\partial \theta_l^{ma} \rho_l}{\partial t} = -J_{lg}^{me} - J_{lg}^{ma}, \quad (10)$$

$$\left(\varepsilon_{me} \frac{\partial \theta_g^{me} \rho_g}{\partial t} + \varepsilon_{ma} \frac{\partial \theta_g^{ma} \rho_g}{\partial t} + (1 - \varepsilon_s - \varepsilon_{ma} - \varepsilon_{me}) \frac{\partial \rho_g}{\partial t} \right) + \nabla(\rho_g \vec{v}_g) = J_{lg}^{me} + J_{lg}^{ma} - \varepsilon_s \rho_s W_{ads}. \quad (11)$$

В процессе работы преобразователя значения давления в реакторах изменяются и определяются с учетом выполнения интегрального баланса массы:

$$\frac{dm}{dt} = w - K_{dr}(P - P^*), \quad (12)$$

где m – масса аммиака в неадсорбированном состоянии (в газовой фазе и в конденсате); $m = \int_V (\varepsilon_{me} + \varepsilon_{ma}) \rho_g dV$ для высокотемпературного реактора, $m = \int_V \left(\varepsilon_{me} (\rho_g \theta_g^{me} + \rho_l \theta_l^{me}) + \varepsilon_{ma} (\rho_g \theta_g^{ma} + \rho_l \theta_l^{ma}) \right) dV$ для низкотемпературного реактора; $w = \int_V \rho_s W_{ads} dV$.

Температура в адсорбере определяется из уравнения баланса тепловой энергии:

$$\left[\left(\varepsilon_{me} \theta_g^{me} + \varepsilon_{ma} \theta_g^{ma} + 1 - \varepsilon_s - \varepsilon_{me} - \varepsilon_{ma} \right) \rho_g c_{pg} + \left(\varepsilon_{ma} \theta_l^{ma} + \varepsilon_{me} \theta_l^{me} \right) \rho_l c_{pl} + \varepsilon_s \rho_s c_{ps} + \varepsilon_s \rho_s a c_{pa} \right] \frac{\partial T}{\partial t} +$$

$$+ v_g \rho_g c_{pg} \nabla T = \nabla \left(\lambda_{eff} \nabla T \right) - \left(J_{lg}^{ma} + J_{lg}^{me} \right) Q_{lg} + \varepsilon_s \rho_s Q_s W_{ads}. \quad (13)$$

Начальные и граничные условия. Предполагалось, что в начальный момент времени давление во всех реакторах одинаково и равно атмосферному давлению при нормальных условиях:

$P_L|_{t=0} = P_H|_{t=0} = P_0$, температура во всех реакторах одинакова и равна 30 °C: $T_L|_{t=0} = T_H|_{t=0} = T_{env}$.
На внешней и внутренней границе адсорберов заданы следующие граничные условия:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0, \quad (14)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_0} = \alpha (T - T_{fin}). \quad (15)$$

Условия теплообмена для теплоносителя и стенки реактора задаются следующим образом:

$$G_f C_{pf} (T_{fout} - T_{fin}) = \alpha S (T_w - T_{fin}),$$

отсюда получаем выражение для определения температуры теплоносителя на выходе из реактора

$$T_{fout} = T_{fin} + \frac{\alpha S}{G_f C_{pf}} (T_w - T_{fin}). \quad (16)$$

В последующих расчетах коэффициент теплообмена между теплоносителем и адсорбером выбирается максимально возможным, чтобы температура теплоносителя на выходе была равна температуре внутренней стенки адсорбера.

Расчет характеристик эффективности. Главными показателями, используемыми для определения эффективности теплопреобразования, являются коэффициент преобразования (COP) и удельная холодильная мощность (SCP). В данной работе эти характеристики определяются таким образом [10]:

$$COP = \frac{\left[\int \alpha^L S^L (T_{fin}^L - T_{fout}^L) dt \right]_{P_L}}{\left[\int \alpha^H S^H (T_{fin}^H - T_{fout}^H) dt \right]_{P_H}}, \quad (17)$$

$$SCP = \frac{\left[\int \alpha^L S^L (T_{fin}^L - T_{fout}^L) dt \right]_{P_L}}{\Delta t_{cyc} m_{ad}^L}. \quad (18)$$

Отметим, что удельная холодопроизводительность теплопреобразователя рассчитывается по времени полного цикла, включающего в себя обе стадии – высокого и низкого давления. Такой способ определения SCP дает более низкие значения по сравнению с данными расчета по времени стадии низкого давления. Это необходимо иметь в виду при сопоставлении полученных результатов с данными работ некоторых авторов, использующих альтернативный метод расчета.

