

Литература

1. Безбах И. В., Зыков А.В., Донкоглов В. И., Омар Саид Ахмед Развитие конструкций тепло- массообменных аппаратов на базе автономных двухфазных модулей // Наукові праці ОНАХТ. – 2008. Вип. 32.
2. Бурдо О. Г., Безбах И. В., Зыков А. В., Омар Саид Ахмед Повышение энергетической эффективности процессов обезвоживания пищевого сырья, Интегровані технології та енергозбереження // Щоквартальний науково-практичний журнал. – Харків. НТУ «ХП», 2008. –№2. –172 с.
3. Горшков, В.Г. Тепловые насосы. Аналитический обзор / В.Г Горшков // Справ. пром. оборудования. – 2004. – № 2. – С. 47–80.
4. Рей Д. Тепловые насосы / Д. Рей, Д.М. Макмайл. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 224 с.
5. Петин Ю.М. Тепловые насосы / Ю.М. Петин, В.Е. Накоряков // Рос. хим. журн. – 1997. – № 6. – С. 107–111.
6. Kudra T. Heat-Pump Drying / T. Kudra // Advanced Drying Technologies / T. Kudra, A.S. Mujumdar. – 2nd ed. – New York, 2008.
7. Пат. 2183307 Российская Федерация, МКИ7 F 26 В 5/06. Вакуум-сублимационная сушилка [Электронный ресурс] / Санин В.Н., Антипов С.Т., Пойманов В.В. ; заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. технолог. акад. – № 2000118947/06; заявл. 17.07.2000 ; опубл. 10.06.02. – Режим доступа: <http://www.fips.ru>.
8. В.Г. Горшков Эффективность парокомпрессорных и абсорбционных тепловых насосов // Молочная промышленность – 2011 – № 4. – с. 46-47.
9. Ю.Ф. Снежкін, Д.М. Чалаев, В.С. Шаврин, Н.О. Дабіжа Теплові насоси в системах теплохолодопостачання. – Київ.: ТОВ «Поліграф-Сервіс», 2008. – с.43-47.

УДК 621.57

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАБОЧИЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ

**Чалаев Д.М., канд. техн. наук, старший научный сотрудник
Института технической теплофизики НАН Украины, г. Киев**

Показана возможность применения оксидов и солей щелочных металлов в качестве сорбентов. Рассмотрен выбор оптимальных рабочих тел для адсорбционного теплового насоса, работающего с использованием ночной внепиковой электроэнергии.

The possibility of application of alkali metal oxides and salts as adsorbents was considered. The optimal working substances for the adsorption heat pump operating with night off-peak electric energy were selected.

Ключевые слова: термотрансформатор, адсорбция, десорбция, обратимые термохимические реакции, вторичные энергоресурсы (ВЭР), возобновляемые источники энергии

В последнее время в Украине все острее встает проблема удорожания энергоносителей. В этих условиях устойчивое экономическое развитие возможно только при существенном снижении энергоемкости всех секторов экономики и повышении эффективности использования топливно-энергетических ресурсов.

Крупнейшим резервом экономии топлива, способствующим снижению энергоемкости промышленной продукции, являются вторичные энергоресурсы. Тепловые отходы образуются практически во всех отраслях промышленности, огромные количества промышленных отходов в виде средне- и низкопотенциальных ВЭР напрямую поступают в атмосферу без рационального повторного использования. Вовлечение в энергетический оборот вторичных энергоресурсов и увеличение доли возобновляемых источников энергии имеет не только экономическое, но и социальное значение, поскольку снижение потребления топлива путем использования ВЭР уменьшает объемы вредных выбросов и снижает загрязнение окружающей среды.

Эффективным техническим средством для утилизации ВЭР и других низкотемпературных источников энергии являются тепловые насосы, в том числе сорбционные. Мировая практика показывает, что применение теплонасосных установок и сорбционных термотрансформаторов для утилизации тепловых ВЭР позволяет на 30...50 % снизить расходы топлива.

