

УДК 621.56

Раздел 1. ХОЛОД

Разработка и исследование эффективности адсорбционной гелиохолодильной установки

Канд. техн. наук М.Ф. РУДЕНКО

Астраханский государственный технический университет

The paper deals with the development and study of the efficiency of an adsorption solar energy refrigeration installation. The tests have shown good working potential of the plant. In contrast to the known solar energy installations there is used a horizontal arrangement of insulating tubes and plane mirror concentrators. The design of the generator-adsorber is defended with the patent of RF.

Адсорбционные гелиохолодильные установки (АДГХУ) – это один из способов использования солнечной энергии для получения холода. В основе их работы лежит физический процесс адсорбции – сгущение молекул газообразного хладагента над твердой поверхностью сорбента с последующей конденсацией паров и проникновением первого вещества в пористую структуру второго при охлаждении. Процесс этот обратим, и при подводе тепловой энергии происходит десорбция хладагента из адсорбента.

Принципиально схема адсорбционной гелиохолодильной установки не отличается от гелиоустановок сухой абсорбции [1]. Наличие твердого сорбента предопределяет периодичность работы такой установки. Днем в генераторе при нагреве солнцем происходит выделение хладагента из насыщенного адсорбента и накопление его в реси-

вере после сжижения конденсатором. Ночью при охлаждении адсорбера происходит адсорбция хладагента, сопровождаемая эффектом охлаждения в испарителе.

В гелиохолодильных установках в качестве хладагентов-адсорбатов можно использовать аммиак (NH_3), метиламин (CH_3NH_2), этиламин ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$), диметиламин $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$, метанол (CH_3OH), этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), а в качестве адсорбента – активные угли.

Адсорбаты, содержащие электроотрицательные элементы (O, N), могут образовывать ассоциаты за счет возникновения водородных связей. Молекулы аминов и спиртов могут проявлять дифильные свойства за счет полярной функциональной группы ($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) и неполярного радикала ($-\text{R}$). Молекулы поверхностно-активных веществ образуют ассоциаты (мицеллы) в зависимости от полярности окружающей фазы. Обладая

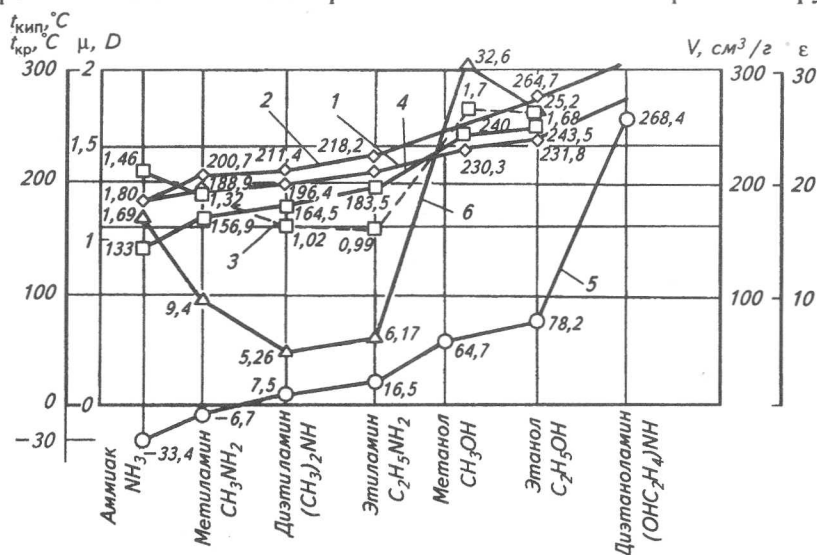
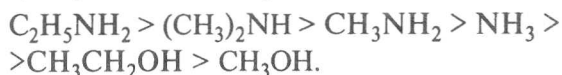


Рис. 1. График адсорбционной способности некоторых хладагентов на активном угле по аммиаку:

