

Mieczysław Ryszard BAŁYS*, Bronisław BUCZEK**

Akumulacja ciepła w monolitach węglowych dla magazynowania energii – rozważania modelowe

STRESZCZENIE. Opierając się na równaniu bilansu ciepła, masy, stanu fazy objętościowej i zaadsorbowanej zaproponowano model matematyczny pozwalający określić zmiany temperatury monolitów pod wpływem adsorpcji par metanolu. Obliczenia modelowe wykonane dla monolitów otrzymanych: z pylistego węgla aktywnego – AC35 oraz węgla aktywnych otrzymanych w procesie aktywacji chemicznej karbonizatu z węgla kamiennego – ACS i mezofazy pakowej – APM wykazały znaczne różnice we właściwościach termicznych występujące pomiędzy nimi. Stwierdzono najwyższą zdolność do akumulowania ciepła w kolejności dla monolitów ACS i APM, a znacznie niższą dla AC35. Przewidywana różnica temperatur pomiędzy monolitem ACS a AC35 wynosi około 3K. Uzyskano bardzo dobrą zgodność pomiędzy monolitami i dynamiki tych zmian z wynikami uzyskanymi z pomiaru ciepła zwilżania monolitów metanolem. Zaprezentowane wyniki wskazują na szczególną przydatność monolitów ACS i APM dla układu magazynującego ciepło adsorpcji.

SŁOWA KLUCZOWE: monolity węglowe, adsorpcja metanolu, magazynowanie ciepła

Wprowadzenie

Adsorpcja w złożu materiału stanowi złożony proces, podlegający prawom wymiany ciepła i masy w fazie gazowej i stałej, równowadze adsorpcyjnej oraz efektom cieplnym

* Dr, ** Prof. dr hab. inż. — Wydział Energetyki i Paliw AGH, Kraków.

związanym z samym zjawiskiem adsorpcji. Mikroporowaty materiał (adsorbent) powinien wykazywać nie tylko rozwiniętą powierzchnię, ale także osiągać duże upakowanie tzn. dużą gęstość nasypową. Zależy to głównie od tego czy stosowany adsorbent jest w postaci pylistej, ziarnistej czy też sprasowanych materiałów o różnym kształcie (Akkimaradii i in. 2002). Zwiększenia upakowania cząstek ciała stałego można m.in. uzyskać poprzez wytwarzanie materiałów w postaci monolitycznej.

W pracy (Buczek i Wolak 2007) przeprowadzono ocenę właściwości densymetrycznych, parametrów struktury porowatej, wyznaczono równowagi (izotermy) metanolu oraz oszacowano efekty cieplne zwilżania metanolem monolitów węglowych otrzymanych z różnego rodzaju surowców pochodzenia węglowego. Z badań tych wynika, iż do magazynowania energii cieplnej najbardziej przydatne będą te monolity, które spreparowane zostały z tzw. mezofazy względnie z produktu karbonizacji węgla kamiennego na drodze aktywacji za pomocą wodorotlenku potasu.

Celem tej pracy jest określenie maksymalnej temperatury monolitu oraz dynamiki jej wzrostu wywołanej adsorpcją par metanolu, w zamkniętym cyklu termodynamicznym związanym z magazynowaniem energii, a mających w perspektywie zastosowanie do prowadzenia procesów chłodniczych, wykorzystanie w systemach klimatyzacyjnych oraz jako pompy cieplne (Critoph 1989; Leite i in. 2005).

Ilościowy opis procesu wymiany ciepła i masy w układzie monolit węglowy-metanol wymaga zastosowania modelu, który adekwatnie opisywałby rzeczywisty układ. Z kolei przyjęty model powinien być stosunkowo prosty, tak aby była możliwa analiza całości procesu, ale zarazem dostatecznie realistyczny tzn. pozwalający uzyskiwać takie wyniki, które byłyby użyteczne w projektowaniu prostych urządzeń chłodniczych (Wolak i Buczek 2005).

