

WPLYW PARAMETRÓW PROCESOWYCH NA WYMIANĘ MASY I CIEPŁA PODCZAS ADSORPCJI WODY NA SILIKAŻELU

THE EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON MASS AND HEAT TRANSFER DURING ADSORPTION OF WATER ON SILICA GEL

Monika Gwadera

Politechnika Krakowska
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków
e-mail: mgwadera@chemia.pk.edu.pl

Abstract: This paper presents the results of studies on the enhancement of heat and mass transfer in an adsorber which is the main element of an adsorption chiller. A silica gel/water adsorption pair was examined. Experimental studies that refer to adsorption dynamics in a layer of silica gel covering directly the heat exchanger pipe were performed. Adsorption was conducted under different process conditions. Gas flow rate and size of grains were changed. Breakthrough curves and temperature changes with time were determined.

Keywords: adsorption, silica gel, water, adsorption chilling, heat and mass transfer enhancement.

Wprowadzenie

Działanie adsorpcyjnych urządzeń chłodniczych opiera się na naprzemiennej adsorpcji i desorpcji czynnika chłodniczego (adsorbentu) i wykorzystaniu efektów cieplnych tych procesów [1, 2, 3]. Chłodziarki tego typu są obecnie przedmiotem intensywnych badań, ponieważ pozwalają na zmniejszenie zużycia energii elektrycznej w stosunku do tradycyjnych sprężarkowych urządzeń chłodniczych. Do ich zasilania można zastosować niskotemperaturowe źródła ciepła np. energię cieplną pochodzącą ze źródeł odnawialnych, taką jak energia słoneczna czy geotermalna, lub ciepło odpadowe wytwarzane przez pojazdy lub pochodzące z procesów produkcyjnych [4, 5, 6]. Ponadto ich zaletą jest wykorzystywanie czynników chłodniczych (np. wody), które są przyjazne dla środowiska. Adsorpcyjne urządzenia chłodnicze mogą być stosowane np. do klimatyzacji pomieszczeń i pojazdów, wytwarzania lodu lub chłodzenia w celu przechowywania żywności albo lekarstw.

Wadą chłodziarek adsorpcyjnych jest ich niska sprawność, która powoduje, że mają one dużą masę i rozmiar. W związku z tym prowadzone są liczne badania [7, 8, 9, 10, 11], mające na celu zwiększenie współczynnika ich wydajności chłodniczej. Rozważane jest np. zwiększenie zdolności adsorpcyjnych stosowanych układów adsorbent-adsorbent, lepsze zarządzanie wymianą ciepła podczas cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnego lub poprawa intensywności transportu masy i ciepła.

Celem niniejszej pracy jest zaprezentowanie wyników badań szybkości przenoszenia ciepła i masy w adsorberze, czyli w głównym elemencie adsorpcyjnego układu chłodniczego. Rozważania dotyczą adsorpcji pary wodnej w ziarnach silikażelu. Przeprowadzono badania eksperymentalne dotyczące dynamiki adsorpcji na pojedynczej warstwie silikażelu naniesionej bezpośrednio na miedzianą rurkę wymiennika ciepła, co stanowi rozwiązanie często wykorzystywane tych urządzeniach. W typowych układach adsorpcyjnych np. do oczyszczania gazu ziarna są usypywane w formie złoża. Celem naniesienia ziaren bezpośrednio na