1 – по температуре кипения (V , $\text{см}^3/\text{г}$); 2 – по критической температуре (V , $\text{см}^3/\text{г}$); 3 – дипольный момент хладагентов (μ , D) (где $\mu = 1\text{D}$, 1 Дабай = $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м); 4 – критическая температура кипения хладагентов ($t_{\text{кр}}$, °C); 5 – температура кипения хладагентов ($t_{\text{кип}}$, °C); 6 – относительная диэлектрическая проницаемость хладагентов (ϵ) [где $\epsilon = (\epsilon_{\text{ха}}/\epsilon_0)$, $\epsilon_{\text{ха}}$, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость соответственно хладагента и вакуума, Кл²/(Н·м³)]

дипольными моментами, адсорбаты могут образовывать ассоциаты за счет электростатического взаимодействия диполей [2].

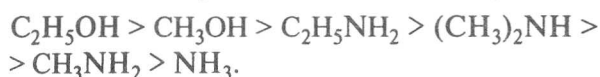
По степени основности рассмотренные адсорбаты можно расположить в ряд:



По Льюису, основание является источником электронов (нуклеофилом) [4]. При получении и активировании угля в определенных условиях на его поверхности могут образовываться гидроксильные ($-\text{OH}$) и карбоксильные ($-\text{COOH}$) группы. Таким образом, активные угли могут быть не только неполярными, но и полярными и проявлять свойства катионитов, анионитов или амфолитов. Наличие на поверхности угля карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) способствует возникновению более прочных связей с сильными основаниями.

При постоянной внешней температуре адсорбция возрастает с повышением температуры кипения и критической температуры адсорбатов.

По критическим температурам и температурам кипения адсорбционную способность адсорбатов-хладагентов можно представить в виде следующего ряда:



При выборе пары адсорбат – адсорбент необходимо учитывать основность, если адсорбент полярный, при использовании неполярных адсорбентов – влияние температур кипения и критических температур адсорбатов [7].

График адсорбционной способности с активными углями некоторых хладагентов представлен на рис. 1. Расчеты произведены по пересчету температур кипения (кривая 1) и критических температур (кривая 2) относительно адсорбционной способности аммиака, взятой из [4]. На графике нанесены также значения дипольных моментов (μ , кривая 3) и относительной диэлект-

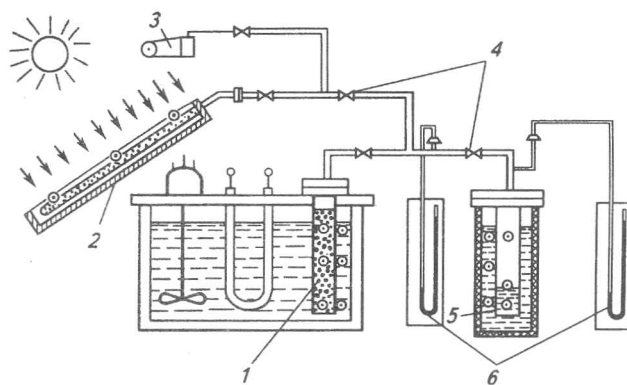


Рис. 2. Экспериментальная установка

рической проницаемости (ϵ , кривая б) для изучаемых хладагентов. Величины μ , ϵ в уравнении Леннард – Джонса [2] (для адсорбции неполярной молекулы неполярным адсорбентом, когда действуют только дисперсионные силы притяжения и броуновские силы отталкивания) определяют константы дисперсного притяжения.

В Астраханском государственном техническом университете проведены исследования некоторых типов активных углей казанского, пермского, краснодарского, а также зарубежного производства по разработанной методике определения физических характеристик активных углей [5]. Физико-химические характеристики некоторых активных углей представлены в таблице.