1. Materiał doświadczalny

Przedmiotem analizy były monolity węglowe w postaci prostopadłościanów (Cacciola i in. 1995) oraz monolitycznych kształtek (Kierzak i in. 2004) udostępnione odpowiednio przez Istituto di Ricerche sui Metodi e Processi Chimici per la Transformazione e l'Accumulo dell'Energia, Mesyna, Włochy oraz Zakład Węgla i Materiałów Węglowych Politechniki Wrocławskiej. Charakterystykę materiałów oraz ich oznaczenia przedstawiono poniżej:

- ✧ AC35 – cegielki otrzymane z mieszaniny handlowego pylistego węgla aktywnego i suspensji wodnej policzterofluoroetyleny poprzez suszenie, formowanie, prasowanie i obróbkę termiczną w 473 K.
- ✧ ACS – kształtki formowane przez prasowanie półkoks z węgla kamiennego, który wcześniej aktywowano za pomocą KOH z dodatkiem fluorku poliwinylidenu (5%) jako lepiszcza.
- ✧ APM – kształtki formowane przez prasowanie mezofazy pakowej aktywowanej za pomocą KOH, również z dodatkiem fluorku poliwinylidenu (5%) jako lepiszcza.

2. Model wymiany ciepła w monolicie ogrzewanym kosztem wydzielającego się ciepła adsorpcji par metanolu

Analizowano układ składający się z dozownika par metanolu i zbiornika wypełnionego adsorbentem. Przyjęto, że proces napełniania zbiornika parami metanolu można opisać następującym modelem fizycznym (Bałys, Czepirski 1996):

Następuje szybkie wprowadzenie (i pochłanianie) kolejnych porcji par metanolu do zbiornika (czas ładowania rzędu sekund); adsorpcja par metanolu w złożu zachodzi przez szereg stanów równowagi od stanu początkowego do końcowego, określonego przez wartości ciśnienia i temperatury końcowej (wartości maksymalne); ciepło adsorpcji jest całkowicie akumulowane (proces adiabatyczny), a zatem rośnie entalpia układu (fazy zaadsorbowanej i fazy objętościowej).

Wymianę ciepła w wyniku adsorpcji par metanolu w monolicie wypełniającym zbiornik oparto na następujących założeniach:

- ✧ Wymiana masy i ciepła między fazą gazową a fazą zaadsorbowaną w zbiorniku ma charakter równowagowy, dystrybucję gazu między obie fazy opisują równania stanu dla obu faz; pomija się efekty kinetyczne związane z adsorpcją oraz wymianą ciepła między fazą gazową a monolitem.
- ✧ Wypełniony adsorbentem zbiornik traktowany jest jako homogeniczna pseudofaza o jednakowych właściwościach w dowolnym punkcie przestrzeni zbiornika; w zbiorniku nie występują gradienty ciśnienia i temperatury; temperatura gazu w porach monolitu i temperatura monolitu są identyczne.
- ✧ Stan par metanolu w fazie objętościowej jest określony za pomocą równania Clapeyrona, stan fazy zaadsorbowanej opisuje termiczne wirialne równanie adsorpcji.
- ✧ Efekt cieplny procesów adsorpcyjno-desorpcyjnych zachodzących w zbiorniku jest związany z różniczkowym molowym ciepłem adsorpcji; akumulacja lub utrata ciepła przez układ powoduje tylko zmianę entalpii.
- ✧ Nie występuje wymiana ciepła z otoczeniem – proces traktowany jest jako adiabatyczny.

Dla opisu procesu akumulowania ciepła zastosowano następujący zestaw równań:

Bilans masy w układzie	$N_{dos} = \Delta N = N_{ads} - N_{ads0} + N_{gaz} - N_{gaz0}$ $N_{ads} = m_s \theta(p, T)$ $N_{ads0} = m_s \theta(p, T)$ $N_{gaz} = \frac{\varepsilon V_{zb}}{v}$ $N_{gaz0} = \frac{\varepsilon V_{zb}}{v_0}$	(1)
Bilans cieplny:	$Q_{ak} + Q_{ads} = 0$	(2)

Efekt cieplny adsorpcji	$Q_{ads} = \int_{N_{ads0}}^{N_{ads}} q dN_{ads}$	(3)
Akumulacja ciepła w układzie	$Q_{ak} = \Delta H$	(4)
Zmiana entalpii układu	$\Delta H = H - H_0$ $H = m_s c_s T + N_{ads} c_{ads} T + N_{gaz} c_{gaz} T$ $H_0 = m_s c_s T_0 + N_{ads} c_{ads} T_0 + N_{gaz} c_{gaz} T_0$	(5)
Różniczkowe molowe ciepło adsorpcji – równanie Clausiusa-Clapeyrona	$q = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta$	(6)
Równanie stanu fazy objętościowej – równanie Clapeyrona	$pv = RT$	(7)
Termiczne wirialne równanie adsorpcji	$\ln p = \frac{1}{T} \sum_{i=0}^{n_1} A_i \theta^i + \sum_{j=0}^{n_2} B_j \theta^j + \ln \theta$	(8)