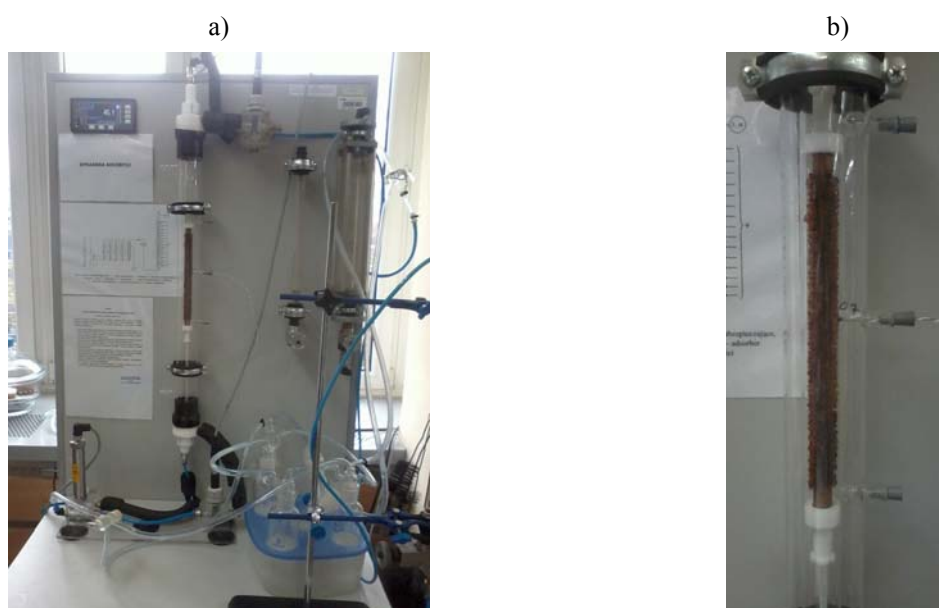
powierzchnię rurki jest redukcja oporów przenoszenia ciepła wydzielanego podczas adsorpcji lub pochłanianego podczas desorpcji. Adsorbent nanoszono na rurkę przy użyciu kleju opartego na alkoholu poliwinylowym. Badania wskazują, że takie spoiwo nie pogarsza zdolności adsorpcyjnych silikażelu [12]. Adsorpcję prowadzono dla różnych warunków procesowych – zmieniano natężenie przepływu gazu i rozmiar ziaren adsorbentu. Wyznaczono krzywe przebiecia oraz czasowe przebiegi temperatury podczas adsorpcji i temperatury gazu na wylocie z układu.

Opis instalacji badawczej i metodyki pomiarów

Badania eksperymentalne prowadzono w układzie przedstawionym na rys. 1a. Główny element stanowiska stanowił adsorber (kolumna szklana), w którym umieszczano rurkę miedzianą pokrytą ziarnami silikażelu. Ten element instalacji badawczej przedstawiono na rysunku 1b. Średnica zewnętrzna rurki miedzianej wynosiła 12 mm. Grubość ścianki była równa 1 mm. Długość rurki wynosiła 150 mm. Powierzchnia rurki była pokrywana warstwą ziaren silikażelu. Na obu końcach rurki pozostawiano około 10 mm metalu bez ziaren, w celu zamocowania elementu pomiarowego

wewnątrz adsorbera. W trakcie pomiaru rurka z adsorbentem znajdowała się w rurze szklanej o podwójnych ściankach. Średnica wewnętrznej ścianki rury szklanej wynosiła 23 mm, a zewnętrznej – 50 mm. Przed wprowadzeniem do adsorbera, powietrze atmosferyczne było nawilżane w baterii płuczek. Gaz przepływał przez adsorber od dołu do góry. Podczas jego przepływu, następowała adsorpcja pary wodnej na ziarnach silikażelu.

Natężenie przepływu gazu było ustalane regulatorem firmy *Brooks Instruments* model 4850, przy czym regulacja następowała przed nawilżaniem w baterii płuczek. Pomiar wilgotności względnej i temperatury gazu na wlocie i wylocie z układu był dokonywany za pomocą mierników firmy *Michell Instruments* model PC52. Do pomiaru temperatury w adsorberze w połowie wysokości rurki miedzianej zastosowano termoparę miedź-konstantan. Wymienione czujniki zostały podłączone do wielokanałowego rejestratora elektronicznego MPI-D firmy *Metronic AKP*. Urządzenie to zapisywało i archiwizowało odczyty czujników co 10 sekund. Do regeneracji adsorbentu wykorzystano suszarkę komorową z elektronicznym regulatorem temperatury firmy *Wamed*. Masę adsorbentu określano przy użyciu elektronicznej wagi analitycznej model AS/X wyprodukowanej przez firmę *Radwag*.