Разработан экспериментальный стенд, позволяющий имитировать работу АДГХУ в лабораторных и естественных условиях на открытом полигоне (рис. 2). Солнечный генератор-адсорбер 2 представляет аппарат, выполненный по типу «горячего ящика». Солнечная энергия, проникая через остекленную поверхность, обогревает адаптирующую металлическую поверхность, внутри которой находится насыщенный хладагентом адсорбент (активный уголь). Адсорбат находится также в гильзе 1 термостата, имитирующего тепловую нагрузку солнечного излучения, в гильзе 5 – адсорбат (хладагент). Переключение режима работы экспериментальной установки осуществляется вентилями 4. В режиме накопления хладагента работают либо гильза термостата 1, либо солнечный генератор-адсорбер 2 (днем) и гильза 5 в качестве конденсатора. Пары хладагента десорбируют из адсорбента и сжижаются в конденсаторе, накапливаясь там. В режиме охлаждения хладагент адсорбируется активным углем, насыщая его, что сопровождается в испарителе эффектом охлаждения. Для понижения давления в системе применен вакуумный насос 3. Давление в установке измеряли дифференциальными ртутными манометрами 6, температуру на поверхности и внутри аппаратов – хро-

Физико-химическая характеристика	Активные угли			
	Таблетки (Пермь)	Гранулы (Казань)	Гранулы (АГПЗ)	Гранулы (Краснодар)
Удельная масса, г/см ³ : истинная d кажушаяся δ	1,22 0,77	1,50 1,12	1,73 0,60	1,54 1,16
Суммарный объем пор $V_{\text{сум}}$, см ³ /г	0,48	0,23	1,10	0,21
Пористость, %	36,7	25,2	65,5	24,5
pH	6,4	5,92	8,20	5,5

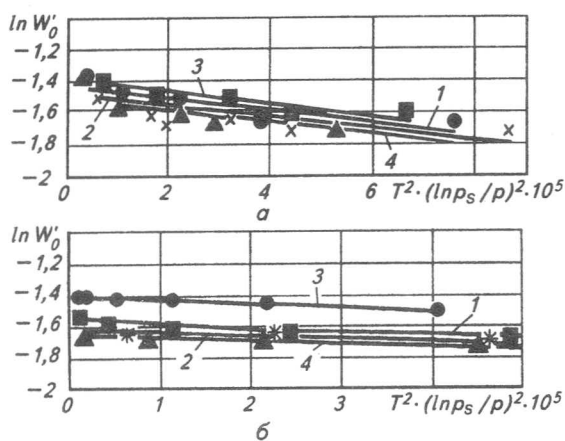


Рис.3. Зависимости изменения объема адсорбционного пространства $\ln W'_0$ от условий адсорбции $T^2 (\ln p_s/p)^2$ рабочих пар активный уголь – метанол (а) и активный уголь – этанол (б) для различных типов угля: 1 – пермский; 2 – казанский (БАУ-А); 3 – АГПЗ (ФАС); 4 – краснодарский

мель-копелевыми термопарами (места их крепления на рис. 2 указаны стрелками).

Были получены изотермы адсорбции этанола и метанола на активных углях и при обработке данных в линейной форме определены расчетные коэффициенты в структурных уравнениях Дубинина – Радужкевича:

$$a(p, T) = W_0 \rho(T) \exp\{-D [T [\ln(p_s/p)]^n]\},$$

где $a(p, T)$ – отношение массы адсорбированного адсорбата (хладагента) к единице массы адсорбента, кг/кг;

$\rho(T)$ – плотность жидкого адсорбата, кг/м³;

W_0 – предельный объем адсорбционного пространства, м³/кг;

D – коэффициент, учитывающий энергию адсорбции и зависящий от используемой пары адсорбент – адсорбат;

T – температура процесса, К;

p_s, p – соответственно давление насыщения и равновесия, Па;

n – показатель, характеризующий распределение размерности пор.

Текущий объем адсорбционного пространства (м³/кг)

$$W'' = a(p, T) / \rho(T).$$

На рис.3 показаны зависимости изменения адсорбционного пространства исследуемых адсорбентов (активных углей) различного производства при адсорбции паров метанола и этанола в логарифмической анаморфозе. Степень разброса усредненных расчетных данных не превышает 23 %. Для рабочей пары активный уголь – этиловый спирт можно рекомендовать уравнение:

$$a(p, T) = W_0 \rho_s(T) \exp\{-1,65 \cdot 10^{-7} T^2 [\ln(p_s/p)]^2\}.$$

Для рабочей пары активный уголь – метиловый спирт:

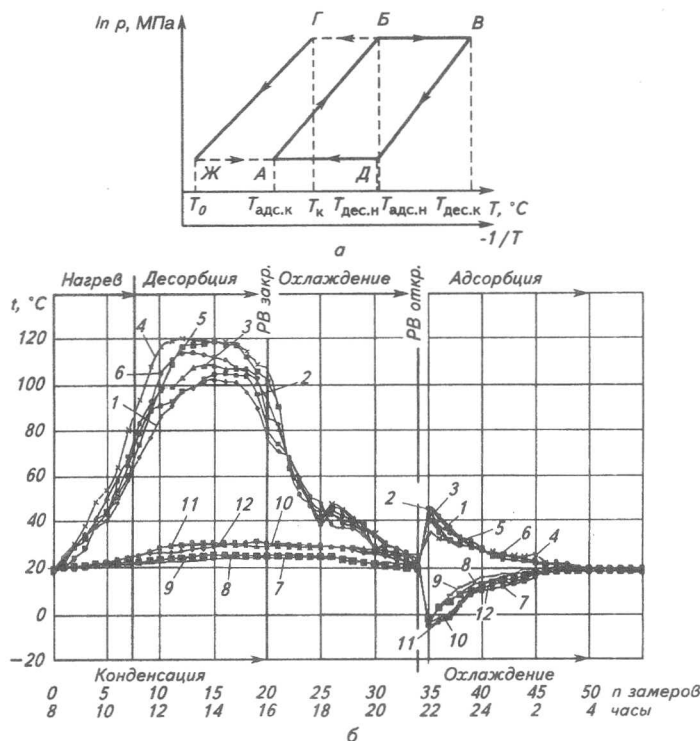


Рис.4. Цикл работы гелиоустановки (а) в диаграмме Клапейрона $[\ln p - (-1/T)]$, где температуры соответственно: T_0 – кипения хладагента, $T_{\text{адс.к}}$ – конца адсорбции, T_k – конденсации хладагента, $T_{\text{дес.н}}$ – начала десорбции, $T_{\text{адс.н}}$ – начала адсорбции, $T_{\text{дес.к}}$ – конца десорбции; суточный изменение температуры в аппаратах гелиоустановки (б) по показаниям терморпар: 1–6 – в генераторе-абсорбере; 7–12 – в конденсаторе и испарителе (РВ – регулирующий вентиль, подключающий или отключающий гильзу 5 в установке, см. рис. 2)

$$a(p, T) = W_0 \rho_m(T) \exp\{-3,24 \cdot 10^{-7} T^2 [\ln(p_s/p)]^2\}.$$

Упрощенный теоретический цикл работы гелиоохлаждающей установки можно представить в диаграмме Клапейрона $[\ln p - (-1/T)]$ (рис.4, а): АБ – изостерический процесс нагрева насыщенного хладагентом активного угля в генераторе (это термодинамический процесс, протекающий в комплексном соединении компонентов, из которых хотя бы один находится в твердой фазе, без изменения концентрации); БВ – изобарический процесс десорбции активного угля в генераторе; ВД – изостерический процесс охлаждения активного угля в абсорбере; ДА – изобарический процесс адсорбции в абсорбере; Г – изобарический процесс сжижения хладагента в конденсаторе; Ж – изобарический процесс кипения хладагента в испарителе; ГЖ – процесс регулирования хладагента в установке.

Экспериментальные исследования проведены на стенде, имитирующем суточный цикл работы разрабатываемой гелиоохлаждающей установки. На рис. 4, б представлены данные по замерам температур поверхностей аппаратов на наружной поверхности и внутри соответствующих аппаратов стенда. Темпы нагрева и

охлаждения совмещенного генератора-адсорбера поддерживались аналогично естественному утреннему (дневному) солнечному нагреву и вечернему (ночному) охлаждению [6].

Разработана математическая модель для определения степени термодинамического совершенства на основе упрощенного теоретического цикла работы и последовательного интегрирования экспериментальных и расчетных значений суточного изменения основных параметров установки.