С точки зрения потребления первичного топлива одним из наиболее экономичных методов является преобразование низкопотенциальных тепловых ВЭР с помощью адсорбционных термотрансформаторов на твердых сорбентах. Адсорбционные термотрансформаторы – это не имеющие движущихся частей теплопотребляющие установки, для работы которых может быть использована «низкосортная» тепловая энергия (уходящие газы средней температуры, вторичный и отработанный пар, конденсат и т.п.). Кроме того, адсорбционные термотрансформаторы оказывают меньшее воздействие на окружающую среду по сравнению с парокompрессионными теплонасосными системами, т.к. в них не используются фреоны.

В последние годы во многих странах значительно возрос интерес к исследованиям, направленным на совершенствование адсорбционных термотрансформаторов и поиску новых эффективных рабочих тел для этих систем. С помощью адсорбционных термотрансформаторов можно вырабатывать холод, осуществлять теплоснабжение, а также производить комбинированную выработку теплоты и холода.

За счет аккумуляции термохимического потенциала сорбента адсорбционные термотрансформаторы позволяют разнести во времени процессы производства теплоты и потребления энергии, а также способны преобразовывать низкопотенциальную теплоту в теплоту повышенного потенциала без одновременного потребления энергии. Эти качества делают перспективными их применение в системах теплоснабжения, работающих с потреблением внепиковой льготной электроэнергии.

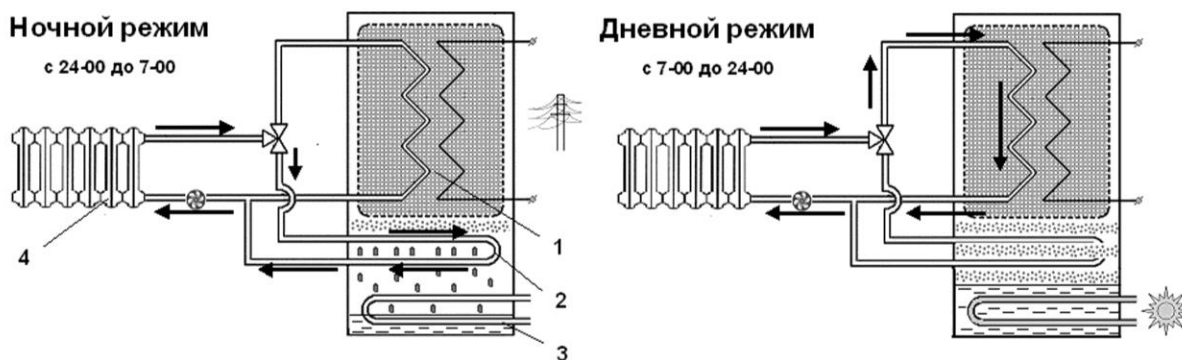
Суточный цикл работы адсорбционного теплового насоса с использованием ночной «провальной» электроэнергии показан на рис. 1.

В ночное время, в часы действия льготного тарифа на электрическую энергию, осуществляется регенерация сорбента и одновременно полезно используется теплота конденсации паров сорбата, которые выделяются из сорбента. В остальное время суток энергия не потребляется, а теплоснабжение производится за счет теплоты сорбции, которая выделяется при обратном процессе поглощения сорбентом паров.

В адсорбционном цикле процессы теплопереноса происходят между тремя основными аппаратами – это адсорбер, конденсатор и испаритель. При работе в режиме теплового насоса полезно используется теплота сорбции $Q_{\text{сор}}$ и теплота конденсации $Q_{\text{конд}}$. Теоретический коэффициент преобразования при этом равен отношению суммы этих теплот к теплоте, затраченной на десорбцию, $Q_{\text{дес}}$

$$\mu = \frac{Q_{\text{сор}} + Q_{\text{конд}}}{Q_{\text{дес}}}$$

В действительном цикле адсорбционного теплового насоса величина теплового коэффициента зависит также от тепловой инерционности конструкции.



1 – адсорбер/десорбер; 2 – конденсатор; 3 – испаритель; 4 – потребитель тепловой энергии.

Рис. 1 – Схема работы адсорбционного теплового насоса с использованием ночной «провальной» электроэнергии

В формуле для расчета коэффициента преобразования добавляются теплоты на нагрев $Q_{\text{нагр}}$ и охлаждение $Q_{\text{охл}}$ сорбента и материала конструкции адсорбера:

$$\mu = \frac{Q_{\text{сор}} + Q_{\text{конд}} + Q_{\text{охл}}}{Q_{\text{дес}} + Q_{\text{нагр}}}$$

Чем больше доля тепловой энергии, которая на это расходуется, тем ниже коэффициент преобразования.

