

УДК 541.183+621.577

ПРЕДЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АДсорбЦИОННОГО ТЕПЛОВОГО НАСОСА

В.Л. Зеленко, Л.И. Хейфец

(кафедра химической технологии и новых материалов; e-mail: heifets@tech.chem.msu.ru)

На основе представления о нерекуперируемых потерях энергии в диссипативных процессах малого масштаба проведена оценка верхней границы эффективности теплового насоса, достижимой в отсутствие потерь при теплообмене с теплоносителем, но с учетом неравновесности процесса неизотермического переноса пара. Эта величина меньше термодинамически равновесной эффективности и является более точным ориентиром при поиске рациональных схем организации процесса.

Постановка задачи

В реальных динамических системах возникают диссипативные процессы столь малого масштаба, что невозможно в принципе или по техническим и экономическим причинам рекуперировать диссипируемую в этих процессах энергию. Далее такие процессы будем называть диссипативными процессами с нерекуперируемыми потерями энергии (ДПНЭ). Эти процессы, как впрочем и любые диссипативные процессы, являются источниками энтропии в системе. В короткоцикловых адсорбционных системах разделения газов масштабом ДПНЭ является протяженность фронта адсорбции [1], в энергоустановках с химическим окислением топлива – размер каталитической вставки, синхронизирующей скорости окисления топлива и расширения газовой смеси в турбине [2]. Учет производства энтропии в ДПНЭ позволяет оценить предельно достижимую эффективность, которая в отличие от эффективности равновесной системы определяет более реалистичную границу возможного повышения эффективности реальных систем. Проиллюстрируем это на примере адсорбционного

теплового насоса. На рис. 1 показана принципиальная схема тепловых потоков в адсорбционном тепловом насосе. В установившемся периодическом режиме устройство получает теплоту Q_{hs} от источника с температурой T_{hs} , теплоту Q_{ev} – от холодильной камеры с температурой T_{ev} и отдает полученную теплоту Q_s во внешнюю среду с температурой T_{env} . Эффективность рабочего цикла адсорбционного теплового насоса характеризует параметр $\eta = Q_{ev}/Q_{hs}$, равный количеству произведенного холода на единицу затраченной теплоты и обозначаемый в литературе английской аббревиатурой COP (*coefficient of performance*) [3]. Для равновесного цикла эффективность (η_c) адсорбционного теплового насоса можно выразить через указанные значения температуры [3]:

$$\eta_c = \frac{Q_{ev}}{Q_{hs}} = \frac{T_{ev}}{T_{hs}} \cdot \frac{T_{hs} - T_{env}}{T_{env} - T_{ev}}. \quad (1)$$

Типовой цикл адсорбционного теплового насоса состоит из двух изобар (стадии адсорбции и регенерации адсорбента) и двух изостер (стадии нагрева и

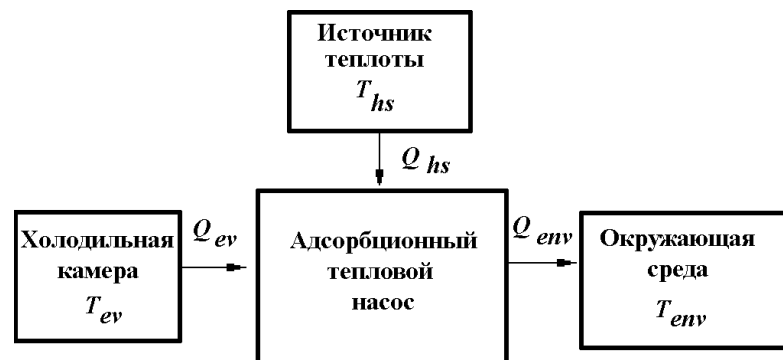


Рис. 1. Принципиальная схема тепловых потоков в тепловом насосе: *hs* – источник теплоты (нагревающая система), *env* – окружающая среда; *ev* – испаритель холодильной камеры