Степень термодинамического совершенства η определяется по уравнению

$$\eta = (E_{\min} / E_{\text{зат}}),$$

где $E_{\min} = (\Delta a q_0) [(T_{\text{алс}} - T_0)/T_0]$ – минимальная эксергия, отводимая от охлаждаемого объекта (с температурой T_0) при совершении охлаждаемого действия;

$E_{\text{зат}} = (Q_{\text{изс}} + Q_{\text{дес}}) [(T_{\text{дес}} - T_{\text{к}})/T_{\text{дес}}]$ – эксергия, подводимая к гелиоустановке для получения холода; Δa – масса адсорбированного или десорбированного адсорбата (хладагента);

q_0 – удельная теплота парообразования адсорбата;

$Q_{\text{изс}} = \Sigma(M_i c_i \Delta T)$ – теплота изостерического процесса АБ (Вт), поступающая на нагрев металлических элементов конструкции генератора, изоляции, насыщенного хладагентом адсорбента и т.д., определяется как произведение соответствующих масс M_i масс (кг), теплоемкостей c_i [кДж/(кг·°C)];

ΔT – приращение температуры, °C;

$Q_{\text{дес}} = (\Delta a q_{\text{дес}})$ – теплота изобарического процесса десорбции БВ (Вт);

$T_{\text{алс}}, T_{\text{дес}}, T_0, T_{\text{к}}$ – соответственно значения абсолютных температур адсорбции, десорбции, кипения и конденсации, определяемые экспериментально и вводимые поэтапно в уравнение;

$q_{\text{дес}}$ – находится по формуле, выведенной на основе анализа уравнения Дубинина – Радушкевича, изостерического тепла адсорбции и уравнения равновесия адсорбированной фазы пара – жидкости Клапейрона [3]:

$$q_{\text{изс}} = q_0 + R T \ln(p_s/p) + (\alpha R) \{nD [\ln(p_s/p)]^{-1}\},$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(кг·К); α – коэффициент термического расширения адсорбционной фазы, равный коэффициенту расширения жидкой фазы, 1/К.

Значения полученных величин лежат в пределах $\eta = 4,4...5,2\%$ и зависят от хладагента и режима работы установки.

На основании теоретических предположений и полученных экспериментальных данных изготовлена уста-



Рис.5. Общий вид установки

новка (рис.5). Испытания, прошедшие летом 2001 г. в Астрахани, показали хорошую работоспособность установки, что подтвердило правильность идей, заложенных в ее конструкцию. В отличие от известных гелиоустановок в ней применены горизонтальное расположение инсолирующих трубок и плоские зеркальные концентраторы. Конструкция генератора-адсорбера защищена патентом 2137991 РФ, на адаптирующие поверхности «горячего ящика» нанесено покрытие, защищенное патентом 2137861 РФ. Применяемый сорбент имеет эффективные компонентные добавки, улучшающие эффективность работы установки. Узлы конденсатора и испарителя имеют элементы новизны.

В настоящее время идет усовершенствование и отработка режимов работы гелиохолодильной установки.

Список литературы

1. Ачилов Б.М., Мангалжадав Ч. Холодильная гелиоустановка с твердым сорбентом // Холодильная техника. 1990. № 2.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – 2-е изд., перераб. и доп. –М.: Химия, 1975.
3. Исаев С.И. Курс химической термодинамики. –М.: Высшая школа, 1986.
4. Киреев В.А. Курс физической химии. –М.: Химия, 1975.
5. Определение физических характеристик активного угля для адсорбционных холодильных машин / М.Ф.Руденко, И.А.Палагина, Ж.А.Анихуви, С.В.Золотокопова / Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2000. № 8.
6. Руденко М.Ф. Разработка солнцепользующей холодильной техники // Холодильная техника. 1999. № 5.
7. Руденко М.Ф., Палагина И.А., Анихуви Ж.А. Влияние свойств хладагентов на адсорбцию активным углем в гелиохолодильных установках // Матер. докл. четвертой Всерос. науч.-практ. конф.: Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. – СПб. 1999. Т.2.