При определении эффективности преобразования тепловой энергии немаловажной является оценка температуры теплоносителя на выходе из низкотемпературного реактора. В настоящей статье расчет этой характеристики производится по разности температур низкотемпературного теплоносителя на входе и выходе из низкотемпературного реактора, усредненной по времени периода охлаждения (стадия низкого давления). Введенный параметр для простоты назван средней температурой охлаждения и определяется по следующей формуле:

$$\langle \Delta T \rangle = \frac{\left[\int (T_{fin}^L - T_{fout}^L) dt \right]_{P_L}}{\Delta t_{P_L}}. \quad (19)$$

Указанные характеристики эффективности определяются, главным образом, начальными и конечными температурами теплоносителей.

Верификация модели. Тестирование рассмотренной выше модели проведено путем сравнения с экспериментальными данными, представленными в [7]. Схема экспериментального адсорбционного холодильника отличается от схемы рис. 1 лишь тем, что вместо одного длинного высокотемпературного адсорбера в эксперименте использовались два адсорбера, идентичных по размерам низкотемпературному реактору.

На рис. 3 даны результаты сравнения динамики средних температур адсорберов и разности температур теплоносителя на входе и выходе из низкотемпературного реактора, полученных экспериментально [7] и численно по представленной модели. Их анализ свидетельствует о незначительных расхождениях между экспериментальными и расчетными данными, при этом в обоих случаях получено одинаковое значение минимальной температуры на поверхности низкотемпературного реактора (-14°C). Необходимо отметить, что эксперименты с адсорбционным холодильником в [7] проводились в области параметров, для которых капиллярная конденсация реализована в незначительной степени. Для рассмотренного случая расчетная доля конденсата в мезопорах составляет 6%, а в макропорах – всего 0,5%. По этой причине верификация модели для режимов с большим заполнением пор конденсатом остается задачей последующих экспериментальных исследований.

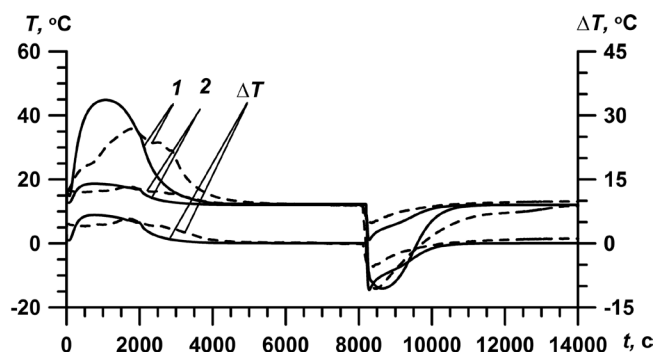


Рис. 3. Сравнение численных результатов с экспериментальными данными [7]: 1 – температура на поверхности низкотемпературного реактора, 2 – температура внутри жидкостной линии охлаждения низкотемпературного сорбера, ΔT – разность температур теплоносителя на входе и выходе из реактора; сплошная линия – численные результаты; штриховая линия – экспериментальные данные

Для рассмотренного случая также рассчитана удельная мощность охлаждения. В эксперименте эта величина за цикл работы установки составила 27 Вт/кг, численное моделирование дает достаточно близкий результат – 36,8 Вт/кг. Более существенные различия экспериментальных и расчетных данных выявлены для удельной холодопроизводительности теплопреобразователя за промежуток времени, соответствующий производству 0,8 части от максимального количества холода: 107 и 180 Вт/кг. Это различие в скоростях начального этапа охлаждения может быть связано как с неточностью описания кинетики адсорбции и фазового перехода, так и с неоднородностью реальных процессов в теплопреобразователе.

Результаты моделирования. Рабочий цикл рассматриваемого двухадсорберного холодильника состоит из двух основных стадий (высокого и низкого давления). На рис. 4 схематично приведен принцип работы данного устройства. На первой стадии (стадия высокого давления) к высокотемпературному реактору подводится высокотемпературный теплоноситель, а низкотемпературный адсорбер охлаждается от низкотемпературного резервуара, в результате рабочий газ (сорбат) десорбируется в высокотемпературном реакторе, первоначально полностью насыщенном сорбатом, и поступает в соседний реактор, где адсорбируется. На второй стадии в реакторе с высокотемпературным сорбентом осуществляется процесс адсорбции, а в низкотемпературном блоке – процесс десорбции. К обоим адсорберам подводится низкотемпературный теплоноситель. На этом этапе происходит получение необходимого холодильного эффекта в результате снижения температуры в низкотемпературном реакторе за счет процесса десорбции.