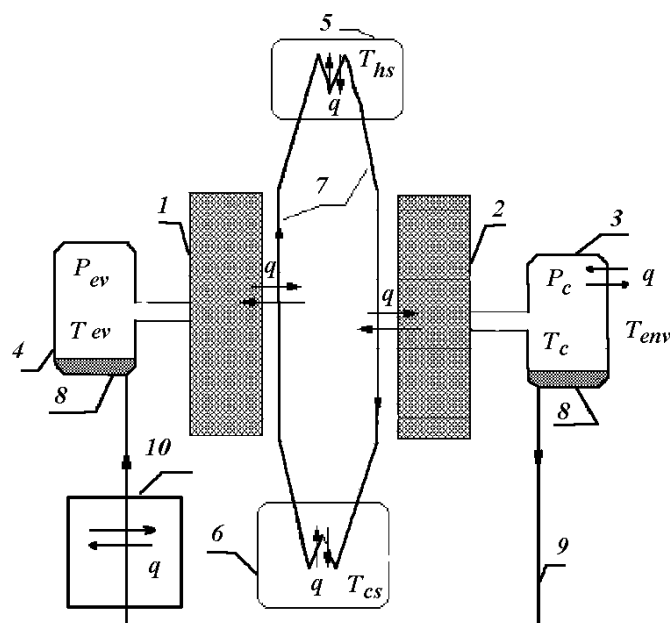


Рис. 2. Детализированная схема теплового насоса: 1, 2 – адсорберы, 3 – конденсатор, 4 – испаритель, 5 – нагревающая система для теплоносителя, 6 – охлаждающая система для теплоносителя (cs), 7 – циркуляционный контур теплоносителя, 8 – жидкость (рабочее тело), 9 – контур рабочей жидкости с холодильником 10 ($T_{cs} = T_{env}$, q – теплообмен)

охлаждения адсорбента) [3–7]. На стадии изобарической адсорбции адсорбер соединен по газовой фазе с испарительным отделением холодильной камеры, в которой поддерживается постоянная температура T_{ev} и соответствующее этой температуре равновесное давление пара рабочего тела $p_{ev} = p(T_{ev})$. На стадии изобарической регенерации адсорбер соединен с конденсатором, в котором в условиях конденсации пара поддерживаются постоянная температура T_c , равная температуре окружающей среды ($T_c = T_{env}$), и соответствующее этой температуре равновесное давление пара $p_c = p(T_c)$. Для повышения эффективности адсорбционного теплового насоса предложено регенерировать теплоту адсорбции [3, 4].

Тепловой насос с регенерацией теплоты адсорбции имеет два внутренних циркуляционных контура (рис. 2): контур рабочей жидкости, по которому сконденсированное вещество возвращается из конденсатора в испарительную камеру, и контур теплоносителя [6]. В процессе адсорбции адсорбент охлаждается потоком теплоносителя, что способствует увеличению количества адсорбата. В процессе регенерации адсорбент нагревается потоком теплоносителя, что способствует уменьшению количества адсорбата. Расчетным путем в работах [4–7] и экспериментально в работах [8, 9] показано, что оптимизируя процессы теплообмена в разных элементах теплового

насоса не удается достигнуть равновесного значения η_c . Процессы нагрева и охлаждения адсорбента и теплоносителя могут быть равновесными. Потерями при охлаждении рабочей жидкости в испарительной камере можно пренебречь, поскольку их значение мало по сравнению с теплотой испарения. Тем не менее значительная разница между равновесной эффективностью и эффективностью, достигнутой экспериментально или вычисленной теоретически, указывает на то, что в рабочем цикле теплового насоса присутствуют диссипативные структуры, характерный масштаб которых много меньше размера теплообменных устройств. Существенной особенностью изобарических стадий адсорбции и регенерации является постоянство давления пара рабочего тела в слое адсорбента. В условиях приемлемой производительности теплового насоса поток пара достигает такой величины, при которой формируется тонкий температурный пограничный слой вблизи фазы либо адсорбента (стадия адсорбции), либо конденсата (стадия регенерации). Именно эти пограничные слои ответственны за диссипативные процессы, а их масштаб не позволяет рекуперировать диссипируемую в них энергию. Вот почему процессы в этих пограничных слоях являются неустранимыми диссипативными процессами. По аналогии с работой [6] оценим производство энтропии при переносе пара.

