

УДК 536.24:532.52

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛОТЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ С ПОМОЩЬЮ ТЕПЛОТРАНСФОРМАТОРОВ

Л. Л. Васильев, В. В. Соловей, Д. Х. Харлампиди*, В. А. Тарасова*,
А. С. Журавлев, Л. А. Драгун, А. П. Цитович*

*Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси
*Институт проблем машиностроения имени А. Н. Подгорного НАН Украины,
г. Харьков, Украина*

В условиях ограниченных запасов ископаемого топлива и высоких мировых цен на углеводородное сырье поиски решения проблем энергосбережения и использования возобновляемых источников энергии для Беларуси и Украины, испытывающих дефицит энергоресурсов, не только актуальны, но и жизненно необходимы.

Одним из перспективных направлений энергетики может стать применение экологически безопасных тепловых машин, использующих источники тепла с низкотемпературным потенциалом (водные бассейны, грунт, грунтовые воды, отработанные воду и пар промышленных производств и т.д.). В развитых странах они составляют стратегический потенциал роста экономики. Для извлечения энергии из возобновляемых источников и эффективного ее использования необходимо специальное оборудование — аппараты для трансформации тепла (тепловые насосы, солнечные холодильники), которые позволяют экономить до 15–20 % первичной энергии (топлива) при производстве электричества, теплоты и холода.

Создание тепловых машин, использующих энергию источников низкопотенциального тепла, сопряжено с необходимостью решения сложных фундаментальных научных задач, в связи с чем целесообразно объединение усилий специалистов, занимающихся аналогичными либо смежными проблемами. В Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси (г. Минск)

и Институте проблем машиностроения имени А. Н. Подгорного НАН Украины (г. Харьков) проводятся исследования, направленные на создание теплонасосных установок сорбционного типа. Белорусской стороной выполняются эксперименты, украинские коллеги занимаются решением проблемы с помощью теоретических методов, используя методики синтеза схемных решений термотрансформаторов с учетом влияния вида низкопотенциального теплоносителя и условий энергопотребления объекта.

Разновидностью термотрансформаторов сорбционного типа являются металлогидридные термопреобразователи. В основу их работы положена особенность термодинамических свойств металлогидридов, заключающаяся в значительных удельных величинах энергии фазового перехода водорода из свободномолекулярного состояния в химически связанное и детерминированном соотношении между температурой и давлением в сорбционных процессах, что позволяет осуществить термосорбционный способ трансформации теплоты, изучаемый в Институте проблем машиностроения имени А. Н. Подгорного НАН Украины [1].

Если металлогидридный трансформатор теплоты предназначен для переноса теплоты с температурного уровня окружающей среды на более высокий температурный уровень, представляет интерес удельный расход теплоты высокого потенциала, отнесенный к единице теплоты средне-

го потенциала, теоретическое значение которого может быть определено по соотношению

$$\mathfrak{E}_c^B = \frac{Q_B}{Q_c} = \frac{q_{s,II}}{q_{s,II} + q_{s,I}}, \quad (1)$$

где q_s — энергия фазового перехода для металлгидридов I и II.

В реальных условиях в результате наличия изобарного гистерезиса уравнение (1) приобретает вид

$$\mathfrak{E}_c^B = \frac{Q_B}{Q_c} = \frac{(T_C - T_H)/T_C - (T_H - T_H^\delta)/T_H^\delta}{T_B - T_H/T_B - (T_H - T_H^\delta)/T_H^\delta}, \quad (2)$$

где $T_H^\delta = (T_H - \Delta T)$ — значение действительной температуры сорбции водорода с учетом влияния гистерезиса, обусловленного упругой деформацией кристаллической решетки при внедрении водородной компоненты в структуру металлгидрида.