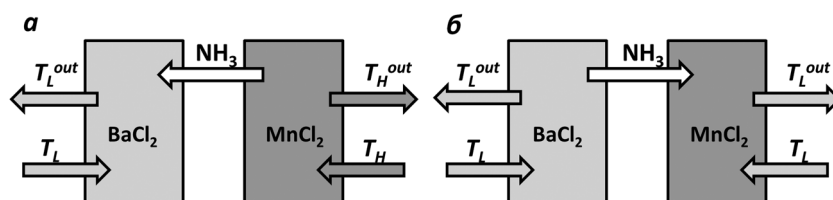


Рис. 4. Схема работы адсорбционного холодильника: *а* – стадия высокого давления, *б* – стадия низкого давления

В основе использованной модели конденсации и испарения сорбата в низкотемпературном блоке лежит предположение о независимости фазовых переходов и адсорбции/десорбции сорбата. Оно основано главным образом на разделении этих процессов в различных классах пор, что справедливо для определенных типов сорбентов. Для таких микропористых сорбентов, как бусофит, основное количество адсорбируемого газа (более 80%) сосредоточено в микропорах, в то время как фазовые переходы осуществляются в мезо- и макропорах. Область адекватности модели в рассматриваемом отношении ограничивается также условием отсутствия блокировки транспорта газа к микропорам или от них в результате конденсации сорбата. Это условие обеспечивается тем обстоятельством, что, как показывает моделирование, на стадии высокого давления конденсация начинается после практически полного завершения адсорбции в порах, и, наоборот, на стадии низкого давления десорбция наступает после окончания испарения сорбата. Кроме того, на стадии низкого давления отсутствует блокировка транспорта газа, испаряющегося в мезопорах, так как всегда остается свободное пространство макропор для фильтрации газа.

Рассмотрим вначале способы управления фазовым переходом в адсорбере. Наступление конденсации сорбата в низкотемпературном адсорбере определяется следующими факторами (при фиксированных параметрах сорбентов): температуры низкотемпературного (T_L) и высокотемпературного (T_H) тепловых резервуаров (при их определенном подборе можно создать условия, при которых конденсация в низкотемпературном адсорбере возникать не будет, либо будет осуществляться только в мезопорах, либо совместно в мезо- и в макропорах); соотношение адсорбционных и конденсационных емкостей реакторов по количеству сорбата (в нашем случае – соотношение длин реакторов); размеры мезо- и макропор и их объемные доли; алгоритм переключения между стадиями высокого и низкого давления (условия переключения резервуаров, от которых подается теплоноситель в высокотемпературный адсорбер).

Приведенные ниже результаты расчетов в основном соответствуют температуре высокотемпературного теплового резервуара $T_H = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая обеспечивает полное заполнение конденсатом мезо- и макропор низкотемпературного адсорбера (при соотношении длин адсорберов $L_H/L_L = 4$). Как показано ниже, при $T_H = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ это условие не может быть выполнено.

Важным для достижения высокой эффективности теплопреобразования является выбор условий переключения стадий в рабочем цикле. В настоящей статье используются условия, при которых переход от одной стадии к другой происходит в зависимости от значения разности температур теплоносителя на входе и выходе из того или иного реактора. При переходе от стадии высокого давления к стадии низкого давления учитываются температуры высокотемпературного теплоносителя, а при завершении рабочего цикла (переход от стадии низкого давления к стадии высокого давления) – значения температур низкотемпературного теплоносителя на входе и выходе из низкотемпературного адсорбера. Такой выбор сделан с целью уменьшения продолжительности цикла, так как в конце любой стадии, когда температуры в реакторах почти выравниваются с температурами подводимых к ним теплоносителей, происходит замедление всех процессов в адсорберах, что приводит к снижению удельной мощности охлаждения и средней температуры охлаждения.