Производство энтропии на стадии изобарической адсорбции

Адсорбер по фазе пара соединен с испарительной камерой. В испарительной камере при постоянных температуре T_{ev} и давлении насыщенного пара p_{ev} **равновесно** испаряются dm молей рабочего тела, например воды. Этот пар при постоянном давлении p_{ev} **неравновесно** нагревается в адсорбере до текущей температуры слоя адсорбента T и далее **равновесно** адсорбируется. Слой адсорбента, имеющий текущую температуру $T > T_{ev}$, передает пару $c_p \cdot dm \cdot (T - T_{ev})$ джоулей теплоты. При этом энтропия слоя уменьшается на величину

$$d_2s = -c_p \cdot dm \cdot (T - T_{ev}) / T,$$

а энтропия пара увеличивается на величину

$$d_1s = c_p \cdot dm \cdot \ln(T / T_{ev}),$$

где c_p (Дж/моль·К) – мольная теплоемкость пара. Полное изменение энтропии при переносе dm молей пара из холодильной камеры в адсорбер можно представить как

$$d_a s = d_1s + d_2s = c_p \cdot dm \cdot \left[\frac{T_{ev}}{T} - \ln \frac{T_{ev}}{T} - 1 \right]. \quad (2)$$

Если ввести величину $q = (T - T_{ev}) / T_{ev}$, то, представляя выражение в квадратных скобках формулы (2) в виде ряда по степеням q , нетрудно убедиться, что выполняется неравенство $d_a s > 0$. Очевидно, на входе пара в слой адсорбента имеется источник энтропии, обусловленный ДПНЭ, возникшей при неравновесном нагреве пара. Дифференциал dm можно выразить через дифференциал изобары адсорбции $w(T)_{p=\text{const}}$

$$dm = m_0 \left| \frac{dw}{dT} \right|_p dT, \quad (3)$$

где w – адсорбция пара в молях на единицу массы сухого адсорбента, m_0 – масса сухого адсорбента в адсорбере (знак модуля означает, что с увеличением температуры адсорбента величина адсорбции уменьшается). В стационарном цикле количество адсорбата на стадии адсорбции увеличивается от величины $w_1 = w(p_{ev}, T_1)$ до $w_2 = w(p_{ev}, T_2)$. Отсюда по известной изобаре адсорбции можно вычислить начальное (T_1) и конечное (T_2) значения температуры слоя на стадии адсорбции ($T_2 < T_1$). Общее производство энтропии на стадии адсорбции получим, интегрируя выражения (2) с учетом (3)

$$\Delta s_a = -c_p m_0 \int_{T_2}^{T_1} \frac{dw}{dT} \Big|_{p=p_{ev}} \cdot \left[\frac{T_{ev}}{T} - \ln \frac{T_{ev}}{T} - 1 \right] dT. \quad (4)$$

Производство энтропии на стадии изобарической регенерации

Адсорбер по фазе пара соединен с конденсатором. В адсорбере при постоянном давлении p_c , равном давлению насыщенного пара рабочего тела в конденсаторе, и текущей температуре адсорбера T , превышающей температуру в конденсаторе ($T > T_c$), **равновесно** десорбируются dm молей рабочего тела, которые затем **неравновесно** охлаждаются в конденсаторе до температуры T_c . Далее охлажденный пар **равновесно** конденсируется при температуре T_c . При охлаждении пар отдает конденсатору $c_p \cdot dm \cdot (T - T_c)$ джоулей тепла, его энтропия уменьшается на величину $d_1s = c_p \cdot dm \cdot \ln(T_c / T)$, а энтропия конденсатора увеличивается на величину $d_2s = c_p \cdot dm \cdot (T - T_c) / T_c$. Общее изменение энтропии на стадии десорбции можно представить как

$$d_d s = d_1s + d_2s = c_p \cdot dm \cdot \left[\frac{T}{T_c} - \ln \frac{T}{T_c} - 1 \right]. \quad (5)$$

Если ввести величину $g = (T - T_c) / T_c$ и представить выражение в квадратных скобках формулы (5) в виде ряда по степеням g , будет выполняться неравенство $d_d s > 0$. Это означает, что на входе пара в конденсатор имеется источник энтропии, обусловленный ДПНЭ, возникшей при неравновесном охлаждении пара.