W bilansie masy w zbiorniku (zestaw równań 1) uwzględniono fakt, że po wprowadzeniu porcji par do zbiornika znajduje się tam jego stała ilość. Przyjęto, że cała dostępna objętość zbiornika jest wypełniona monolitem. W ten sposób maksymalizuje się ilość pochłanianych par na jednostkę objętości oraz obserwowany efekt cieplny. Równocześnie przestrzeń martwa, stanowiąca fazę objętościową, jest związana tylko z porowatością układu. Bilans cieplny sprowadza się do zwykłego równania liniowego (2). Efekt cieplny procesu adsorpcji jest określony całkowitą zmianą różniczkowego molowego ciepła adsorpcji towarzyszącego przeniesieniu określonej ilości par metanolu z fazy objętościowej do zaadsorbowanej (3). Ciepło akumulowane przez układ (4) zależy od pojemności cieplnej złoża oraz fazy gazowej i fazy zaadsorbowanej (5). Z uwagi na niskie ciśnienia procesu przyjęto, że równanie stanu gazu doskonałego (7) z wystarczającą dokładnością opisuje zależność między liczbą moli i temperaturą pary w fazie objętościowej w interesującym zakresie ciśnień.

3. Wyniki obliczeń

Rozwiązanie układu równań modelowych (1)–(9) ze względu na ich uwikłany charakter wykonywano każdorazowo numerycznie. Zastosowany algorytm obliczeniowy obejmował wyznaczenie $\theta(p, T)$ dla kolejnych stanów równowagi i całkowanie numeryczne układu równań (6) i (3). Analizie poddano proces prowadzony według następującego schematu:

- ✧ dozowanie metanolu do zbiornika do określonego ciśnienia,
- ✧ określenie zmian ciśnienia i temperatury wewnątrz zbiornika (od temperatury otoczenia do temperatury maksymalnej).

Badania przeprowadzono dla układu o następującej charakterystyce:

- ✧ objętość zbiornika $V = 0,1 \text{ m}^3$,
- ✧ wypełnienie zbiornika – monolity: AC35, ACS, APM,
- ✧ masa adsorbentu [m], – zależna od gęstości pozornej monolitu,
- ✧ objętość fazy gazowej – zależna od całkowitej porowatości monolitu.

Równanie opisujące zależność pojemności cieplnej metanolu od temperatury przyjęto w postaci wielomianowej według (Myers, Seidler 1979), średnią wartość ciepła właściwego węgla aktywnego zgodnie z (Ambrożek, Paderewski 1991).

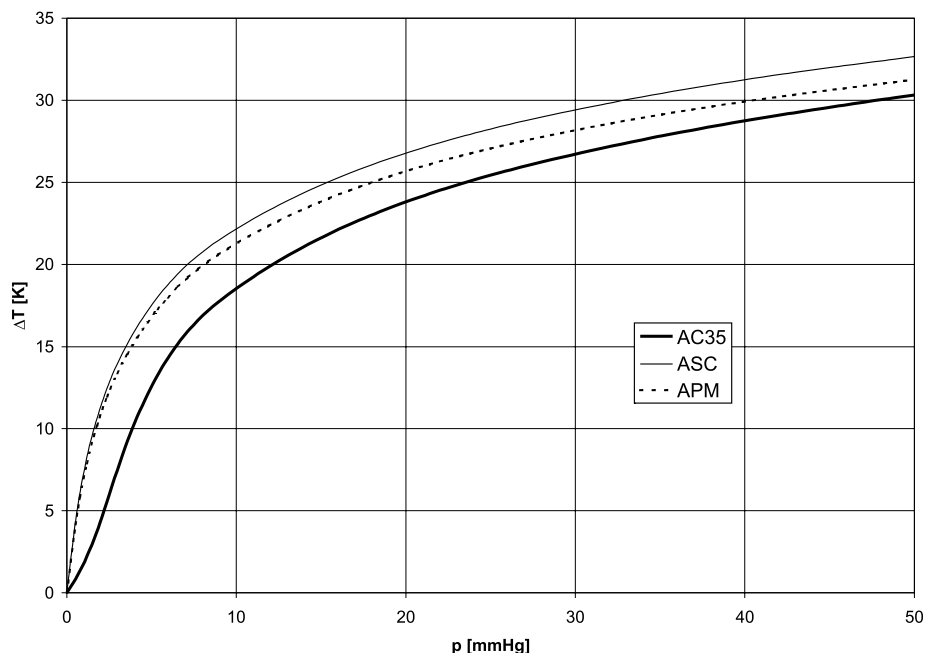
$$c_{\text{metanol}} = 19,04 + 9,146 \cdot T \cdot 10^{-2} - 1,218 \cdot T^2 \cdot 10^{-5} - 8,033 \cdot T^3 \cdot 10^{-9} \text{ [J/molK]}$$