Разности температур выбираются на основе сравнения характеристик эффективности, полученных для различных случаев, соответствующих разным значениям температур тепловых резервуаров и длин реакторов. С увеличением разностей температур теплоносителей на входе и выходе из реактора происходит снижение коэффициента преобразования, но наблюдается рост удельной мощности охлаждения. Разность температур высокотемпературного теплоносителя практически не влияет на среднюю температуру охлаждения, однако при увеличении разности

температур низкотемпературного теплоносителя происходит повышение этой характеристики. Поскольку выбор между достижением максимальных значений COP , SCP или $\langle \Delta T_f \rangle$ зависит от конкретной задачи, для дальнейших расчетов выбраны условия переключения стадий цикла $\Delta T_{fH} = 1^\circ\text{C}$ и $\Delta T_{fL} = 3^\circ\text{C}$. При этих условиях можно получить достаточно высокие удельную мощность охлаждения и среднюю температуру охлаждения, при этом несколько уменьшив коэффициент преобразования.

Рассмотрим более детально два различных случая работы адсорбционного холодильника. Первый случай, когда холодильник работает в условиях, при которых конденсация не возникает в порах сорбента, второй случай – конденсат полностью заполняет и мезо- и макропоры. Управление процессом конденсации происходит путем согласования емкостей высокотемпературного и низкотемпературного адсорберов, а температуры теплоносителей (170 и 15°C) подобраны таким образом, чтобы в случае с конденсацией происходило полное заполнение пор конденсатом.

Вначале рассмотрим случай без конденсации. На рис. 5, а приведены зависимости температуры теплоносителей на выходе из реакторов от времени. Они представляют собой основной результат работы тепловой машины и используются при расчете характеристик эффективности.

Цикл работы рассматриваемого холодильника, как уже отмечалось, состоит из двух стадий – стадия высокого давления (область I) и стадия низкого давления (область II). На стадии I к низкотемпературному адсорберу подводится низкотемпературный теплоноситель (15°C), а высокотемпературный реактор нагревается от высокотемпературного теплового резервуара (170°C). В течение этого периода в высокотемпературном реакторе протекает процесс десорбции, а в низкотемпературном – процесс адсорбции, сопровождающийся выделением теплоты. Переключение между стадиями осуществляется путем смены теплового резервуара, из которого подается теплоноситель в высокотемпературный адсорбер. Стадия низкого давления начинается при переключении на низкотемпературный тепловой резервуар. На этой стадии в высокотемпературном реакторе протекает процесс адсорбции, а в низкотемпературном адсорбере – процесс десорбции, который является эндотермическим, что способствует охлаждению низкотемпературного адсорбера.

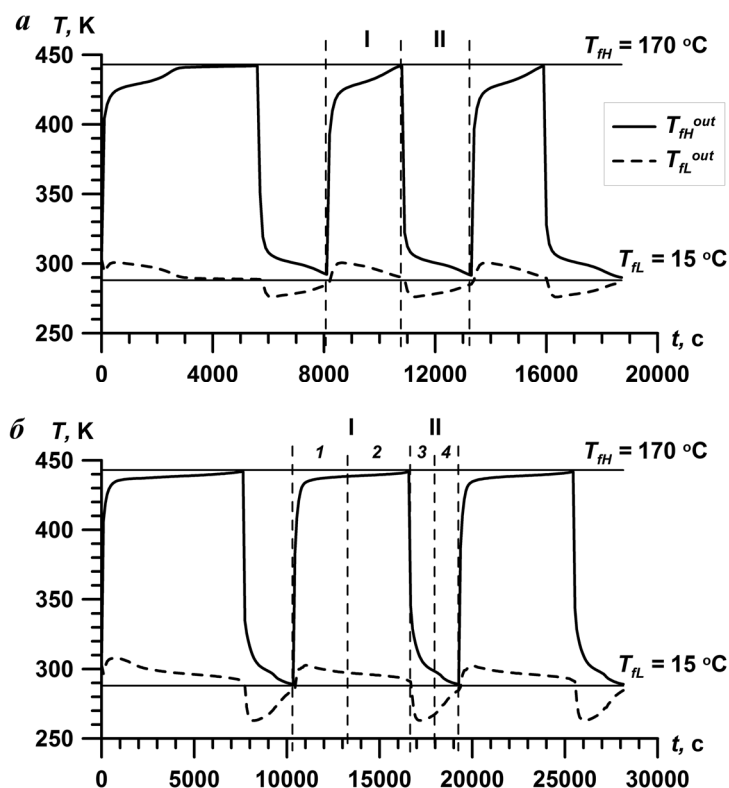


Рис. 5. Зависимости температуры теплоносителей на выходе из реакторов от времени:
а – без конденсации, б – с конденсацией

Для случая с конденсацией с учетом фазовых превращений в низкотемпературном адсорбере увеличиваем емкость высокотемпературного реактора в четыре раза. На рис. 5, б приведены зависимости температуры теплоносителей на выходе из реакторов от времени с учетом конденсации и в мезо- и макропорах.