В стационарном цикле количество адсорбата в слое на стадии регенерации уменьшается от $w_2 = w(p_c, T_3)$ до $w_1 = w(p_c, T_4)$. По изобарам адсорбции можно вычислить начальное (T_3) и конечное (T_4) значения температуры слоя на стадии регенерации ($T_3 < T_4$). Общее производство энтропии на стадии регенерации можно получить интегрированием выражения (5) с учетом (3)

$$\Delta s_d = -c_p m_0 \int_{T_3}^{T_4} \frac{dw}{dT} \Big|_{p=p_c} \cdot \left[\frac{T}{T_c} - \ln \frac{T}{T_c} - 1 \right] dT. \quad (6)$$

Суммируя выражения (4) и (6), получим полное производство энтропии в стационарном цикле теплового насоса с учетом ДПНЭ ($\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_d$). Используем для упрощения выкладок интегрирование по частям:

$$\begin{aligned} \Delta s = c_p m_0 \{ & w_2 \left[\left(\frac{T_{ev}}{T_2} - \ln \frac{T_{ev}}{T_2} \right) + \left(\frac{T_3}{T_c} - \ln \frac{T_3}{T_c} \right) - 2 \right] - \\ & w_1 \left[\left(\frac{T_{ev}}{T_1} - \ln \frac{T_{ev}}{T_1} \right) + \left(\frac{T_4}{T_c} - \ln \frac{T_4}{T_c} \right) - 2 \right] + \\ & \int_{T_2}^{T_1} \frac{w(p_{ev}, T)}{T} \left(1 - \frac{T_{ev}}{T} \right) dT + \int_{T_3}^{T_4} \frac{w(p_c, T)}{T} \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) dT \}. \quad (7) \end{aligned}$$

Заметим, что величина ΔS не зависит от температуры теплового источника T_{hs} .

Эффективность цикла с ДПНЭ

Баланс энтропии теплового насоса за один стационарный цикл (рис. 1) можно представить в виде:

$$\frac{Q_{ev}}{T_{ev}} + \frac{Q_{hs}}{T_{hs}} + \Delta S = \frac{Q_{ev} + Q_{hs}}{T_c} \quad (8)$$

Теплоту Q_{ev} , отбираемую из холодильной камеры, можно представить как

$$Q_{ev} = L \cdot m_0 (w_2 - w_1) = L \cdot m_0 \cdot \Delta w, \quad (9)$$

где L – теплота испарения рабочего тела (Дж/моль). Эффективность цикла с ДПНЭ (η_L) назовем предельно достижимой эффективностью теплового насоса ($\eta_L = Q_{ev}/Q_{hs}$). Очевидно, что величина η_L меньше величины η_c , поскольку учитывает диссипацию энергии в ДПНЭ. Разделив обе части уравнения (8) на Q_{ev} , получим уравнение относительно предельно достижимой эффективности:

$$\frac{1}{\eta_L} = \frac{1}{\eta_M} J_a \cdot \Delta S^* + \frac{1}{\eta_c}, \quad (10)$$

где $J_a = c_p \cdot T_c / L$ – безразмерный критерий Якоба; $\Delta S^* = \Delta S / (m_0 \cdot c_p \cdot \Delta w)$ – безразмерное производство энтропии за цикл; $\eta_M = 1 - T_c / T_{hs}$ – КПД тепловой машины Карно, работающей между термостатами с температурой T_{hs} и T_c . Величина η_L является верхней границей значений эффективности теплового насоса в отсутствие сопротивления теплопереносу в крупномасштабных элементах.