Rys. 1. Stanowisko badawcze: a) widok stanowiska; b) rura szklana z rurką miedzianą pokrytą warstwą silikażelu.

Pierwszym etapem procedury badawczej było przygotowanie powierzchni rurki miedzianej do pokrycia jej warstwą adsorbentu. Rurkę ważono, jej powierzchnię odtłuszczano przy użyciu acetonu, a następnie pokrywano warstwą kleju Wikol i наносzono na nią ziarna silikażelu. Określenie ilości silikażelu na rurce było możliwe dzięki temu, że znano masę naważki silikażelu przed naniesieniem na powierzchnię rurki. Ilość silikażelu na rurce obliczano jako różnicę masy próbki przed i po nałożeniu adsorbentu na rurkę. Przygotowaną rurkę z adsorbentem suszono w temperaturze 150°C przez 3 godziny. Po wysuszeniu, rurkę z ziarnami ponownie ważono i umieszczano w adsorberze przedmuchiwanym strumieniem suchego powietrza, w celu wyeliminowania adsorpcji wody z powietrza atmosferycznego przed rozpoczęciem pomiaru. Po zamocowaniu rurki, uruchamiano przepływ gazu przez baterię płuczek, włączano przepływ wody chłodzącej i rozpoczynano pomiary. Wilgotność względna powietrza opuszczającego baterię płuczek (tj. powietrza wpływającego do adsorbera) wynosiła 86%, a jego temperatura była równa 23°C. Pomiar kończono, gdy różnica wilgotności gazu na wlocie i wylocie wynosiła 5%. Po zakończeniu procesu ziarna ważono, w celu określenia ilości zaadsorbowanej wody. Parametry procesowe dla pierwszej serii pomiarowej zawarto w tabeli 1.

Układ adsorbent – adsorbat zastosowany w badaniach

Układ adsorpcyjny silikażel – woda wybrano ze względu na to, że ma ona korzystne właściwości z punktu widzenia zastosowania w chłodziarkach adsorpcyjnych [1]. Silikażel charakteryzuje się dużą pojemnością adsorpcyjną.

Może zaadsorbować nawet 0,35–0,40 gramów wody na gram suchego silikażelu [13]. Adsorbent ten ma dużą powierzchnię właściwą – dane literaturowe [14] wskazują, że osiąga ona wartości do 800 m²/g. Może być regenerowany po użyciu poprzez suszenie, dzięki czemu ziarna można eksploatować wielokrotnie. Zalecana jest desorpcja wody w temperaturze pomiędzy 100°C a 200°C [15]. Do zalet silikażelu można zaliczyć również to, że jest materiałem stabilnym chemicznie i inertnym, a ponadto nietoksycznym i niekorozyjnym [16]. Wśród zalet wody jako adsorbentu można wymienić wysokie ciepło parowania wody i wysokie ciepło adsorpcji na silikażelu (ciepło adsorpcji stanowi sumę ciepła parowania czynnika adsorbowanego i ciepła zwilżania powierzchni adsorbentu). Ciepło adsorpcji wynosi 2500–2800 kJ/kg [1], a utajone ciepło parowania wody 2258 kJ/kg [1]. Ponadto woda jest adsorbentem stabilnym termicznie i ekologicznym.

