

Беляновська О.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Сухий К.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Пустовой Г.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Єр'омін О.О.

Національна металургійна академія України

Сухий М.К.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Фролова Л.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

КРИТЕРІЇ ПІДБОРУ РОБОЧИХ ПАР ДЛЯ АДСОРБЦІЙНИХ ХОЛОДИЛЬНИХ ПРИСТРОЇВ

Встановлено загальні принципи та розроблено алгоритм підбору робочих пар «адсорбент – хладоагент» для адсорбційних холодильних установок. Визначено основні вимоги до адсорбентів та хладоагентів. Порівняно основні переваги та недоліки хладоагентів – води, метанолу, етанолу та аміаку та проаналізовано границі їх застосування, які визначаються температурою охолоджуваного середовища, яку необхідно підтримувати. Обґрунтовано основні критерії підбору робочих пар: вид та потенціал джерела теплоти для регенерації адсорбента, наявність контакту людини, адсорбента та адсорбата при експлуатації адсорбційної холодильної установки, обмежує температуру регенерації адсорбента до 90°C та визначає необхідність використання нетоксичних речовин в якості хладоагентів. Показано, що іншим ключовим напрямком при підборі робочих пар для адсорбційних холодильних установок є холодопродуктивність та адсорбційна ємність адсорбента, яка визначає масу та об'єм адсорбента, які необхідні для забезпечення необхідної холодопродуктивності, що визначає габаритні розміри адсорбера. Показано основні переваги та недоліки основних хладоагентів. Показано основні переваги використання композитів «сіль в поринній матриці» в порівнянні з традиційними адсорбційними середовищами.

Ключові слова: адсорбційна холодильна установка, гранична адсорбція, хладоагент, композитний адсорбент.

Постановка проблеми. Парові компресорні холодильні установки та системи кондиціонування залишаються одними з найбільш серйозних енергоспоживачів [1, с. 147–154]. Альтернативою цим пристроям є адсорбційні холодильні установки, які є перспективними для охолодження, виробництва льоду та автоматичного кондиціонування, збереження ліків та харчових продуктів в віддалених районах [2, с. 105–315]. До переваг адсорбційних холодильних установок відносяться відсутність рухомих частей, стійкість до вібрацій, широкий вибір адсорбентів, невелика вартість, простота конструкції системи та експлуатації.

До недоліків та обмежень даних пристроїв слід віднести значні габаритні розміри та низьку пропускну здатність при їх експлуатації. Ключевим фактором, який визначає експлуатаційні характеристики подібних пристроїв є робоча пара «адсорбент – адсорбат».

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Адсорбційна холодильна установка включає наряду з холодильною камерою, випарником та конденсатором, адсорбер заповнений адсорбентом, який поглинає адсорбат, тобто робочу речовину, в результаті випаровування якої відбувається відведення теплоти від охолоджуваного середовища,

та пристрій для підведення теплоти до адсорбенту при його регенерації, наприклад, сонячний колектор [3, с. 165–171]. Робота здійснюється в два етапи: отримання холоду та регенерація адсорбенту.

В якості робочих пар в адсорбційних холодильних установках використовують активоване вугілля, цеолітові молекулярні сита та силікагелі. В останніх в якості адсорбата використовують переважно воду. Також використовують сверх-активоване вугілля та волокно з активованого вугілля [2, с. 105–315], а в якості хладагента використовують етанол або метанол. Swaraj Kumar B. та ін. [4] запропонували методику підбору термодіагностичного матеріалу для гібридної системи акумулювання теплової енергії. Було б доцільно запропонувати оцінити ефективність робочих пар для адсорбційних холодильних установок.

Мета роботи – розробити алгоритм підбору робочих пар для адсорбційних холодильних установок. Для досягнення даної мети поставлені наступні задачі:

- визначити основні вимоги до робочих рідин – хладагентів;
- порівняти основні переваги та недоліки хладагентів;
- визначити основні вимоги до адсорбентів;
- встановити основні фактори, які впливають на вибір адсорбента.