Выбор металлгидридов, используемых для реализации цикла теплового насоса, связан с температурными уровнями термотрансформации соотношением

$$\ln p_0 = \frac{\Delta S_{I(1)}}{R} - \frac{q_{s,I}}{RT_I} = \frac{\Delta S_{II(1)}}{R} - \frac{q_{s,II}}{RT_C}. \quad (3)$$

Важной составляющей при разработке конструкции термосорбционных устройств и выборе режимов их работы является наличие данных о термодинамических параметрах взаимодействия водорода с гидридообразующими материалами, которые наглядно могут быть представлены в виде диаграмм фазовых равновесий [2]. Построение таких диаграмм можно осуществить путем моделирования фазовых переходов между неупорядоченными фазами для гидридов индивидуальных металлов и гидридов интерметаллических соединений (ИМС) с различным изотопным составом посредством применения единого метода термодинамической теории возмущений как для молекулярной фазы $H_2(D_2)$, так и для водородной подсистемы гидридов. В последнем случае в рамках модели неидеального решеточного газа атомарного водорода, метод теории возмущений позволяет адекватным образом учесть влияние водород-водородного взаимодействия внедренных атомов в кристаллическую решетку ИМС [3].

Для корректного описания водородной подсистемы необходимо учитывать прямое взаимодействие между атомами водорода и косвенные «деформационные» вклады в потенциальную

энергию вследствие расширения кристаллической решетки при внедрении водорода. Если тип структуры металлической матрицы в гидридных фазах не отличается от кристаллической структуры ИМС, то определить избыточный химический потенциал, обусловленный внедрением водородного компонента, можно по формуле

$$\beta \mu_i^+(\theta, T) = \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{W_1 \theta}{T(1+\alpha c_s \theta)} + \frac{W_2 \theta^2}{T^2(1+\alpha c_s \theta)^2}. \quad (4)$$

Здесь $\theta = C/C_s$ — относительная концентрация водорода, где $C = n_{\text{ИМС}} \times c$ — концентрация водорода в виде отношения Н/ИМС; $n_{\text{ИМС}}$ — число атомов в формульной единице; c — концентрация Н в единицах Н/Ме, т. е. на один атом матрицы; $\alpha = c^{-1}(\Delta V(c)/V)$ — коэффициент дилатации решетки ИМС при растворении водорода. Величины C_s [Н/ИМС] — сорбционная емкость ИМС или максимальное число позиций внедрения Н-атомов в исследуемой фазовой области и c_s [Н/Ме] — максимальная концентрация c — связаны соотношением $C_s = n_{\text{ИМС}} \times c_s$.

Постоянные W_1 и W_2 обеспечивают связь между макроскопическими свойствами растворов внедрения ИМС — водород и микроскопическими (атомными) характеристиками водородной подсистемы и металлической матрицы ИМС и могут быть вычислены по следующим соотношениям:

$$W_1 = 2I_1 n_M (\sigma_1^3 / v_0) E_1 c_s, \\ W_2 = (3I_2 / 4I_1^2) W_1^2, \quad (5)$$

где $I_1 = -5,585$, $I_2 = 1,262$ — параметры модели в схеме метода теории возмущений (МТВ). Величины $E_1 = \varepsilon_1 / k$ (ε_1 — глубина потенциальной ямы) и σ_1 (параметр длины) характеризуют потенциал $u_H(r)$ парного (Н–Н)-взаимодействия.

Учитывая, что при термодинамическом равновесии системы «металлогидрид – водород» в области плато давления кроме условий равенства $\mu_H^+(\theta)$ на границах α - и β -фаз выполняется также равенство $\mu_{Me}^{(\alpha)} = \mu_{Me}^{(\beta)}$, причем учитывая $\mu_{MH}^{(x)} = \mu_{Me}^{(x)} + c_x \mu_H^{(x)}$, можно получить зависимость основных параметров процессов взаимодействия в виде

$$\ln p_{H_2}(\theta, T) = \ln p_{H_2}^{(PL)}(T) + 2\beta[\mu_H^+(\theta, T) - \mu_H^{+(PL)}(T)]. \quad (6)$$

где $\mu_H^{+(PL)}(T)$ — координата плато на диаграмме «давление – концентрационная зависимость изотерм» $\mu_H^+(\theta)$.

Выбор в качестве фиксированной температуры в критической точке T_0 позволяет получить

аналитическое выражение для определения величин изменения энтальпии и энтропии процессов $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода, необходимых для выбора металлгидридов согласно уравнению (3)

$$\beta \mu_H^{+(c)} = \beta \mu_H^+ (\theta_-, T_c) = -2,15 - \ln(1 + \alpha c_s). \quad (7)$$

С учетом изложенного подхода были получены параметры критической точки $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода для ряда металлгидридов, наиболее предпочтительных при использовании в теплонасосной технике.