В этом случае работа холодильника также состоит из стадий высокого и низкого давления. Отличие заключается лишь в том, что в рабочий цикл преобразователя добавляются новые процессы – конденсация и испарение в низкотемпературном адсорбере. Таким образом, каждую стадию рабочего цикла холодильника можно разделить на два этапа. Первый этап стадии высокого давления соответствует области 1 на рис. 5, б, за этот период в низкотемпературном реакторе протекает процесс адсорбции. Затем начинается конденсация в мезопорах, а потом в макропорах, что соответствует второму этапу этой стадии (область 2). Аналогично и для стадии низкого давления – испарение (область 3) и десорбция (область 4). Переключения между стадиями осуществляются при выполнении такого же условия, что и в предыдущем случае. Однако следует отметить, что между этапами 1 и 2, а также между 3 и 4 нет четкого деления, так как, например, при работе холодильника на стадии высокого давления возникает ситуация, когда в центральной части реактора уже началась конденсация, а на его периферии еще протекает процесс адсорбции.

Из двух рассмотренных случаев видно, что процесс конденсации/испарения увеличивает время цикла, что может отрицательно влиять на удельную мощность охлаждения. Также можно отметить, что для случая с конденсацией максимальное понижение температуры теплоносителя на выходе из реактора на стадии низкого давления на 13 °С больше по сравнению со случаем отсутствия конденсации. В табл. 1 приведены основные характеристики эффективности работы адсорбционного холодильника для рассмотренных случаев.

Т а б л и ц а 1. Основные характеристики эффективной работы адсорбционного преобразователя тепловой энергии для режимов без конденсации и с конденсацией

Режим	L_H/L_L	COP	SCP , Вт/кг	$\langle \Delta T \rangle$, °С
Без конденсации	1	0,54	81,1	8,0
С конденсацией	4	0,28	98,4	15,8

Из табл. 1 видно, что с введением процесса конденсации в работу адсорбционного холодильника происходит увеличение разности температур низкотемпературного теплоносителя на входе и выходе из реактора, усредненной по времени стадии низкого давления. Также прослеживается рост удельной мощности охлаждения. Что касается коэффициента преобразования, то для случая с конденсацией он существенно снижается.

Как уже отмечалось, управлять процессом конденсации можно или изменением различных параметров системы, или определенными условиями переключения стадий цикла. Важно знать, как использование любого из этих способов воздействует на эффективность работы адсорбционного холодильника. Для этого рассмотрим несколько случаев, иллюстрирующих влияние изменения параметров системы на основные характеристики эффективности теплопреобразования.

На рис. 6 приведены зависимости эффективных параметров работы адсорбционного холодильника от соотношения емкостей высокотемпературного и низкотемпературного адсорберов для двух температур высокотемпературного теплового резервуара: 170 и 140 °С. Из рисунка видно, что использование достаточно высокой температуры высокотемпературного теплоносителя позволяет осуществить конденсацию полностью во всех порах сорбента низкотемпературного реактора. Что касается случая с более низкой температурой высокотемпературного резервуара, то при работе холодильника происходит неполное заполнение пор сорбента конденсатом: мезопоры заполняются полностью, а макропоры – частично. Также следует отметить, что в этом случае при определенном соотношении емкостей высокотемпературного и низкотемпературного адсорберов кривые характеристик эффективности меняют направление своего изменения (в смысле возрастания или убывания). Это является следствием «неудачного» согласования емкостей высокотемпературного и низкотемпературного реакторов, так как в результате в высокотемпера-