Одной из основных причин низкой энергетической эффективности существующих адсорбционных термотрансформаторов является значительный вес и, соответственно, большая тепловая инерционность адсорбционного оборудования, что обусловлено малой влагоемкостью сорбентов, применяемых в качестве рабочих тел. Одним из путей повышения их эффективности является увеличение поглощательной способности сорбента.

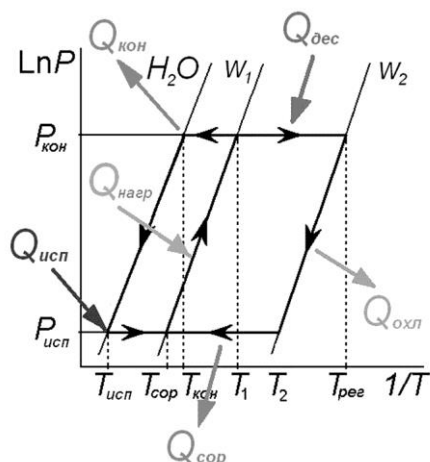


Рис. 2 – Рабочий цикл адсорбционного теплового насоса

Промышленные сорбенты – цеолиты, силикагели, активированные угли – имеют небольшую влагоемкость, около 10 % по массе. Более высокая сорбционная емкость может быть достигнута при применении в качестве сорбентов солей щелочных и щелочноземельных металлов, сорбционное действие которых основано на эффекте обратимых термохимических реакций. Однако использование этих солей в чистом виде связано с проблемой сохранения стабильности гранулированной структуры слоя сорбента, т.к. при многократных циклах сорбции-десорбции происходит разрушение или растворение гранул.

Ранее нами было показано, что повышение стабильности солевых сорбентов может быть достигнуто путем введения соли в инертный пористый носитель, который при перенасыщении мог бы удерживать жидкий солевой раствор в грануле [1, 2]. Применение пористого носителя способствует также расширению области рабочих концентраций солевого сорбента за счет обеспечения его работоспособности как в зоне жидкого, так и твердого солевого раствора, т.е. сорбент такого типа охватывает рабочий диапазон концентраций как твердых, так и жидкотельных сорбционных термотрансформаторов.

Экспериментальные исследования адсорбционного теплового насоса на базе композитного сорбента «соль в пористой матрице» (Селективный Сорбент Воды, ССВ «CaCl₂/силикагель») показали, что помещение соли в поры силикагеля позволяет существенно повысить энергоемкость сорбционного материала [3, 4].

Примеры некоторых веществ, которые могут быть использованы в качестве рабочих тел сорбционных термотрансформаторов, показаны в таблицах 1, 2. Приведенные данные по упругости водяного пара над кристаллогидратами позволяют рассчитать температурные параметры адсорбционного цикла и подобрать оптимальные рабочие тела для различных практических приложений. Фазовое равновесие в системе соль – вода довольно точно описывается уравнением прямой вида $y = ax + b$ в координатах $\ln P - 1/T$, поэтому, для построения линии диссоциации кристаллогидрата достаточно знать величину парциального давления паров воды над ним при двух различных температурах. При этом в соответствии с правилом фаз Гиббса давление над кристаллогидратом не зависит от степени прохождения реакции.

Примеры некоторых веществ, которые могут быть использованы в качестве рабочих тел сорбционных термотрансформаторов, показаны в таблицах 1, 2. Приведенные данные по упругости водяного пара над кристаллогидратами позволяют рассчитать температурные параметры адсорбционного цикла и подобрать оптимальные рабочие тела для различных практических приложений. Фазовое равновесие в системе соль – вода довольно точно описывается уравнением прямой вида $y = ax + b$ в координатах $\ln P - 1/T$, поэтому, для построения линии диссоциации кристаллогидрата достаточно знать величину парциального давления паров воды над ним при двух различных температурах. При этом в соответствии с правилом фаз Гиббса давление над кристаллогидратом не зависит от степени прохождения реакции.