Do badań użyto silikażelu firmy *Centro-Chem sp. j.* Przeprowadzono pomiary podstawowych wielkości wpływających na zdolności adsorpcyjne tego silikażelu przy użyciu analizatora ASAP 2020 firmy *Micromeritics Instrument Corporation*. Stwierdzono, że średnia powierzchnia właściwa ziaren wynosi $a_{BET} = 653 \text{ m}^2/\text{g}$, objętość porów o rozmiarach w zakresie 1,7–300 nm jest równa $V_{B,H} = 0,330 \text{ cm}^3/\text{g}$, a średni rozmiar porów $d_{B,H} = 2,637 \text{ nm}$. Te dane dotyczą ziaren o rozmiarach od 2 mm do 7 mm. Wyjściowy materiał przesiewano następnie na sitach otrzymując kilka frakcji. Badania dynamiki adsorpcji prowadzono dla frakcji o rozmiarach w zakresie 2,5–3,0 mm, 3,0–3,5 mm i 3,5–4,0 mm.

Tabela 1. Parametry procesowe dla pierwszej serii pomiarowej

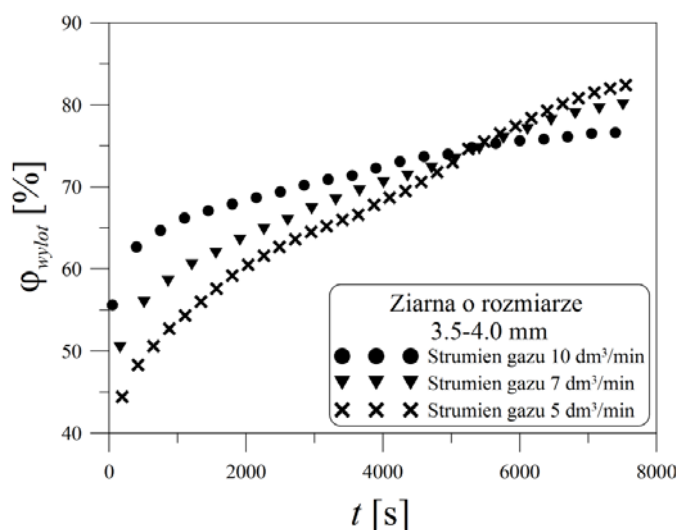
Rozmiar ziaren [mm]	3,5-4,0		
Długość rurki [mm]	150		
Natężenie przepływu gazu [dm ³ /min]	5	7	10
Masa silikażelu na rurce [g]	8,944	9,079	8,841
Masa zaadsorbowanej wody [g]	2,880	2,320	2,702
Zawartość wody w ziarnach [g/g]	0,322	0,256	0,306

Wyniki i dyskusja

Na rys. 2–7 przedstawiono krzywe przebiecia, temperaturowe krzywe przebiecia oraz czasowe zmiany temperatury gazu w połowie wysokości rurki miedzianej dla różnych warunków prowadzenia adsorpcji. Krzywa przebiecia przedstawia zależność stężenia wody w strumieniu gazu na wylocie z kolumny od czasu trwania procesu. Stężenie wyrażono poprzez wilgotność względną. Temperaturowa krzywa przebiecia obrazuje czasową zmianę temperatury gazu na wylocie z adsorbentu. Krzywe ilustrujące czasową zmianę temperatury w adsorbencie dotyczą temperatury gazu mierzonej termoparą umieszczoną w połowie wysokości rurki miedzianej. Rys. 2–4 dotyczą ziaren o rozmiarze 3,5–4,0 mm i trzech różnych wartości natężenia przepływu gazu. W tabeli 1 podano zestawienie wyników dla tej serii pomiarowej. Podawane w niniejszej pracy wartości natężenia przepływu odnoszą się do powietrza przed nawilżaniem w baterii płuczek.