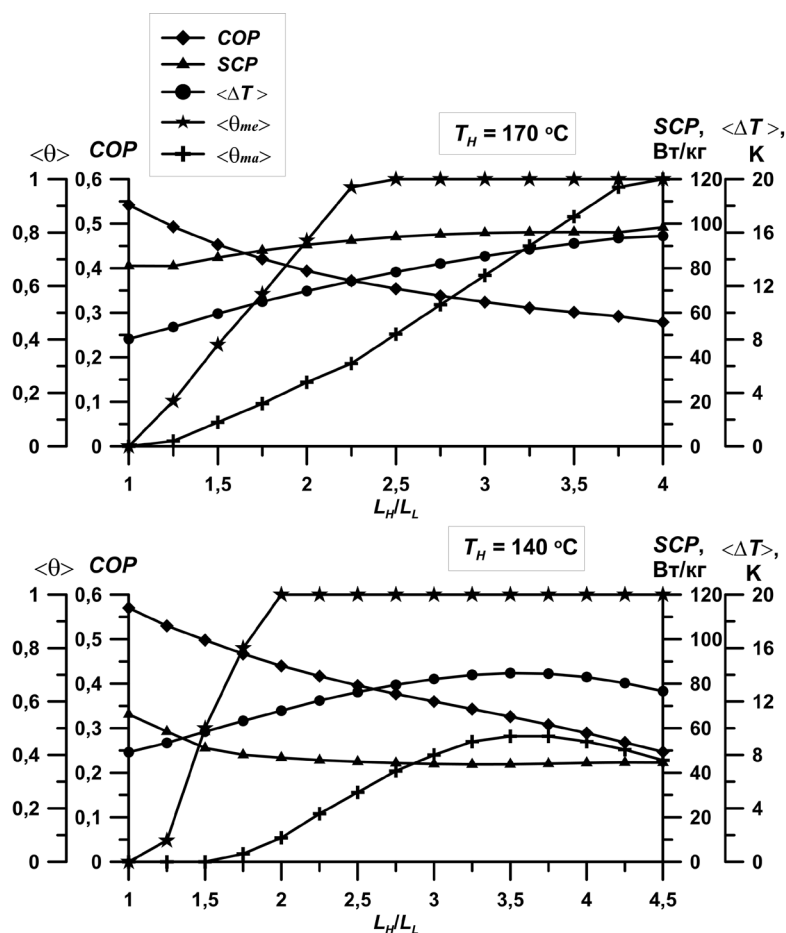


Рис. 6. Зависимость характеристик эффективности работы адсорбционного холодильника от соотношения емкостей высокотемпературного и низкотемпературного адсорберов при разных температурах высокотемпературного теплоносителя

турном адсорбере содержится значительно большее количество сорбата, чем требуется для участия в каждой стадии цикла работы адсорбционного холодильника.

Снижение коэффициента преобразования и рост средней температуры охлаждения с увеличением содержания конденсата в порах низкотемпературного сорбента иллюстрирует рис. 6. Повышение температуры высокотемпературного теплоносителя увеличивает долю конденсата в порах сорбента, что способствует росту характеристик эффективности, за исключением коэффициента преобразования. Удельная мощность охлаждения с увеличением доли конденсата в порах сорбента ведет себя по-разному при различных температурах высокотемпературного теплоносителя. При более высоких T_H данная характеристика растет с увеличением содержания конденсированного сорбата в низкотемпературном адсорбере, а при низких температурах снижается. Это происходит по причине того, что при более высокой температуре высокотемпературного резервуара процессы, протекающие в реакторах, осуществляются быстрее, тем самым сокращая продолжительность цикла, а следовательно, увеличивая удельную мощность охлаждения. Очевидно, что осуществление фазового перехода в низкотемпературном адсорбере ведет к увеличению длительности цикла термопреобразования. Однако при высокой T_H ($170\text{ }^{\circ}\text{C}$) увеличение длительности цикла компенсируется более значительным ростом количества теплоты, отобранной у низкотемпературного теплоносителя на стадии низкого давления. Для низкой T_H ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$) процессы в реакторах замедляются настолько, что это приводит к снижению SCP .

Таким образом, при обсуждении результатов моделирования следует отметить интересную закономерность, связанную с изменением соотношения между интегральными теплотами десорбции и испарения на стадии низкого давления по мере увеличения объема высокотемпературного адсорбера (табл. 2). Переход к режимам с конденсацией сорбата постепенно снижает его

количество, десорбируемое на стадии низкого давления, и соответственно количество теплоты, поглощаемой при этом. Причина такого снижения заключается в несогласованности объемов адсорберов при работе в режиме с фазовым переходом: из-за большого объема высокотемпературного адсорбера давление нарастает медленно, что и приводит к снижению скорости адсорбции. Указанное уменьшение количества теплоты, поглощаемой при десорбции в низкотемпературном адсорбере, компенсируется теплотой, отбираемой у теплоносителя при испарении сорбата. Таким образом, переход к режимам с фазовым превращением сорбата приводит к значительному увеличению (более чем в два раза) полного количества теплоты, поглощаемой в низкотемпературном блоке. В рассмотренном предельном случае, когда поровый объем (мезо- и макропоры) низкотемпературного блока полностью заполняется конденсатом, он работает в основном как конденсатор/испаритель, в то время как высокотемпературный блок сохраняет свои функции адсорбера.