Виклад основного матеріалу дослідження. Першим кроком при підборі робочих пар є встановлення робочої речовини (хладагенту), тобто адсорбата. Типові вимоги до неї:

- а) низький питомий об'єм в рідкому стані;
- б) низька молекулярна маса;
- в) низька в'язкість;
- г) висока теплопровідність;
- д) хімічна стабільність при експлуатаційному інтервалі температур;
- е) нетоксичність, неагресивність, негорючість;
- ж) відсутність екологічних проблем при експлуатації;
- з) доступність;
- и) низька вартість;
- к) можливо нижча теплота випаровування;
- л) можливо низькі тиски насичення при температурах експлуатації.

Для холодильних машин та установок до цих вимог додаються температура випаровування нижче 0°C та висока прихована теплота випаровування.

Крім того, слід встановити:

- а) чи планується її використання в безпосередньому контакті за людиною;

- б) до якої температури необхідно охолодити середовище;

- в) яким має бути падіння температури.

При безпосередньому контакті робочої рідини з людиною, вочевидь, необхідно використовувати не лише доступну рідину, але й безпечну, тобто воду. До переваг води відносяться високі значення прихованої теплоти випаровування та малий питомий об'єм в рідкому стані, що сприяє невеликим значенням маси хладагента, яка необхідна для відведення теплоти від охолоджуваного середовища (табл. 1).

Метанол, етанол та аміак видаються значно менш ефективними. Але охолодження в цьому випадку буде лише до 0–5°C, інакше можна використовувати метанол, етанол, аміак та ін.

До того, важливим критерієм є температура регенерації адсорбента, яка за наявності контакту з людиною повинна відповідати діючим санітарним нормам. В той же час, поглинання адсорбата тобто адсорбція, та теплота адсорбції визначають масу адсорбента в адсорбційному модулі, тобто в кінцевому сенсі конструктивні параметри сонячного колектора. Так, показано, що гранична адсорбція має бути не менш за 0,5 кг/кг, що дозволяє досягти компактного розміру адсорбційного модуля.

До підбору робочих рідин (хладагентів) для адсорбційних холодильних установок (рис.) додаються наступні критерії підбору: температура в холодильній камері та теплота випаровування.

Так, вода дозволяє досягти високих значень холодопродуктивності, але низьких температур в холодильній камері в цих умовах досягти термодинамічно неможливо. Альтернативою стають аміак, етиловий спирт, метиловий спирт тощо.

До ключових факторів при підборі адсорбента слід віднести граничну адсорбцію, яка визначає необхідні масу та об'єм адсорбенту (табл. 2).

Об'єм традиційних силікагелів, необхідних для експлуатації адсорбційної холодильної установки 0,09–0,54 м³. Значні об'єми вимагають для регенерації, вочевидь, значних витрат теплоносіїв

Таблиця 1
Маса хладагента, яка необхідна для відведення від холодильної камери 55271 кДж/добу

| Робоча рідина | T _{ev} , °C | ΔH _{ev} , (кДж/кг) | Маса хладагента |
|---------------|----------------------|-----------------------------|-----------------|
| Вода (чиста) | 0 | 2450 [5, р. 808] | 22,56 |
| Метанол | –97.6 | 1170 [5, р. 808] | 47,24 |
| Аміак | –77.3 | 1370 [5, р. 808] | 40,34 |
| Етанол | – | 919 [6, р. 4707] | 60,14 |

