

Monika GWADERA

e-mail: mgwadera@chemia.pk.edu.pl

Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Adsorpcja wody na silikażelu w adsorpcyjnych urządzeniach chłodniczych

Wstęp

Ocieplanie klimatu oraz rosnące wymagania co do standardu życia w krajach uprzemysłowionych powodują wzrost zapotrzebowania na chłodzenie, w tym na klimatyzację. Do wytwarzania chłodu wykorzystywane są głównie sprężarkowe urządzenia chłodnicze, których stosowanie zwiększa zużycie energii pierwotnej, powoduje emisję CO₂, szkodzi warstwie ozonowej oraz przyczynia się do występowania przeciążeń sieci i awarii w czasie upałów [De Boer i Bakker, 2008]. Interesującą alternatywą dla tradycyjnych systemów sprężarkowych są adsorpcyjne urządzenia chłodnicze [Gwadera i Kupiec, 2011], które mogą być zasilane energią cieplną np. energią słoneczną, geotermalną lub ciepłem odpadowym. Główne elementy adsorpcyjnego układu chłodniczego to adsorber, skraplacz i parownik. Działanie urządzenia opiera się na naprzemiennej adsorpcji i desorpcji czynnika chłodniczego oraz na wykorzystaniu efektów cieplnych tych procesów. Urządzenia takie mogą znaleźć zastosowanie do klimatyzacji pomieszczeń lub pojazdów, a także do chłodzenia i mrożenia w celu konserwacji żywności i leków. Do zalet tego typu chłodziarek można zaliczyć redukcję zużycia energii pierwotnej w stosunku do urządzeń sprężarkowych, cichą pracę, brak zużywających się części oraz wykorzystywanie czynników chłodniczych przyjaznych dla środowiska np. metanolu, amoniaku, wody [Anyawyu, 2003; De Boer i Bakker, 2008]. W przypadku wykorzystania wody jako adsorbentu, w roli adsorbentu można stosować zeolity oraz żel krzemionkowy (silikażel).

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników pomiarów podstawowych wielkości wpływających na zdolność adsorpcyjną silikażelu.

Urządzenia wykorzystujące układ silikażel – woda

O działaniu adsorpcyjnego urządzenia chłodniczego w znacznym stopniu decyduje zastosowany układ adsorbent - adsorbent. Kryteria doboru tego układu są oparte na występowaniu pewnych pożądanych cech obu jego składników oraz na ich wzajemnym powinowactwie.

Wśród zalet wody jako adsorbentu można wymienić stosunkowo wysokie ciepło parowania, nietoksyczność i stabilność termiczną. Niewątpliwą zaletą wody jest również brak negatywnego oddziaływania na środowisko. Jednakże układy wykorzystujące ten adsorbent pracują z zastosowaniem próżni, co wiąże się z ryzykiem awarii w wyniku rozszczelnienia. Ponadto woda ze względu na swoją temperaturę krzepnięcia nie może być wykorzystywana w zastosowaniach wymagających wytwarzania ujemnych temperatur.

W przypadku zasilania chłodziarek adsorpcyjnych z użyciem źródeł ciepła takich jak energia słoneczna, geotermalna czy ciepło odpadowe, adsorbent musi mieć zdolność do regeneracji w stosunkowo niskich temperaturach. Z tego względu szerokie zastosowanie jako pochłaniacz wody w chłodziarkach adsorpcyjnych znalazł silikażel. Ma on zdolność do adsorpcji dużych ilości wody w niskich temperaturach i do regeneracji w temperaturze poniżej 90°C, a ponadto jest trwały, nietoksyczny i niekorozyjny [Anyawyu, 2004; Wang i in., 2005; Wang i in., 2009].

Intensyfikacja procesu

Sprawność chłodziarek adsorpcyjnych jest określana przy użyciu współczynnika efektywności COP, który stanowi stosunek mocy chłodniczej urządzenia do mocy cieplnej koniecznej do zasilania układu [Lu i in., 2013]. Maksymalna wartość COP chłodziarki adsorpcyjnej jest określona przez stosunek ciepła parowania adsorbentu do izosterycznego ciepła adsorpcji dla danego układu. Izosteryczne ciepło adsorpcji wody

na silikażelu jest równe 2,8 MJ/kg. Stąd, biorąc pod uwagę wartość ciepła parowania wody równą 2,258 MJ/kg, można stwierdzić, że maksymalna możliwa wartość COP dla układu silikażel – woda wynosi 0,8. Przeciętna wartość COP osiągana przez chłodziarki wykorzystujące ten układ wynosi jedynie około 0,4÷0,5 [Wang i in., 2009]. Uzasadnione są zatem działania mające na celu poprawę sprawności tych urządzeń.