Z rys. 2 wynika, że we wszystkich rozważanych przypadkach od samego początku trwania procesu (tj. od $t = 0$ s) wylotowy strumień gazu zawiera wodę tj. przebiecie nastąpiło od razu. Gaz płynie tak szybko, że czas jego przebywania w adsorbencie jest krótszy od czasu koniecznego do adsorpcji wody w ziarnach i część wody pozostaje niezaadsorbowana. Na

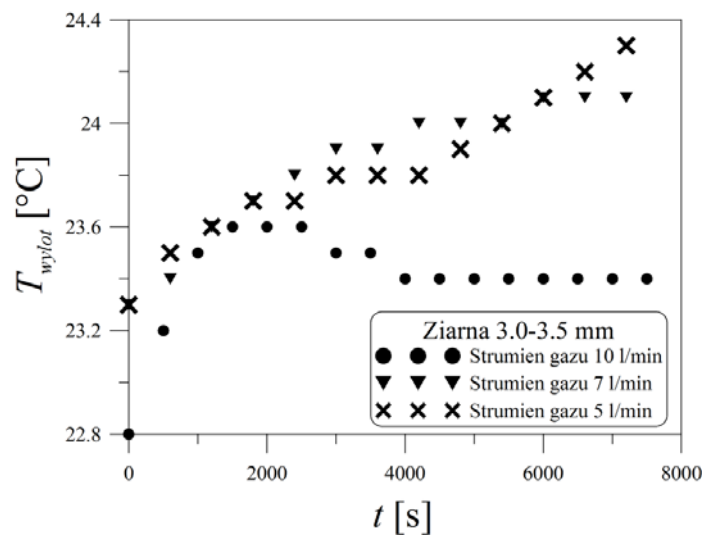
początku procesu (do około 5500 s trwania adsorpcji) wzrost natężenia przepływu powoduje wzrost wilgotności gazu wylotowego dla danej wartości t . Można stąd wnioskować, że czas przebiecia, tj. czas potrzebny do zarejestrowania obecności wody w gazie na wylocie z kolumny, byłby tym dłuższy, im mniejsze byłoby natężenie przepływu gazu. Po około 5500 s, następuje wyrównanie stężeń wylotowych dla wszystkich rozważanych natężeń przepływu, a następnie obserwowana jest zależność odwrotna – im większe natężenie przepływu, tym mniejsza wilgotność powietrza wylotowego dla danej wartości t . Wynika to z różnego charakteru nasycania złoża adsorbentu przy różnych prędkościach gazu. Kiedy prędkość gazu jest mała, nasycanie złoża jest bardziej efektywne, ponieważ cząsteczki wody mają wystarczającą ilość czasu, aby dotrzeć do wszystkich ziaren adsorbentu i je nasycić. Dlatego po pewnym czasie złożo jest nasycone w stosunkowo dużym stopniu. Przy szybkim przepływie gazu, ziarna są mniej nasycone (w porównaniu z nasyceniem dla danej wartości t przy niskim natężeniu przepływu) i wciąż adsorbują dużą ilość wody napływającą wraz z gazem. Dlatego dla długich czasów, stężenie wody w gazie na wylocie jest mniejsze w porównaniu ze stężeniem dla niższych natężeń przepływu gazu.



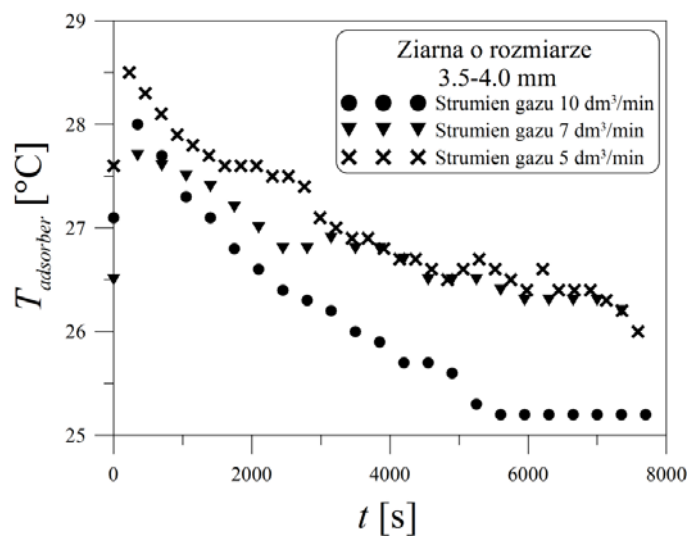
Rys. 2. Krzywa przebiecia dla ziaren o rozmiarze od 3,5 mm do 4,0 mm przy różnych natężeniach przepływu gazu.