Таблица 1 – Температуры диссоциации кристаллогидратов и гидроксидов металлов при различных давлениях (t в °С, p в мм рт.ст.) [5]

<i>BaCl₂·2H₂O</i>		<i>CuSO₄·5H₂O</i>		<i>Me(OH)₂ ↔ MeO + H₂O</i>				
					<i>Ca(OH)₂</i>	<i>Sr(OH)₂</i>	<i>Ba(OH)₂</i>	<i>LiOH</i>
<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
18,25	2,97	13,95	2,99	9,2	349	452	630	561
25,68	5,46	20,46	5,06	17,4	389	488	670	594
25,90	5,55	26,30	8,07	31,5	408	524	710	628
28,85	7,12	30,20	10,90	55	428	561	749	662
31,65	8,94	34,75	15,31	92	448	597	789	700
36,45	12,74	39,55	21,45	149	468	634	829	740
36,85	13,11	39,20	21,73	234	488	670	870	782
37,80	13,48			355	507	706	910	826
48,45	21,12			526	527	742	951	875
				760	547	778	998	924

Таблиця 2 – Температури диссоциации кристаллогидратов при различных давлениях (t в °С, p в мм рт.ст.) [5]

$Ba(OH)_2 \cdot 16H_2O$		$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$		$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$		$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$		$FeSO_4 \cdot 7H_2O$		$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$		$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	
t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p
12	9,2	12,2	9,2	6,80	4,6	15	8,76	30,67	21,76	18,00	8,41	14,95	4,87
22	17,4	22,2	17,4	10,82	6,4	20	12,99	39,96	39,94	20,45	10,07	20,05	7,58
32	31,5	32,2	31,5	15,00	8,8	25	18,59	44,45	52,86	25,15	14,70	25,75	12,17
42	55	42,2	55	17,28	10,5	30	26,83	46,43	59,63	28,35	19,13	30,75	18,18
52	92	52,2	92	20,15	13,1					29,95	21,39	40,02	37,90
62	149	62,2	149	23,02	16,2							41,42	41,89
		72,2	234	27,00	21,6							43,40	48,37
		82,2	355	15,00	9,00							47,45	64,31
				20,00	12,93								
				25,00	19,20								
				30,00	27,05								

Диаграмма $\ln P-1/T$ удобна для построения адсорбционного цикла и позволяет оценить степень отклонения действительных процессов от равновесных. На рис. 3 показаны линии равновесия реакций образования/разложения химических соединений, построенные по данным из табл. 1. Для упрощения процедуры анализа температурных параметров адсорбционного цикла шкала давления преобразована в температурную, и линии равновесия представлены в виде зависимости температуры сорбата от температуры сорбента:

$$\frac{1}{T_{рез/сор}} = A \cdot \frac{1}{T_{конд/вип}} + B.$$

Выбор оптимальных рабочих тел для адсорбционного теплового насоса в каждом отдельном случае зависит от требуемого температурного уровня теплоснабжения и температурных параметров имеющихся источников высоко- и низкопотенциальной энергии. При использовании электрического нагрева десорбера регенерацию сорбента можно осуществлять при высокой температуре, поэтому для такого варианта наиболее подходящими являются реакции с большой температурной депрессией – линии 3, 4, 5, 6 на рис. 3.

Диаграмма показывает, что даже при низких параметрах низкопотенциального источника (0 °С и ниже) эти сорбенты имеют температуру адсорбции, значительно превышающую уровень, необходимый для теплоснабжения жилого дома. Таким образом, благодаря высокому температурному напору в аппаратах, применение данных материалов в качестве рабочих тел адсорбционного теплового насоса позволит создавать адсорбционные агрегаты с небольшой теплообменной поверхностью и, соответственно, малой тепловой инерционностью.

К недостаткам рассмотренных сорбционных пар можно отнести то, что применение в качестве сорбата воды не позволяет использовать низкопотенциальный источник с минусовыми температурами – нижний предел ограничивается температурой заморозания воды.

С целью устранения указанных недостатков нами изучена возможность оборудования адсорбционного теплового насоса дополнительным сорбером/десорбером, способным поглощать/выделять пары воды при низких температурах и совмещать функции конденсатора и испарителя.