Do problemów występujących w przypadku zastosowania silikażelu jako adsorbentu [Wang i in., 2009; Rezk i in., 2012] należy jego niska przewodność cieplna. Ponadto zazwyczaj jest on stosowany w postaci złoza, co ze względu na występowanie wolnych przestrzeni w złożu powoduje brak ciągłości w transporcie ciepła. Przeszkodę w osiąganiu wysokich wartości COP stanowi również opór cieplny między ziarnami adsorbentu a powierzchnią rurek wymiennika ciepła.

W celu zmniejszenia oporu cieplnego na granicy złoza silikażelu/rurki wymiennika można zastosować układ z adsorbentem naniesionym na powierzchnię rurek [Chang i in., 2005]. Powoduje to intensyfikację przenoszenia ciepła pomiędzy ziarnami a wodą płynącą w rurkach, dzięki czemu wzrasta sprawność całego urządzenia. Istotne jest jednak, aby spoiwo łączące ziarna z powierzchnią rurki nie wpływało ujemnie na ich zdolność adsorpcyjną.

Badania doświadczalne

Przeprowadzono pomiary podstawowych parametrów wpływających na zdolność adsorpcyjną silikażelu w stanie ziarnistym oraz w stanie po naniesieniu na powierzchnię płaską. Celem badań było stwierdzenie w jakim stopniu zastosowane spoiwo wpływa na zdolność adsorpcji wody przez ziarna silikażelu.

Badania silikażelu w stanie ziarnistym

W badaniach wykorzystano wąskoporowaty silikażel z indykatorom wilgotności. Określono dla niego powierzchnię właściwą oraz rozmiar i objętość porów. Badania przeprowadzono dla materiału wyjściowego o granulacji 0,02÷4 mm oraz dla dwóch wyodrębnionych z niego frakcji. Pierwsza z nich miała granulację 0,8÷1,0 mm, a druga 1,5÷2,0 mm. Pomiary prowadzono przy użyciu analizatora ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation, USA). Przed rozpoczęciem pomiarów, suszono badany materiał w temperaturze 85°C przez 5,5 godziny. Następnie przeprowadzono jego odgazowanie w temperaturze 200°C przez 6 godzin, które było poprzedzone wstępnym podgrzewaniem w temperaturze 90°C przez 30 minut. W tab. 1 przedstawiono wyniki pomiarów, przy czym prezentowane wartości odnoszą się do próbek suchszych przez 5,5 godziny w 85°C. Zawartości wody podane w piątym wierszu tabeli obliczono z bilansu masy przy założeniu, że silikażel po odgazowaniu nie zawiera wody.

Tab. 1. Parametry silikażelu w stanie ziarnistym (85°C; 5,5 h)

Silikażel	Granulacja 0,02÷4,0 mm	Granulacja 0,8÷1,0 mm	Granulacja 1,5÷2,0 mm
Powierzchnia właściwa a_{BET} [m ² /g]	668,2	636,5	656,1
Objętość porów 17-3000 Å V_{BJH} [cm ³ /g]	0,275	0,173	0,294
Średni rozmiar porów d_{BJH} [Å]	22,7	22,1	24,2
Zawartość wilgoci [% mas.]	3,82	4,90	3,03

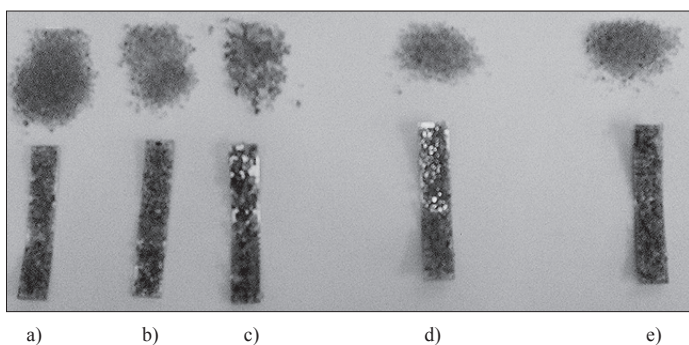
Badania silikażelu w stanie po naniesieniu na powierzchnię płaską