Полученные данные по расчету диаграмм «давление – концентрация – температура» для широкого спектра гидридообразующих материалов позволяют применять их для определения термодинамических характеристик водородных теплонасосных установок сорбционного типа. Возможный вариант практической реализации конструкции металлгидридного теплового насоса представлен в [4].

Одним из видов теплового аппарата на твердых сорбентах является сорбционный холодильник, в испарителе которого поддерживается температура ниже температуры окружающей среды. Эти устройства не нуждаются в электрической энергии, поскольку в них происходит прямое преобразование тепла. Холодильники, использующие солнечную и другие виды альтернативных источников энергии, обеспечивают экономию топливных ресурсов и экологическую безопасность. Их конструкция должна обеспечивать не только заданные технические характеристики, но и определенные потребительские свойства: компактность, небольшую массу, невысокую стоимость, возможность изготовления и обслуживания в стране использования.

Эффективность сорбционного холодильника определяется выражением

$$COP = \Delta H_{по} / \Delta H_{нс},$$

где $\Delta H_{по}$ — расход энтальпии на парообразование, $\Delta H_{нс}$ — энтальпия на подогрев сорбента.

Высокая эффективность термодинамического цикла и, как следствие, увеличение преобразуемой за отдельный цикл удельной энергии адсорбционных машин достигаются путем применения в адсорберах композитных сорбентов, обладающих улучшенными характеристиками по сравнению с исходными материалами, создания более благоприятных условий теплообмена в испарителях/конденсаторах за счет покрытия их внутренних поверхностей пористым слоем, что повышает теплоотдачу при испарении жидкого

хладагента. Большое значение имеют удельная емкость сорбента и правильный выбор пары адсорбент/адсорбат (наиболее часто используется активированный уголь в сочетании с метанолом либо аммиаком [5–7]), интенсивность тепло- и массообмена внутри сорбента и между сорбентом и стенкой адсорбера, корпусом адсорбера и окружающей средой. В ряде стран мира разработаны и применяются в серийном производстве сорбционные холодильники на твердых сорбентах с холодопроизводительностью более 100 кВт. Используемые в настоящее время конструкции сорбционных холодильников обладают производительностью суточного получения льда 4–7 кг на 1 м² поверхности солнечного коллектора, при этом эффективность получения холода составляет 0,1–0,5 [8, 9].

В Институте тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси ведутся работы по созданию и исследованию аппаратов на твердых сорбентах, в которых для выработки холода и теплоты в дневное время применяется солнечная энергия, ночью — электрическая [10–13]. Процессы адсорбции и десорбции происходят при охлаждении и нагреве пористого тела соответственно и являются обратимыми. Для непрерывного получения холода необходимо четное количество адсорберов. Холодильник состоит из двух заполненных сорбентом адсорберов и системы терморегулирования на тепловых трубах. Энергия солнца нагревает испаритель тепловой трубы, горячий пар используется для десорбции попеременно в каждом из адсорберов. Тепловые трубы заправлены водой, в низкотемпературном контуре в качестве хладагента используется аммиак. Система терморегулирования на тепловых трубах позволяет обойтись для перекачки теплоносителя без механических насосов.

Нагрев блоков твердого сорбента осуществляется пародинамическими двухфазными термосифонами, для которых характерны следующие достоинства:

- способность транспортировать большие тепловые потоки при малых температурных перепадах благодаря высоким значениям коэффициентов теплопередачи — 10^3 – 10^5 Вт/(К×м²);
- возможность обеспечивать быстрый нагрев сорбента в адсорбере в нестационарных режимах при условии, что корпус имеет низкую теплоемкость.

Пародинамические термосифоны являются очень гибкими и удобными устройствами для терморегулирования рабочих процессов. Они легко монтируются внутри сорбента.

Непрерывность работы сорбционного холодильника обуславливается наличием двух одинаковых контуров, функционирующих в противофазе (рис. 1). В состав каждого контура входит адсорбер/десорбер (2, 6). Два контура холодильника действуют в противофазе при постоянно включенной газовой горелке 12. Тепловая система отрегулирована для попеременного осуществления процесса десорбции в каждом контуре холодильника за счет поочередного включения термоэлектрических клапанов 5 и 10 через определенный промежуток времени. В процессе десорбции происходит нагрев адсорберов и охлаждение конденсаторов. Адсорберы/десорберы 2 и 6 заполнены активированным углеволокном «Бусофит», который для повышения сорбционных свойств насыщен химикатами — хлоридами металлов. Данные композитные сорбционные

материалы имеют увеличенную сорбционную емкость по сравнению с исходным углеволокном при сохранении высокой скорости сорбции и, соответственно, более высоких характеристик сорбции.