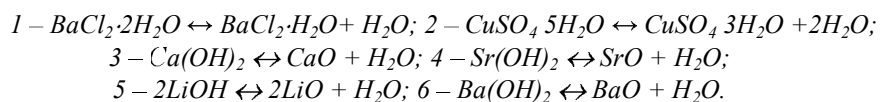
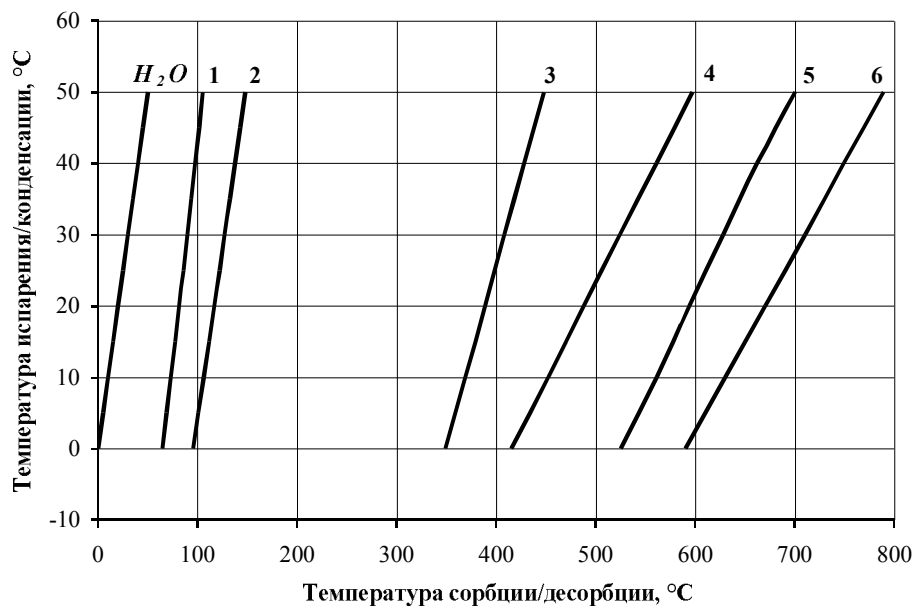


Рис. 3 – Линии равновесия химических реакций

В качестве рабочего тела такого низкотемпературного сорбера/десорбера могут быть использованы кристаллогидраты со слабой связью кристаллизационной воды, давление над которыми близко к давлению над чистой водой. Примеры соединений, удовлетворяющих этому условию, приведены на рис. 4.

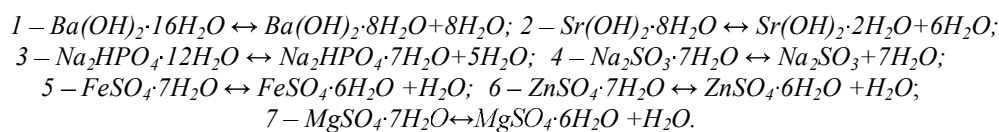
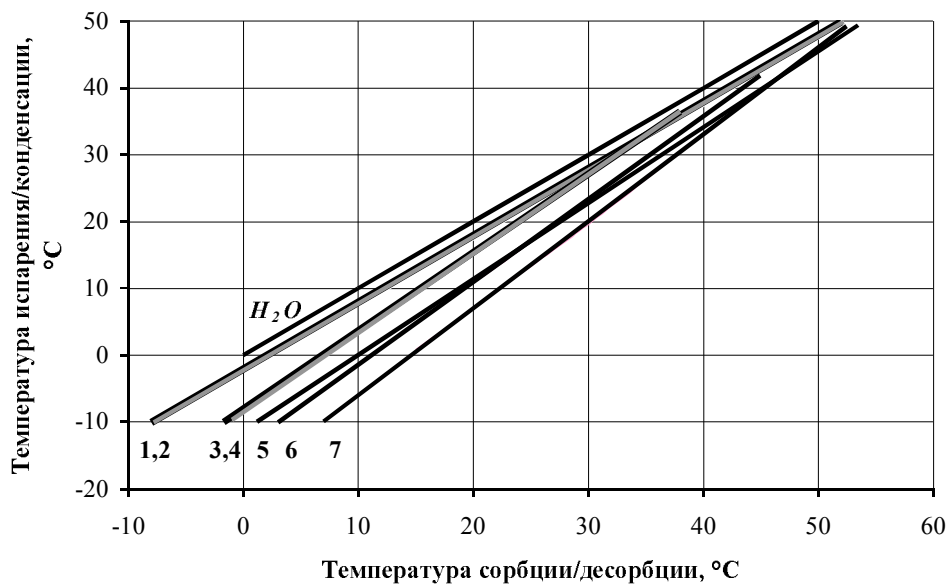