Т а б л и ц а 2. Изменение интегральной теплоты десорбции, теплоты испарения и суммарной теплоты охлаждения в зависимости от соотношения емкостей адсорберов

L_H/L_L	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Q_{des} , кДж	262	260	224	182	140	102	73
Q_{ev} , кДж	0	78	184	292	400	505	572
Q_{tot} , кДж	262	338	408	474	540	607	645

Заключение. Проведенное моделирование работы адсорбционного преобразователя тепловой энергии с учетом возможности осуществления фазовых превращений в порах сорбента позволило исследовать влияние процессов конденсации/испарения на эффективность работы указанных устройств. В зависимости от метода управления конденсацией наблюдаются различные изменения характеристик работы системы. Во всех рассмотренных случаях с увеличением доли конденсата в порах сорбента отмечаются рост разности температур теплоносителя на входе в реактор и на выходе из него, усредненной по времени стадии охлаждения, и снижение коэффициента преобразования. Также почти во всех случаях повышается удельная мощность охлаждения с увеличением доли конденсата в низкотемпературном адсорбере, за исключением случая, когда используется невысокая температура высокотемпературного резервуара. Показано, что от выбора данной температуры зависит доля пор сорбента, заполняемая сконденсировавшимся сорбатом за один цикл работы адсорбционного холодильника. При более высоких температурах высокотемпературного теплоносителя низкотемпературный адсорбер полностью заполняется конденсатом, а при низких температурах – только частично.

Важными факторами, влияющими на эффективность работы адсорбционных теплопреобразователей, являются условия переключения стадий цикла и согласование емкостей низкотемпературного и высокотемпературного адсорберов с учетом процессов, которые планируется осуществить внутри каждого из блоков. При этом важно, чтобы при осуществлении конденсации в низкотемпературном адсорбере емкость высокотемпературного реактора не превышала некоторого оптимального значения – полной емкости низкотемпературного блока, так как в противном случае все величины характеристик системы снижаются.

Обозначения

A и C – постоянные кинетики химической адсорбции, c^{-1} ; a – величина адсорбции, кг/кг; a_m – предельное значение величины адсорбции, кг/кг; B – константа, зависящая от размеров микропор; b – константа из уравнения Ван-дер-Ваальса; C_p – теплоемкость, Дж/(кг·К); COP – коэффициент преобразования; d – диаметр пор, м; d_{eff} – эффективный размер пор, м; E – энергия активации, Дж/кг; f – массовая доля; f_v – удельный объем пор, m^3/kg ; G – массовый расход, кг/с; ΔH – энтальпия, Дж/моль; J_{lg} – скорость фазового перехода, кг/(с·м³); K_{dr} – коэффициент пропускания, кг/(Па·с); K_{s0} – предэкспоненциальный множитель в приближенном уравнении кинетики, c^{-1} ; L – длина адсорбера, м; M – молярная масса, кг/моль; N_H – количество высокотемпературных

адсорберов; P – давление, Па; P^* – давление в соседнем реакторе, Па; P_e – давление насыщенных паров над вогнутой поверхностью, Па; P_σ – капиллярное давление, Па; P_g – гидростатическое давление, Па; Q – теплота; Q_{lg} – теплота фазового перехода, Дж; Q_s – теплота сорбции, Дж; R – внешний радиус адсорбера, м; R_0 – внутренний радиус адсорбера, м; R_g – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); r – радиус, м; r_p – радиус пор, м; S – теплообменная поверхность, м²; S_{gl} – удельная поверхность конденсации/испарения, м⁻¹; SCP – удельная холодильная мощность, Вт/кг; ΔS – энтропия, Дж/(моль·К); T – температура, К; $\langle T \rangle$ – температура в адсорбере, усредненная по объему, К; $\langle \Delta T \rangle$ – средняя температура охлаждения, К; t – время, с; V – объем, м³; V_l – молярный объем жидкого аммиака, м³/моль; v – скорость, м/с; W – скорость адсорбции, с⁻¹; W_0 – предельный объем адсорбционного пространства, выражающий объем микропор; x – степень завершенности реакции; α – коэффициент теплообмена, Вт/(К·м²); β – коэффициент афинности; ε – пористость; θ – насыщенность; λ – теплопроводность, Вт/(К·м); ρ – плотность, кг/м³; σ – коэффициент поверхностного натяжения.