Пример 1. Рассмотрим адсорбционный тепловой насос, в котором в качестве рабочей пары используются вода и цеолит NaX. Эта система была изучена теоретически [4–6] и исследована экспериментально [8]. Адсорбцию воды w на цеолите NaX авторы представили модифицированным уравнением Дубинина–Астахова [8]:

$$w = 0,261 \cdot \exp\{-5,36 \cdot (\frac{T}{T_s} - 1)^{1,73}\}, \quad (11)$$

где T_s – температура равновесной системы жидкость–пар ($T > T_s$).

Как и в экспериментальной работе [8], примем, что $t_{hs} = 200^\circ\text{C}$, $t_{ev} = 7^\circ\text{C}$, $t_c = 40^\circ\text{C}$. При выбранных значениях температуры термодинамическая эффективность равновесного цикла (η_c) в соответствии с формулой (1) будет составлять 2,87. Минимальную границу влагосодержания цеолита (w_1) можно вычислить по формуле (11), используя значения температур теплового источника и конденсатора, т.е. при $T = T_{hs}$

Т а б л и ц а 1

	$w_1 = 0,0027$ моль/г	$w_2 = 0,0086$ моль/г
$t_{ev} = 7^\circ\text{C}$	$T_1 = 423$ К	$T_2 = 353$ К
$t_c = 40^\circ\text{C}$	$T_4 = 473$ К	$T_3 = 395$ К

и $T_s = T_c$. Оказалось, что $w_1 = 0,0027$ моль воды/г. Максимальное влагосодержание (w_2) положим равным 0,0086 моль воды/г. Используя формулу (11), вычислим значения температур в начале и конце изобарических стадий адсорбции (T_1, T_2) и регенерации (T_3, T_4), соответствующие выбранным величинам адсорбции (w_1, w_2). Эти данные приведены в табл. 1. Решение уравнений (7) и (10) позволило установить, что $\eta_L = 2,33$. Это значение на 25% меньше величины η_c , соответствующей термодинамически равновесному циклу. В то же время оно в 1,5 раза больше максимальной эффективности (1,6), вычисленной на основе решения уравнений теплопереноса в разных элементах теплового насоса [4], и в 3,5 раза больше максимальной эффективности (0,6), достигнутой в экспериментах [8].

Пример 2. Рассмотрим адсорбционный тепловой насос, в котором в качестве рабочей пары используются вода и композитный адсорбент, представляющий собой импрегнированный в пористую силикагельную матрицу хлорид кальция. Серия таких сорбентов разработана в Институте катализа СО РАН [10, 11]. Адсорбция воды на этих сорбентах в широком интервале значений температуры и давления пара воды была детально изучена Ю.И. Аристовым [12]. Обработывая данные из работы [12] методом наименьших квадратов в интервале влагосодержания от 0,006 до 0,04 моль воды/г, получим асимптотическое выражение, представляющее адсорбцию воды на сорбенте с 33,7 мас.% хлорида кальция:

$$w = 0,0486 \cdot \exp(-0,0003 \cdot F). \quad (12)$$

Здесь F – адсорбционный потенциал Поляни ($F = RT \cdot \ln \frac{p_s(T)}{p}$), R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль·К, $p_s(T)$ – равновесное давление пара при температуре T , p – давление пара в слое адсорбента.

Как и в экспериментальной работе [9], примем, что источник теплоты имеет температуру $t_{hs} = 90^\circ\text{C}$, в холодильной камере поддерживается температура $t_{ev} = 10^\circ\text{C}$, в конденсаторе – $t_c = 35^\circ\text{C}$. При выбранных

значениях температуры в соответствии с формулой (1) $\eta_c = 1,715$. Давление насыщенного пара воды в холодильной камере (p_{ev}) и в конденсаторе (p_c) при выбранном значении температуры, вычисленное по уравнению Клапейрона–Клаузиуса [13], оказалось равным 12,1 и 54,2 мбар в холодильной камере и в конденсаторе соответственно. Минимальную границу влагосодержания целита (w_1) можно вычислить по формуле (12), используя значения давления пара в конденсаторе и равновесного давления пара воды при температуре теплового источника ($w_1 = 0,0068$ моль воды/г). Максимальное влагосодержание (w_2) положим равным 0,012 моль воды/г. Используя формулу (12), вычислим значения температуры в начале и конце изобарических стадий адсорбции (T_1, T_2) и регенерации (T_3, T_4), соответствующие выбранным величинам адсорбции w_1, w_2 (табл. 2).