На рис. 2 представлены изотермы химической и физической сорбции аммиака на хлориде кальция и углеволокне, умноженные на соответствующий коэффициент, выражающий массовую долю данного сорбента в композиционном материале — $\chi_1 = 0,32$ либо $\chi_2 = 0,68$.

Сумма графиков физической и химической сорбции для каждой из температур (в экспериментах — 20 и 40°C) дает изотерму адсорбции аммиака на компаунде «Бусофит – CaCl₂». Этот результат указывает на то, что процессы физической и химической сорбции аммиака в данном материале проходят независимо, и объясняет

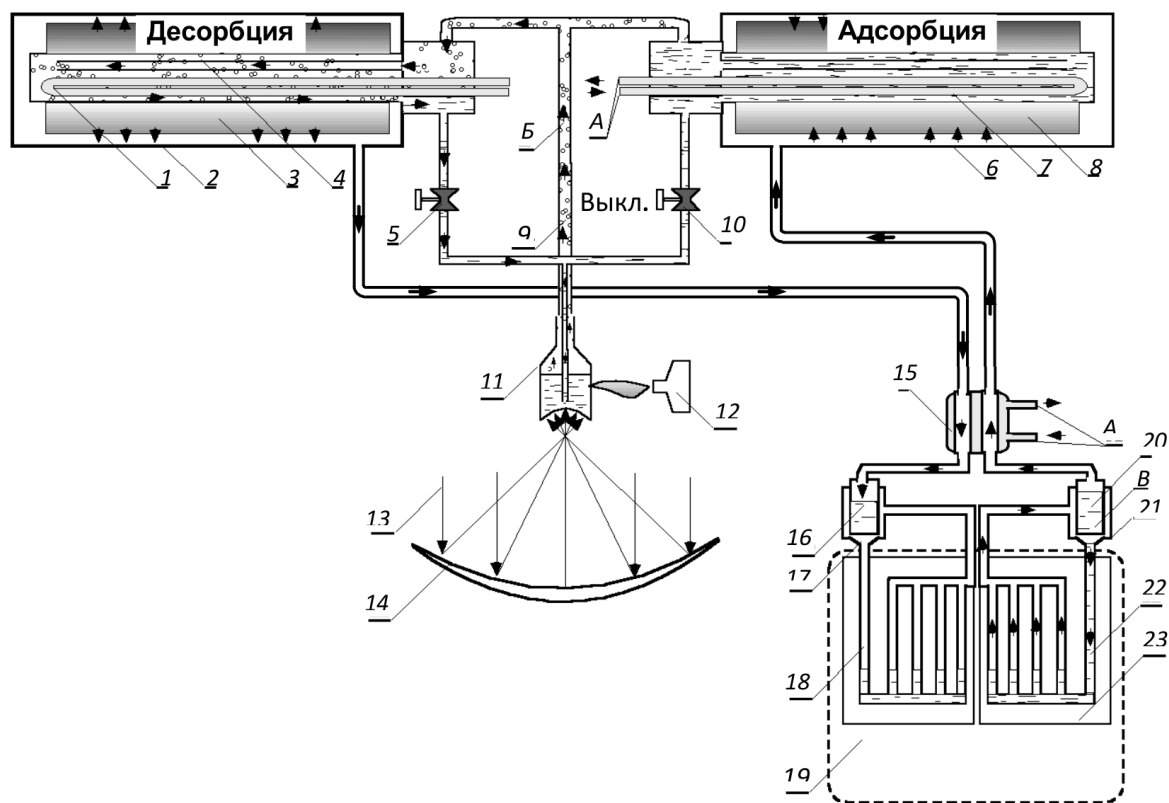


Рис. 1. Солнечный холодильник на твердых сорбентах:

- А — рекуперационный контур охлаждения сорбента; Б — двухфазная теплопередающая система (пародинамический термосифон); В — аммиачный (низкотемпературный) контур; 1 — теплообменник охлаждения сорбента; 2, 6 — адсорберы/десорберы; 3, 8 — сорбент; 4 — конденсатор термосифона; 5, 10 — термоэлектрические клапаны; 7 — конденсатор высокотемпературного контура; 9 — паровой канал; 11 — бойлер системы нагрева сорбента; 12 — газовая горелка; 13 — инсоляция; 14 — концентратор солнечной энергии; 15 — конденсатор; 16, 20 — ресиверы аммиачного контура; 17 — диффузор; 18, 22 — каналы холодильной панели; 19 — холодильный шкаф; 21 — конденсатор низкотемпературного контура; 23 — холодильная панель

поведение («ступеньки») изотерм на начальном участке. Наличие двух независимых механизмов сорбции обеспечивает высокую адсорбционную способность синтезированного материала.

Для трехадсорберного варианта холодильника целесообразно использовать хлориды бария, марганца и никеля, для двухадсорберного — бария и никеля.

Низкотемпературный адсорбер наполняется активированным углеволокном, пропитанным $BaCl_2$, высокотемпературный адсорбер — активированным углеволокном, пропитанным $NiCl_2$.

Время цикла «адсорбция/десорбция» составляет ~12 мин. Изменения температуры бойлера синхронны с колебаниями температуры адсорберов. На протяжении всего цикла средняя температура бойлера была около 110 °С (рис. 3). Для управления работой холодильника нет необходимости включать и выключать систему подвода тепла, нужно лишь периодически охлаждать и нагревать слой сорбента, изменяя его температуру с помощью жидкостного контура охлаждения А (рис. 1).

Применение адсорбционной солнечной холодильной машины позволяет получить холод без использования дополнительных преобразований энергии, например, в электричество. Внедрение в практику солнечных адсорбционных холодильных систем не только снижает уровень энергозатрат, антропогенное воздействие на среду обитания, но и позволяет комплексно решать задачи теплохладоснабжения и кондиционирования воздуха. Объединенное действие физической сорбции и химических реакций в едином пространстве и в одно и то же время для производства холода может существенно повысить коэффициент эффективности COP системы.

Потребителями адсорбционных солнечных холодильников могут быть сельское хозяйство (молочные фермы — охлаждение молока), жи-

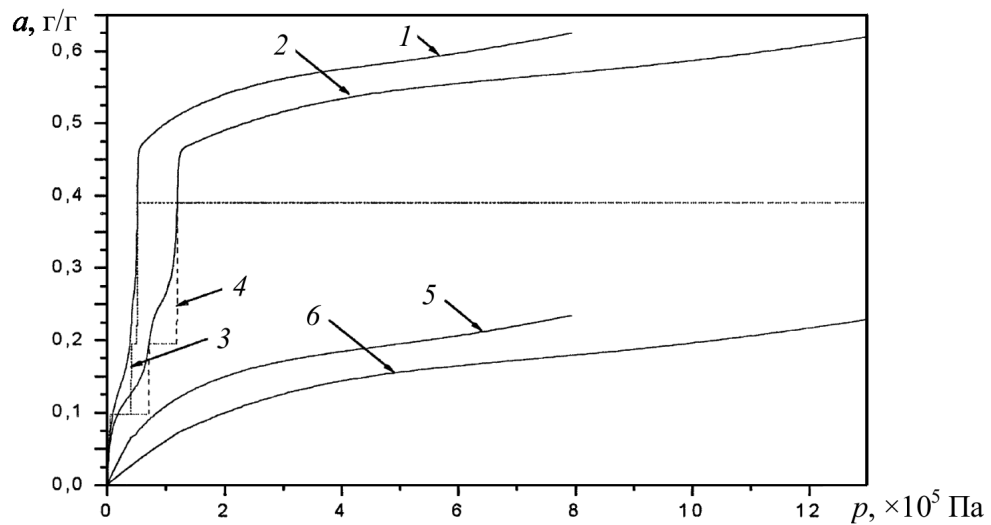


Рис. 2. Изотермы адсорбции аммиака при $T = 20\text{ °C}$ (1, 3, 5) и 40 °C (2, 4, 6):
1, 2 — синтезированным композитным сорбентом «Бусофит+ $CaCl_2$ »;
3, 4 — композитным сорбентом $CaCl_2 \times \chi_1$; 5, 6 — «Бусофитом» $\times \chi_2$