Analiza rys. 3 wskazuje, że temperatura gazu na wylocie z adsorbenta dla natężenia przepływu gazu równego 5 l/min i 7 l/min wzrasta w miarę przebiegu adsorpcji. Jest to wynikiem wydzielania ciepła adsorpcji (proces egzotermiczny). Dla natężenia przepływu 10 l/min temperatura jest niższa niż dla natężeń 5 l/min i 7 l/min. Wynika to z tego, że im wyższe natężenie przepływu gazu, tym szybszy odbiór ciepła (chłodzenie) przez strumień gazu. Ponadto dla natężenia 10 l/min zaobserwowano początkowy wzrost temperatury, a następnie jej spadek. Jest to zgodne z przewidywaniami [17, 18]. Na początku procesu adsorpcja zachodzi na

świeżym adsorbencie, stąd wydzielane są duże ilości ciepła. Szybkość wydzielania ciepła jest większa niż szybkość chłodzenia ziaren przez przepływający gaz. W miarę zapełniania ziaren adsorbentu, ilość ciepła wydzielanego w jednostce czasu w wyniku adsorpcji maleje. Po pewnym czasie szybkość odbioru ciepła przez płynący gaz jest większa od szybkości generowania ciepła adsorpcji i temperatura maleje. Do analogicznych wniosków prowadzi analiza rys. 4, przy czym w przypadku temperatury w adsorberze maksymalnie zaobserwowano niezależnie od natężenia przepływu gazu.



Rys. 3. Temperaturowa krzywa przebiecia dla ziaren o rozmiarze od 3,5 mm do 4,0 mm przy różnych natężeniach przepływu gazu.



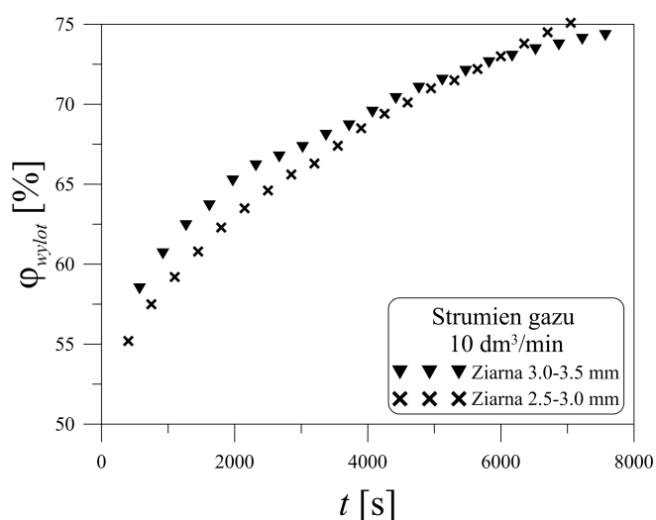
Rys. 4. Czasowa zmiana temperatury w kolumnie dla ziaren o rozmiarze od 3,5 mm do 4,0 mm przy różnych natężeniach przepływu gazu

Rys. 5–7 oraz tabela 2 przedstawiają wyniki pomiarów dla stałego natężenia przepływu gazu równego 10 l/min i różnych rozmiarów ziaren: 2,5–3,0 mm i 3,0–3,5 mm. Z rys. 5 wynika, że im większe ziarna, tym mniejsze nachylenie krzywej przebiecia, a więc tym mniejsza szybkość procesu. Przyczyną jest wydłużenie