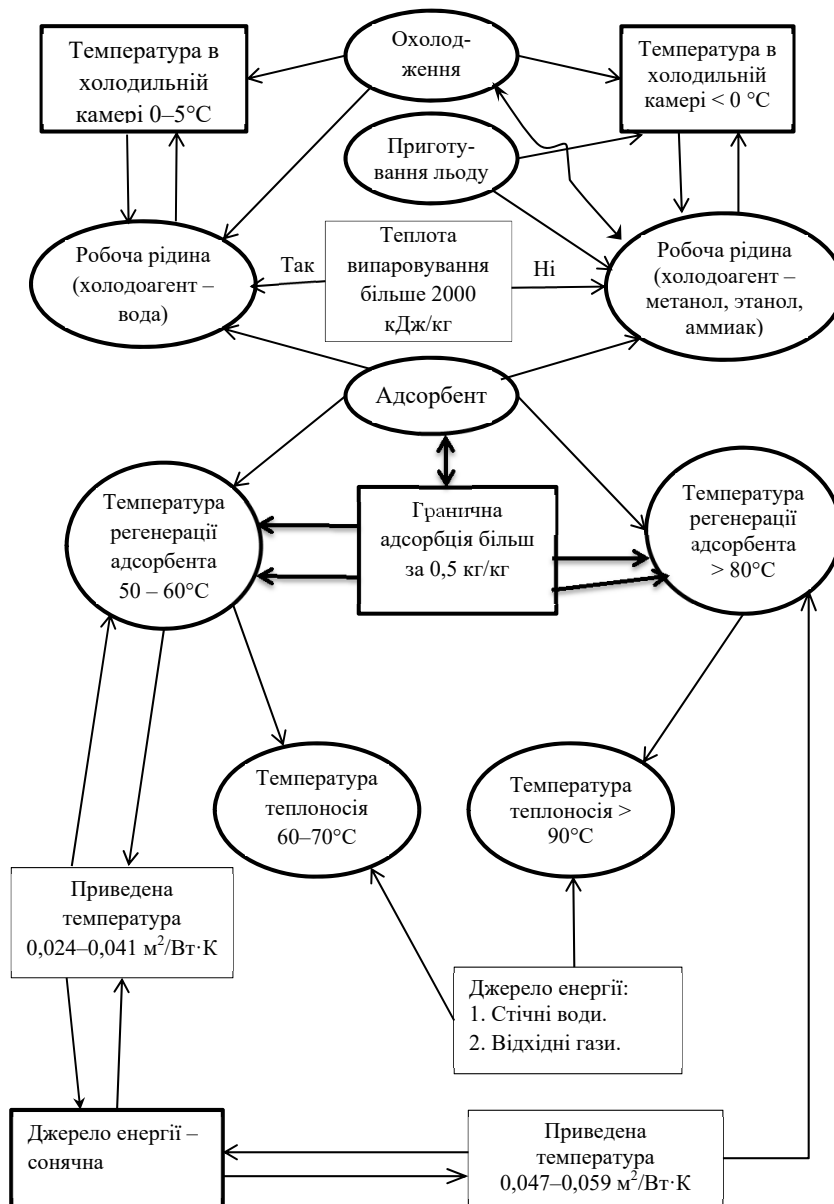


Рис. Алгоритм підбору адсорбента та робочої рідини для систем холодопостачання

Таблиця 2

Маса адсорбента, яка необхідна для поглинання 22,56 кг води, яка необхідна для відведення від холодильної камери 55271 кДж/добу

| Адсорбент | Гранична адсорбція $A_{\text{гн}}$, кг/кг | Маса адсорбента, кг | Об'єм адсорбента, м ³ | Температура регенерації, °С | Джерело |
|---------------------------------------|--|---------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| Силікагель КСМ № 6п | 0.20 | 112,8 | 0,16 | 150 | [7] |
| Силікагель КСК № 1 | 0,06 | 376,0 | 0,54 | 150 | [7] |
| Силікагель КСМ № 6с | 0,33 | 68,364 | 0,09 | 150 | [7] |
| Силікагель Туре 3А | 0.32 | 70,5 | 0,11 | 100 | [8, pp. 1631–1642] |
| Силікагель RD | 0.36 | 62,67 | 0,09 | 100 | [8, pp. 1631–1642] |
| Силікоалюмофосфат | 0,25 | 90,24 | 0,13 | 60 | [9, p. 85–95] |
| Силікагель 20 % – натрій ацетат 80 % | 1,046 | 40,50 | 0,06 | 60 | [10, p. 52–58] |
| Силікагель 20 % – натрій сульфат 80 % | 0,557 | 21,57 | 0,03 | 90 | [10, p. 52–58] |

з доволі високими значеннями температури. Мінімальні значення мас та об'ємів адсорбента отримані для композитів «силікагель – натрій ацетат» та «силікагель – натрій сульфат», гранична адсорбція води якими перевищує традиційні силікагелі близько в 2–4 рази.