И н д е к с ы: 0 – начальное значение; a – адсорбированное состояние; ad – адсорбент; ads – адсорбция; ch – химическая адсорбция; cr – критическое значение; cyc – цикл работы преобразователя; dec – реакция разложения; des – десорбция; env – окружающая среда; eq – равновесное значение; $evap$ – испарение; f – теплоноситель; fin – теплоноситель на входе в реактор; $fout$ – теплоноситель на выходе из реактора; g – сорбат в газообразном состоянии; H – высокотемпературный адсорбер или тепловой резервуар; in – внутренняя часть адсорбера, по которой осуществляется движение теплоносителя; L – низкотемпературный адсорбер или тепловой резервуар; l – конденсированный сорбат; ma – макропоры; me – мезопоры; P_H – стадия высокого давления; P_L – стадия низкого давления; ph – физическая адсорбция; s – скелет сорбента; sat – насыщение; syn – реакция синтеза; tot – общее значение; w – внутренняя стенка адсорбера.

Литература

1. Li T. X., Wang R. Z., Wang L. W. et al. // Applied Thermal Engineering. 2008. Vol. 28. P. 1638–1646.
2. Akahira A., Alam K. C. A., Hamamoto Y. et al. // Int. J. of Refrigeration. 2004. Vol. 27. P. 225–234.
3. Kashiwagi T., Akisawa A., Saha B. B. et al. // Int. J. Refrigeration. 2003. Vol. 26. P. 749–757.
4. Taylan O., Baker D. K., Kaftanoglu B. // Int. J. of Refrigeration. 2010. Vol. 30. P. 1–9.
5. Zhong Y., Critoph R. E., Thorpe R. N., Tamainot-Telto Z. // Applied Thermal Engineering. 2009. Vol. 29. P. 1180–1186.
6. Wang K., Wu J. Y., Wang R. Z., Wang L. W. // Int. J. of Refrigeration. 2006. Vol. 29. P. 199–210.
7. Alyousef Y., Antukh A. A., Tsitovich A. P., Vasiliev L. L. // Applied Thermal Engineering. 2012. Vol. 38. P. 124–130.
8. Vasiliev L. L., Lyah M. Yu., Rabinovich O. S. // Proc. VIII Minsk Int. Seminar «Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources». Minsk, Belarus, 2011. Vol. 1. P. 179–186.
9. Vasiliev L. L., Rabinovich O. S., Pavlyukevich N. V., Lyah M. Yu. // Heat Pipes and Solid Sorption Transformations: Fundamentals and Practical Applications: Eds. L. L. Vasiliev; Sadik Kakaç. CRC Press. Taylor&Francis Group. 2013. P. 259–282.
10. Wang C., Zhang P., Wang R. Z. // Chemical Engineering Science. 2010. Vol. 65, N 10. P. 2910–2920.
11. Dubinin M. M., Astakhov V. A. // Advances in Chemistry Series. 1971. Vol. 102. P. 69–85.
12. Бабенко В. А., Канончик Л. Е. // Инженерно-физический журн. 2000. Т. 73, № 3. С. 529–540.
13. Duong D. Do. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. London: Imperial College Press, 1998.
14. Павлюкевич Н. В. Введение в теорию тепло- и массопереноса в пористых средах. Мн., 2002.

M. Yu. LIAKH

AN EFFECT OF PHASE TRANSITIONS IN SORBENT PORES ON THE EFFICIENCY OF A SOLID SORPTION REFRIGERATOR

Summary

The opportunities to improve the specific cooling power and cooling temperature of solid sorption refrigerator through a phase transition of sorbate in the pores of low-temperature sorbent are investigated by computer simulation method. In terms of adsorption refrigerator with $MnCl_2$ and $BaCl_2$ chemical sorbents impregnated into Busofit (for high- and low-temperature adsorbers, respectively) it was shown that the use of an operating mode with sorbate condensation and evaporation can improve the specific power of the device by 20% and double the average cooling temperature.