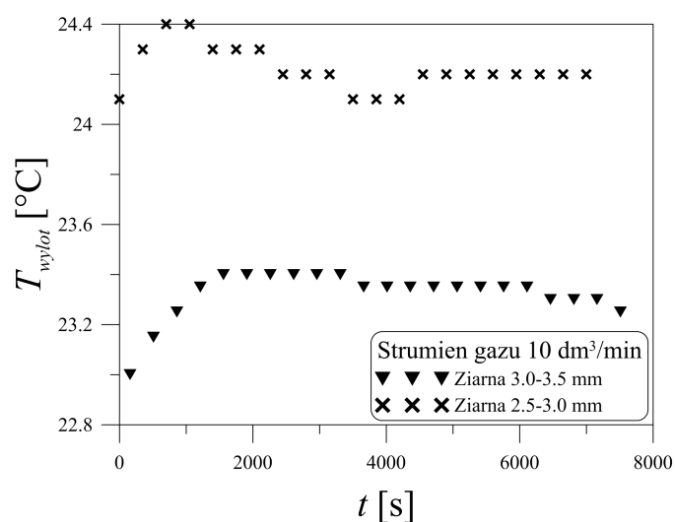
drogi dyfuzji w ziarnie wraz ze wzrostem jego rozmiarów. Na podstawie rys. 6 i 7 można natomiast stwierdzić, że im mniejsze ziarna, tym wyższa temperatura gazu wylotowego oraz temperatura w kolumnie, czyli tym większy efekt cieplny procesu.

Tab.2. Parametry procesowe dla drugiej serii pomiarowej

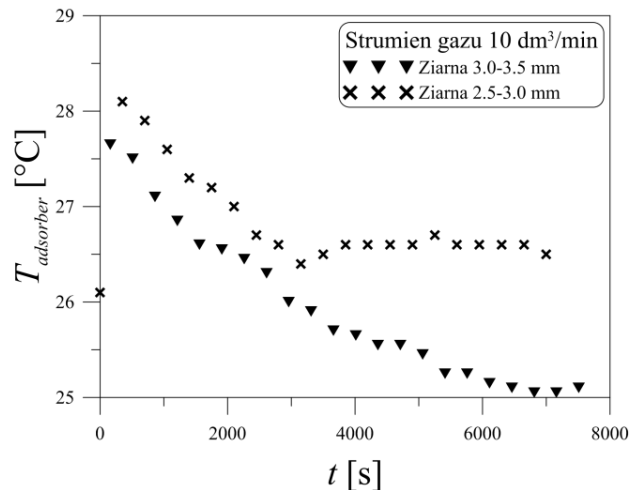
Natężenie przepływu gazu [dm ³ /min]	10	
Długość rurki [mm]	150	
Rozmiar ziaren [mm]	2,5-3,0	3,0-3,5
Masa silikazelu na rurce [g]	8,363	8,319
Masa zaadsorbowanej wody [g]	2,624	2,674
Zawartość wody w ziarnach [g/g]	0,314	0,321



Rys. 5. Krzywa przebiecia dla natężenia przepływu 10 dm³/min i różnych rozmiarów ziaren.



Rys. 6. Temperaturowa krzywa przebiecia dla natężenia przepływu 10 dm³/min i różnych rozmiarów ziaren.



Rys. 7. Czasowa zmiana temperatury w kolumnie dla natężenia przepływu $10 \text{ dm}^3/\text{min}$ i różnych rozmiarów ziaren

Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych dotyczących adsorpcji pary wodnej na ziarnach silikażelu.

Ziarna adsorbentu były nanoszone bezpośrednio na powierzchnię rurki wymiennika ciepła.

Badano wpływ natężenia przepływu fazy gazowej oraz wielkości ziaren adsorbentu na przebieg procesu.

Wyznaczono krzywe przebiega, temperaturowe krzywe przebiega oraz przebiegi zależności temperatury gazu mierzonej w połowie wysokości rurki wymiennika ciepła od czasu trwania adsorpcji.

Stwierdzono, że im mniejszy jest rozmiar ziaren adsorbentu, tym większa jest szybkość procesu adsorpcji.