Wielkość powierzchni właściwej oraz objętość i średnią średnicę porów określone dla silikażelu w stanie ziarnistym porównano z wynikami dla ziaren naniesionych na powierzchnię płaską, przy czym zastosowano trzy rodzaje spoiw opartych na alkoholu poliwinylowym (PVA). Pierwsze dwa spoiwa były to roztwory wodne dwóch rodzajów alkoholo-

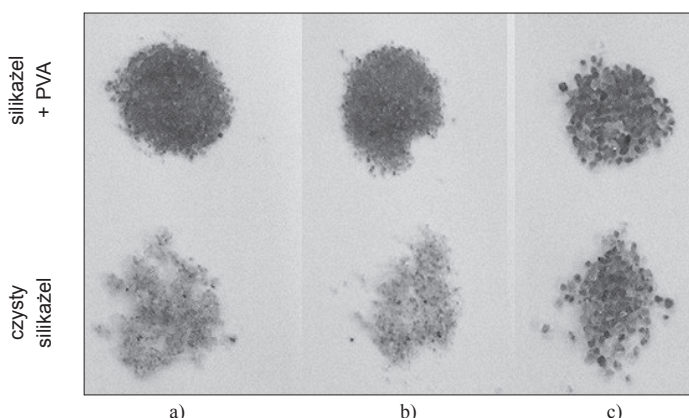
lu poliwinylowego: o średniej masie cząsteczkowej 20000÷30000 oraz 60000. Trzecim spoiwem był klej *Wikol*.

Spoivo oparte na alkoholu poliwinylowym o masie 20000÷30000 przygotowano poprzez dodanie 1 g tego alkoholu w postaci białego proszku do 4,5 ml wody destylowanej. Mieszaninę ogrzewano w zamkniętym naczyniu w temperaturze 50°C przez 1 godzinę, aż do rozpuszczenia alkoholu. W celu przygotowania spoiwa opartego na alkoholu poliwinylowym o masie 60000, do 1 g alkoholu w postaci białych nieregularnych ziaren dodano 9 ml wody destylowanej. Mieszaninę ogrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 110°C. Oba tak przygotowane roztwory pozostawiono na 48 godzin w temperaturze pokojowej.

Na rys. 1 przedstawiono widok silikażelu w postaci ziarnistej oraz ziarna naniesione na płytki miedziane przy użyciu wymienionych powyżej spoiw. Po rozpródkowaniu spoiwa na płytce i naniesieniu ziaren silikażelu płytki były suszone, w celu odparowania wody i połączenia spoiwa z silikażelem. Suszenie prowadzono w temperaturze 85°C przez 5,5 godziny. Następnie ziarna zdejmowano z płytek przy użyciu delikatnego narzędzia. Na rys. 2 przedstawiono przykładowy widok ziaren po zdjęciu z płytek, przy czym dla porównania zestawiono je z ziarnami o takiej samej granulacji, ale nie zawierającymi spoiwa. Tak przygotowane próbki poddawano odgazowaniu w 200°C, które było poprzedzone podgrzewaniem w 90°C. Następnie przeprowadzono pomiary powierzchni właściwej oraz objętości i średniej średnicy porów przy użyciu aparatu ASAP 2020. Wyniki pomiarów zaprezentowano w tab. 2.



Rys. 1. Żel krzemionkowy wąskoporowaty z indykatorom wilgotności w stanie ziarnistym i naniesionym na powierzchnię płaską: a) granulacja 0,02÷4,0 mm, PVA 20000÷30000; b) granulacja 0,8÷1,0 mm, PVA 20000÷30000; c) granulacja 1,5÷2,0 mm, PVA 20000÷30000; d) granulacja 0,8÷1,0 mm, PVA 60000; e) granulacja 0,8÷1,0 mm, klej Wikol



Rys. 2. Żel krzemionkowy przed osadzeniem na płytkach i po zdjęciu z płytek: a) granulacja 0,02÷4,0 mm, PVA 20000÷30000; b) granulacja 0,8÷1,0 mm, PVA 20000÷30000; c) granulacja 1,5÷2,0 mm, PVA 20000÷30000

Porównując wartości parametrów charakteryzujących adsorbent przed i po naniesieniu na powierzchnię płaską zawarte w tab. 1 i 2, można stwierdzić, że zastosowanie proponowanych spoiw nie powoduje znaczącego pogorszenia zdolności adsorpcyjnych silikażelu. Porównując wyniki uzyskane dla frakcji 0,8÷1,0 mm można zauważyć, że największe zmniejszenie powierzchni właściwej wystąpiło w przypadku

zastosowania roztworu alkoholu o masie cząsteczkowej 20000÷30000. Zanotowano spadek wartości powierzchni właściwej o 13,8%. Użycie *Wikolu* spowodowało spadek o 11,6%, a zastosowanie roztworu alkoholu o masie cząsteczkowej 60000 – o 9,9%.