З точки зору конструктивних обмежень, слід використовувати адсорбенти, гранична адсорбція яких не менш за 0,5 кг/кг. Для регенерації адсорбента доцільно використовувати стічні води або відхідні гази з температурами, які не менш, ніж на 10°C більше температур регенерації. Іншим варіантом є енергія випромінювання, яка підводиться за допомогою сонячного колектора.

При підборі колекторів слід враховувати приведені температури та температури регенерації адсорбентів. Десорбція води з адсорбентів з температурою регенерації в інтервалі 50–60°C відбувається, якщо середня температура теплоносія на 20–35°C більше температури навколишнього середовища, що при середній інтенсивності сонячного випромінювання в 850 Вт/м² відповідає діапазону приведеної температури 0,024–0,041 (м²·К)/Вт [11, с. 9–15].

При температурі регенерації адсорбента більше за 80°C температура теплоносія має бути вищою, ніж температура навколишнього середовища на 40–50°C, що відповідає діапазону приведених $T_{пр} = 0,047–0,059$ (м²·К)/Вт та вище [11, р. 9–15].

Отже, ключевими критеріями при підборі є наявність контакту з людиною протягом циклу, що визначає температуру регенерації адсорбента та характер джерела теплової енергії, яке використовується для регенерації.

З іншого боку, холодопродуктивність адсорбційної холодильної установки визначається при-

хованою теплою пароутворення робочої рідини. Крім того, необхідно врахувати і потенціал джерела. Слід також враховувати максимальну величину адсорбції і, отже, масу та об'єм адсорбента, яка необхідна поглинання робочої рідни протягом циклу, і отже, конструктивні характеристики адсорбційної холодильної установки.

Висновки:

1. Розроблено загальні принципи та розроблено алгоритм підбору робочих пар «адсорбент – адсорбат» для адсорбційних холодильних установок. Визначено ключеві принципи та критерії підбору адсорбентів та хладоагентів.

2. Обґрунтовано, що основними критеріями підбору робочих пар вид та потенціал джерела теплоти для регенерації адсорбента, наявність контакту людини, адсорбента та адсорбата при експлуатації теплотрансформатора, яка обумовлює необхідність використання нетоксичних та неагресивних речовин та обмежує температуру регенерації адсорбента до 90°C. Показано, що іншим ключовим напрямком при підборі робочих пар для адсорбційних холодильних установок є холодопродуктивність та адсорбційна ємність адсорбента, яка масу та об'єм адсорбента, яка необхідна для компенсації необхідного теплового навантаження, що визначає габаритні розміри адсорбера.

3. Обґрунтовано критерії підбора робочих пар для холодильних машин та установок: температура охолоджуваного середовища, яка визначає вид використовуваного адсорбату – хладоагенту, теплота випаровування хладоагенту, вид та потенціал джерела теплової енергії, який використовується для регенерації адсорбента, гранична адсорбція адсорбента.