Na podstawie przedstawionych wyników, można stwierdzić, że zwiększenie natężenia przepływu gazu skraca czas potrzebny do przebiega złoża adsorbentu.

Literatura

1. Rezk, A., Theoretical and experimental investigation of silica gel/water adsorption refrigeration systems. PhD thesis, United Kingdom, The University of Birmingham, 2012.
2. Wang, D., Zhang, J., Tian, X., Liu, D., Sumathy, K., Progress in silica gel – water adsorption refrigeration technology, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30, pp. 85–104.
3. Wang, R., Wang, L., Wu, J., Adsorption refrigeration technology: theory and application. John Wiley & Sons, Singapore, 2014.
4. Fan, Y., Luo, L., Souyri, B., Review of solar sorption refrigeration technologies: Development and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, 11, pp. 1758–1775.
5. Sharafian, A., Bahrami, M., Assessment of adsorber bed designs in waste-heat driven adsorption cooling systems for vehicle air conditioning and refrigeration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30, pp. 440–451.
6. Xia, Z.Z., Wang, R.Z., Wang, D.C., Liu, Y.L., Wu, J.Y., Chen, C.J., Development and comparison of two-bed silica gel–water adsorption chillers driven by low-grade heat source, *International Journal of Thermal Sciences*, 2009, 48, pp. 1017–1025.
7. Chang, K.-S., Chen, M.-T., Chung, T.-W., Effects of the thickness and particle size of silica gel on the heat and mass transfer performance of a silica gel-coated bed for air-conditioning adsorption system, *Applied Thermal Engineering*, 2005, 25, pp. 2330–2340.

8. Critoph, R.E., Metcalf, S.J., Specific cooling power intensification limits in ammonia–carbon adsorption refrigeration systems, *Applied Thermal Energy*, 2004, 24, pp. 661–678.
9. Gantenbein, P., Adsorption speed and mass transfer zone analysis of water vapour on the solid sorbent materials zeolite and silica gel with the focus on the heat exchanger design, https://intraweb.stockton.edu/eyos/energy_studies/content/docs/final_papers/9b-7.pdf, (access: 12.11.2014).
10. Niazmand, H., Talebian, H., Mahdavihah, M., Bed geometrical specifications effects on the performance of silica/water adsorption chillers, *International Journal of Refrigeration*, 2012, 35, pp. 2261–2274.
11. Rezk, A., Al-Dadah, R., Physical and operating conditions effects on silica gel/water adsorption chiller performance, *Applied Energy*, 2012, 89, pp. 142–149.
12. Gwadera, M., Adsorpcja wody na silikazelu w adsorpcyjnych urządzeniach chłodniczych, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2013, 52, s. 317–318.
13. Ng, K.C., Chua, H.T., Chung, C.Y., Loke, C.H., Kashiwagi, T., Akisawa, A., Saha, B.B., Experimental investigation of the silica gel-water adsorption isotherm characteristic, *Applied Thermal Engineering*, 2001, 21, pp. 1631–1642.
14. Sun, J., Besant, R.W., Heat and mass transfer during silica gel–moisture interactions, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, 48, pp. 4953–4962.
15. Christy, A., Effect of heat on the adsorption properties of silica gel, *International Journal of Engineering and Technology*, 2012, 4, pp. 484–488.
16. Afonso, M.R.A., Silveira, V.Jr., Characterization of equilibrium conditions of adsorbed silica-gel/water bed according to Dubinin-Astakhov and Freundlich, *Engenharia Térmica (Thermal Engineering)*, 2005, 4, pp. 3–7.
17. Gurgel, J.M., Andrade Filho, L.S., 2001. Thermal diffusivity and adsorption kinetics of silica-gel/water, *Adsorption*, 2001, 7, pp. 211–219.
18. Kupiec, K., Rakoczy, J., Gwadera, M., Zmiany temperatury w złożu adsorbentu w początkowych cyklach procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2011, 50, s. 64–65.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/N/St8/0463