Рис. 4 – Температурная зависимость фазового равновесия

При минусовых температурах давление над кристаллогидратами несколько ниже, чем над водой (льдом), но, благодаря развитой поверхности гранулированной структуры, эти материалы могут обеспечить достаточно высокую интенсивность массообмена даже при низком давлении паров воды. Кроме того, замена процесса конденсации процессом сорбции способствует увеличению величины теплового эффекта и, соответственно, повышению коэффициента преобразования теплового насоса.

Выводы

Применение в качестве рабочих тел адсорбционных тепловых насосов оксидов и солей щелочных металлов, сорбционное действие которых основано на эффекте обратимых термохимических реакций, позволит существенно повысить энергетические показатели адсорбционных агрегатов.

В адсорбционных тепловых насосах, работающих с потреблением электрической энергии, перспективно использование сорбционных материалов на основе высокотемпературных химических реакций с большой температурной депрессией.

Литература

1. А.с. 1477999 СССР, МКИЗ F 25 В 17/00. Способ работы сорбционной холодильной установки периодического действия / Д.М. Чалаев и др. – № 4039177/23–06; заявл. 18.03.86; опубл. 07.05.89, Бюл. №17.
2. Пат. 2162009 Российская Федерация, МКИЗ В 01 J 20/02, В 01 J 20/16. Сорбент для адсорбционных холодильных установок / Д.М. Чалаев и др. – № 98119672/12; заявл. 30.10.1998; опубл. 20.01.2001.
3. Чалаев Д.М. Дослідження адсорбційного теплового насоса, що працює із застосуванням оборотних термохімічних реакцій / Д.М. Чалаев, В.С. Шаврин, Н.О. Дабіжа, Т.В. Корінчевська, Л.С. Осадча // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2010. – Вип. 37. – С. 255-261.
4. M. Tokarev. New composite sorbent CaCl₂ in mesopores for sorption cooling/heating / Mikhail Tokarev, Larissa Gordeeva, Vyacheslav Romannikov, Ivan Glaznev, Yuri Aristov // Int. J. Therm. Sci. – 2002. – V. 41. – P. 470–474
5. Landolt-Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen. – Berlin: Verlag von Julius Springer, 1912. – 1313 с. УДК 664.8.047

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СУШКИ ТЕРМОЛАБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ

Дабіжа Н.А.

Институт технической теплофизики НАН Украины, г. Киев

Обоснована целесообразность регулирования влагосодержания сушильного агента с помощью теплового насоса при низкотемпературной сушке термолабильных материалов до низкого остаточного влагосодержания.

The expedience of drying agent humidity regulation by a heat pump in the low temperature drying of thermo labile materials to low residue moisture content is founded.

Ключевые слова: термолабильные материалы, сушка, изотермы адсорбции, кинетика сушки, тепловой насос, удельные энергозатраты

Растущие потребности в новых высококачественных продуктах и энергосберегающих процессах, а также проблемы защиты окружающей среды стимулируют исследования и разработки в области технологии сушки.

Согласно статистическим данным [1] на проведение процессов термического обезвоживания расходуется от 10 до 25 % энергии, потребляемой в промышленном секторе промышленно развитых стран. При этом на процессы обезвоживания в пищевой и плодopерерабатывающей промышленности приходится от 12 до 27 % общих затрат энергии на сушку. Таким образом, учитывая высокую стоимость энергоресурсов, при исследовании процессов сушки и проектировании сушильного оборудования расход энергии является определяющим фактором.

В последнее время в связи с подходом, ориентированным на потребительский рынок, предъявляются повышенные требования к качеству высушенного конечного продукта, особенно к такому традиционно сельскохозяйственному сырью как фрукты, травы, семена и т.д. Основным свойством материалов растительного происхождения как объектов сушки является термолабильность, обусловленная их хими-