Список літератури:

1. Keleher M., Narayanan R. Performance analysis of alternative HVAC systems incorporating renewable energies in sub-tropical climates // *Energy Procedia*. 2019. Vol. 160. P. 147–154
2. Zhang X., Wang F., Lei X., Wang Y., Wang Y. Influential factors and optimization analysis of adsorption refrigeration system performance // *AIP Advances*. 2020. Vol. 10, 105315. doi: 10.1063/5.0026131
3. Беляновська, О. А., Пустовой, Г. М., Сухий, К. М., Губинський, М. В., Сухий, М. П., Дорошенко, О. В., Сергієнко, Я. О. Експлуатація адсорбційних холодильних установок на основі композитів «силікагель – натрій сульфат» для зберігання сільськогосподарської продукції // *Холодильна техніка та технологія*. 2019. Т. 55(3). С. 165–171.
4. Swaraj Kumar B., Varghese J., Jacob J. Optimal Thermochemical Material Selection for a Hybrid Thermal Energy Storage System for Low Temperature Applications Using Multi Criteria Optimization Technique, *Materials Science for Energy Technologies* (2022), doi: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.10.005>
5. Girnuk I., Tokarev M., Aristov Yu. Thermodynamic Analysis of Working Fluids for a New “Heat from Cold” Cycle // *Entropy*. 2020. Vol. 22. P. 808.
6. Boruta, P.; Bujok, T.; Mika, Ł.; Sztékler, K. Adsorbents, Working Pairs and Coated Beds for Natural Refrigerants in Adsorption Chillers—State of the Art. *Energies*. 2021. Vol. 14. P. 4707. <https://doi.org/10.3390/en14154707>

7. State Standard 3956-76. Silica gel for industrial use. Specifications. M., Publishing Office of State Standards, 13.
8. Ng K.C., Chua N.T., Chung C.Y., Loke C.H., Kasiwagi T., Akisawa A., Saha B.B. (2001). Experimental investigation of silica gel water adsorption isotherm characteristics. *Applied Thermal Engineering*. 21, 1631–1642.
9. Freni, A., Maggio, G., Sapienza, A., Frazzica, A., Restuccia, G., Vasta, S. Comparative analysis of promising adsorbent/adsorbate pairs for adsorptive heat pumping, air conditioning and refrigeration, *Applied Thermal Engineering*, 2016. Vol. 104. P. 85–95.
10. Sukhyi K., Belyanovskaya E., Kovalenko V., Kotok V., Sukhyi M., Kolomiyets E., Gubynskyi M., Yeromin O., Prokopenko O. The study of properties of composite adsorptive materials “silica gel – crystalline hydrate” for heat storage devices. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 91, № 1. P. 52–58.
11. Сухий К.М., Козлов Я.М., Беляновська О.А., Прокопенко О.М., Суха І.В., Дорошенко О.М. Експлуатаційні характеристики полімерних сонячних колекторів для адсорбційних холодильних геліоустановок // *Холодильна техніка і технологія*. 2018. Т. 54, № 1. С. 9–15.

Belyanovskaya E.A., Sukhyi K.M., Pustovoy G.M., Yeromin O.O., Sukhyi M.K., Frolova L.A.
CHOICE CRITERIA OF WORKING PAIRS FOR ADSORPTIVE CHILLERS

General principles have been established and an algorithm for the selection of working pairs ‘adsorbent – refrigerant’ for adsorption refrigerating units has been proposed. The main requirements for adsorbents and refrigerants are defined. The main advantages and disadvantages of refrigerants such as water, methanol, ethanol and ammonia are compared, and the limits of their use, which are determined by the temperature of the cooled medium which must be maintained are analyzed. The main criteria for the selection of working pairs are substantiated: the type and potential of the heat source for the regeneration of the adsorbent, the presence of human contact, the adsorbent and the adsorbate during the operation of the adsorption refrigerating unit, limits the temperature of the regeneration of the adsorbent to 90°C and determines the need to use non-toxic substances as refrigerants. It is shown that another key direction in the selection of working pairs for adsorption refrigeration units is the cooling capacity and adsorption capacity of the adsorbent, which determines the mass and volume of the adsorbent, which is necessary to ensure the necessary cooling capacity, which determines the overall dimensions of the adsorber. The crucial advantages and disadvantages of the main refrigerants are shown. The main advantages of using composites ‘salt in porous matrix’ compared to traditional adsorption media are shown.

Key words: adsorptive chiller, maximal adsorption, refrigerant, composite adsorbent.