Tab. 2. Parametry silikażelu po naniesieniu na powierzchnię płaską (85°C; 5,5 h)

Próbka	a	b	c	d	e
Silikażel – granulacja [mm]	0,02÷4,0	0,8÷1,0	1,5÷2,0	0,8÷1,0	0,8,1,0
Spoivo	PVA 20000÷30000			PVA 60000	Wikol
Powierzchnia właściwa a_{BET} [m ² /g]	577,3	548,8	638,5	573,2	562,5
Objętość porów 17÷3000 Å V_{BJH} [cm ³ /g]	0,156	0,149	0,332	0,152	0,166
Średni rozmiar porów d_{BJH} [Å]	23,1	22,4	24,6	22,1	22,5
Wilgoć [% mas.]	5,51	9,11	6,62	6,0	9,72

Podsumowanie i wnioski

Adsorpcyjne urządzenia chłodnicze wykorzystujące układ silikażel/woda są interesującym obiektem badań ze względu na ich liczne zalety w stosunku do tradycyjnych chłodziarek sprężarkowych.

Komercjalizacja tych urządzeń nie jest obecnie możliwa ze względu na ich zbyt niską sprawność.

Wzrost sprawności można uzyskać m.in. poprzez intensyfikację transportu ciepła na granicy złoża adsorbentu/rurki wymiennika ciepła.

W celu zmniejszenia oporu cieplnego można zastosować układ z silikażelem naniesionym na powierzchnię rurek. Istotne jest jednak, aby spoiwo łączące ziarna z powierzchnią rurki nie wpływało ujemnie na ich zdolność adsorpcyjną. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że w roli takiego spoiwa można wykorzystać roztwory oparte na alkoholu poliwinylowym.

Nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy właściwościami silikażelu w stanie ziarnistym i w stanie po naniesieniu na powierzchnię.

LITERATURA

- Anyawu E.E., 2003. Review of solid adsorption solar refrigerator I: an overview of the refrigeration cycle. *Energ. Convers. Manage.*, **44**, 301–312. DOI: 10.1016/S0196-8904(02)00038-9
- Anyawu E.E., 2004. Review of solid adsorption solar refrigerator II: an overview of the principles and theory. *Energ. Convers. Manage.*, **45**, 1279–1295. DOI: 10.1016/j.enconman.2003.08.003
- Chang K.-S., Chen M.-T., Chung T.-W., 2005. 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. *Appl. Therm. Eng.*, **25**, 2330–2340. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2004.12.020
- De Boer R., Bakker E.J., 2008. *Developing a silica gel-water adsorption chiller for micro-trigeneration*. 9th International IEA Heat Pump Conference. 20-22 May 2008, Zürich, Switzerland
- Gwadera M., Kupiec K., 2011. Adsorpcyjne układy chłodnicze *Inż. Ap. Chem.*, **50**, nr 5, 38-39.
- Lu Z., Wang R., Xia Z., Gong L., 2013. Experimental investigation adsorption chillers using micro-porous silica gel–water and compound adsorbent-methanol *Energ. Convers. Manage.*, **65**, 430–437. DOI: 10.1016/j.enconman.2012.09.018
- Rezk A., Al-Dadah R.H., Mahmoud S., Elsayed A., 2012. Effects of contact resistance and metal additives in finned-tube adsorbent beds on the performance of silica gel/water adsorption chiller. *Appl. Therm. Eng.*, **53**, 278-284. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2012.04.008
- Wang D.C., Xia Z.Z., Wu J.Y., Wang R.Z., Zhai H., Dou W.D., 2009. Study of a novel silica gel–water adsorption chiller. Part I. Design and performance prediction. *Int. J. Refrig.*, **28**, 1073–1083. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2005.03.001
- Wang R.Z., Ge T.S., Chen C.J., Ma Q., Xiong Z.Q., 2009. Solar sorption cooling systems for residential applications: Options and guidelines. *Int. J. Refrig.*, **32**, 638–660. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2009.02.005

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/N/ST8/04634.