Решение уравнений (7) и (10) позволило определить значение предельно достижимой эффективности ($\eta_L = 1,52$). Оно на 13% меньше вычисленного по формуле (1) значения термодинамически равновесной эффективности η , но в 2,5 раза больше максимальной эффективности (0,6), достигнутой в экспериментах [9]. Заметную разницу между η_L и максимальной эффек-

Работа выполнена при частичной поддержке гранта INTAS 03-51-6260.

Т а б л и ц а 2

	$w_1 = 0,0068$ моль/г	$w_2 = 0,012$ моль/г
$t_{ev} = 10^\circ\text{C}$	$T_1 = 335$ К	$T_2 = 318$ К
$t_c = 35^\circ\text{C}$	$T_4 = 363$ К	$T_3 = 344$ К

тивностью, вычисленной на основе решения уравнений теплопереноса или полученной экспериментально, можно частично объяснить потерями теплоты на нагрев с последующим охлаждением элементов конструкции теплового насоса.

Таким образом, учет неравновесности, связанной с переносом пара, позволяет оценить верхнюю границу эффективности теплового насоса, достижимую в отсутствии потерь при теплообмене с теплоносителем. В рассмотренных примерах указанная граница значительно превосходит эффективность, достигнутую в экспериментах, подтверждая тем самым, что существуют значительные резервы совершенствования реальных устройств.

Авторы благодарят Б.Н. Окуневу за конструктивное обсуждение проблемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленко В.Л., Хейфец Л.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. **46**. С. 37.
2. Сафонов М.С., Окунев Б.Н., Жатиков П.А. // ЖФХ. 2003. **77**. № 8. С. 1393.
3. Meunier F. // Heat Recovery System. 1985. **5**. N 2. P. 133.
4. Pons M. // Int. J. Refrigeration. 1997. **20**. N 6. P. 411.
5. Pons M. // Adsorption. 1998. **4**. N. 2. P. 299.
6. Pons M. // J. Energy Resources Technology. 1996. **118**. N 9. P. 229.
7. Сафонов М.С., Окунев Б.Н. // ИФЖ. 2006 (в печати).
8. Lu Y.Z., Wang R.Z., Jianzhou S. et al. // Adsorption. 2004. **10**. N. 1. P. 57.
9. Рестучча Д., Френи А., Васта С. и др. Холодильная техника. 2005. № 1. С. 2.
10. Levitskij E.A., Aristov Yu.A., Tokarev M.M., Parmon V.N. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996. **44**. N 1. P. 219.
11. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1996. **59**. N 2. P. 325.
12. Арустов Ю.И. Дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск, 2003.
13. Курс физической химии / Под ред. чл.-корр. АН СССР проф. Я.И. Герасимова. Т. 1. М., 1969.

Поступила в редакцию 03.11.2005

LIMITING EFFICIENCY OF THE ADSORPTION HEAT PUMP

V.L. Zelenko, L.I. Heifets

(Division of Chemical Technology and New Materials)

The theoretical model basing on the conception of an unrecoverable dissipative structure is suggested to estimate the adsorption thermal pump limiting efficiency (LE). The LE is attainable at assumptions of both the nonequilibrium vapor transfer and negligible heat exchange resistance. The LE value is less than the thermodynamically equilibrium efficiency and is the more precise reference-point in selection of the optimal designs of the process arrangement. Within the considered examples the LE substantially exceeds the efficiency realized in experiments, thus confirming that there is the significant potential for improvement of the practical devices.