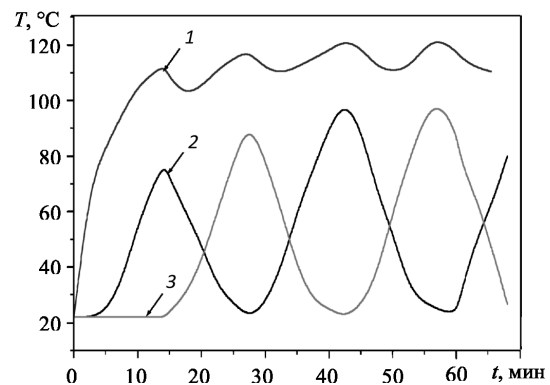


Рис. 3. Изменение температуры поверхностей в течение цикла: 1 — бойлера 11; 2 — адсорбера 2; 3 — десорбера 6 (рис. 1)

лищно-коммунальный сектор (системы кондиционирования) в регионах с большим количеством солнечных дней в году.

Работа выполняется при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект № Т13К-081 от 16.04.2013 г., и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, проект Ф54.2/018.

Обозначения

a — величина сорбции, г/г; COP — коэффициент эффективности по холоду; H — энтальпия, Дж/моль; p — давление, Па; T — температура, °С; t — время, мин.

Список использованных источников

1. Абрамов, Ю. А. Системы хранения и подачи водорода на основе твердых веществ для бортовых энергетических установок / Ю. А. Абрамов, В. И. Кривцова, В. В. Соловей. – Харьков: Фолио, 2002. – 277 с.
2. Научные основы создания газотурбинных установок с термохимическим сжатием рабочего тела / Ю. М. Мацевитый [и др.]. – Киев: Наукова думка, 2011. – 251 с.
3. Шмалько, Ю. Ф. Фазовые равновесия в системах «водород – металлгидриды» / Ю. Ф. Шмалько, В. С. Маринин, К. Р. Умеренкова. – Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, Ин-т проблем машиностроения им. А. Н. Подгорного НАН Украины, 2007. – 136 с.
4. Металлогідридний тепловий насос періодичної дії: пат. UA 62180A України, F25B15/02. / В. В. Соловей, О. І. Івановський, Ю. Ф. Шмалько. – 2003. – Бюл. № 12.
5. Wang, R. Z. Performance improvement of adsorption cooling by heat and mass transfer recovery operation / R. Z. Wang // *Int. J. of Refrigeration*. – 2001. – Vol. 24. – No. 7. – Pp. 602–611.
6. Critoph, R. E. The use of the thermosyphon heat pipes to improve the performance of a carbon-ammonia adsorption refrigerator / R. E. Critoph // *Proc. of the IV Minsk Int. Seminar “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators”*. Minsk (Belarus). – 2007. – Pp. 35–41.
7. Solar powered solid adsorption ice maker / Ph. Grenier [ets.] // *J. of Solar Energy Engineering*. – 1988. – Vol. 108. – Pp. 332–337.
8. Wang, L. W. A review on adsorption working pairs for refrigeration / L. W. Wang, R. Z. Wang, R. G. Oliveira // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2009. – Vol. 13, No. 3. – Pp. 518–534.
9. Saha, B. B. Solar/waste heat driven two-stage adsorption chiller: the prototype / B. B. Saha, A. Akisawa, T. Kashiwagi // *Renewable Energy*. – 2001. – Vol. 23. – Pp. 93–101.
10. Jr. Solar-gas solid sorption refrigerator / L. L. Vasiliev [ets.] // *Int. J. Adsorption*. – 2001. – No. 7. – Pp. 149–161.
11. Васильев, Л. Л. Современное состояние проблемы тепловых насосов и холодильной техники / Л. Л. Васильев // *Энергосбережение. Практикум*. – 2009. – № 3. – С. 45–51; № 4. – С. 26–31.
12. Васильев, Л. Л. Современное состояние проблемы тепловых насосов и холодильной техники / Л. Л. Васильев // *ИФЖ*. – 2010. – Т. 83, № 4. – С. 763–778.
13. Васильев, Л. Л. Сорбционные тепловые насосы и охладители / Л. Л. Васильев // *Промышленная теплотехника*, 2011. – Т. 33, No. 7. – С. 79–81.