$$c_s = 0,985 \text{ [kJ/kgK]}$$

Rysunek 1 przedstawia wyznaczone z modelu krzywe wzrostu temperatury kompozytów węglowych i odpowiadające im wartości ciśnień.

W tabeli 1 zestawiono dla przykładu obliczone z równań modelu wartości wzrostu temperatury w zbiorniku dla zadanych wartości ciśnienia par metanolu wynikających z wprowadzenia kolejnych porcji.

Rysunek 2 przedstawia przebiegi dynamiki wzrostu temperatury w złożu (zmiana temperatury na jednostkowy wzrost ciśnienia) dla badanych materiałów węglowych.



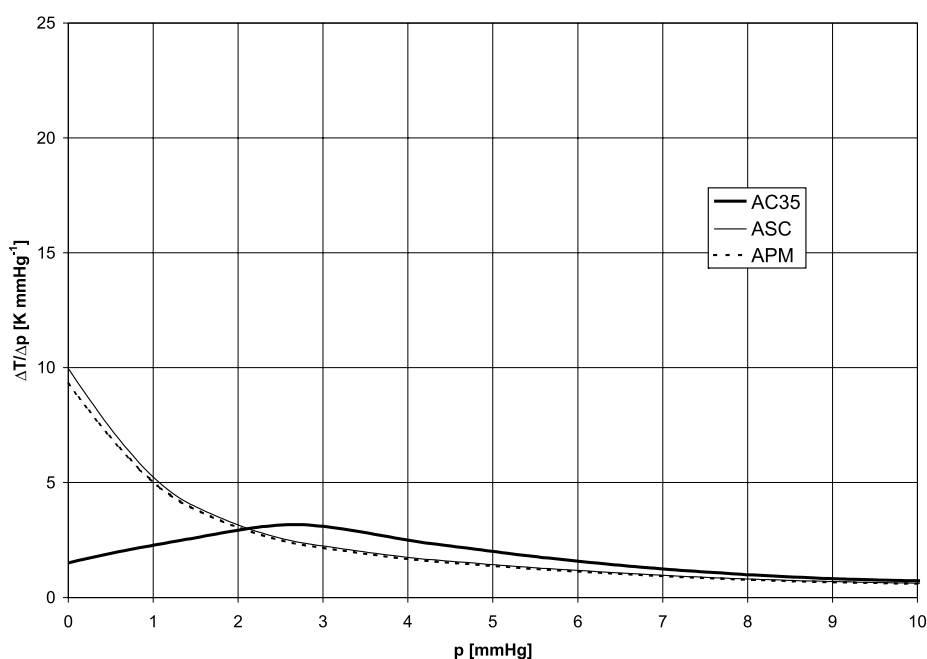
Rys. 1. Krzywe wzrostu temperatury monolitu w zależności od prężności par metanolu

Fig. 1. Increase temperature monolith curves depend on vapour methanol pressure

TABELA 1. Wzrost temperatury monolitu w zależności od prężności par metanolu

TABLE 1. Increase temperature of monolith depend on methanol vapour pressure

p [mm Hg]	10	20	40
AC35	18,5	23,8	28,8
ASC	22,2	26,8	31,3
APM	21,3	25,7	29,9



Rys. 2. Dynamika wzrostu temperatury monolitu w zależności od ciśnienia par metanolu

Fig. 2. Dynamics of increase of temperature monolith depend on vapour methanol pressure

Wnioski

Za pomocą proponowanego modelu można bez konieczności prowadzenia czasochłonnych eksperymentów wyznaczać wzrost temperatury monolitu w wyniku egzotermicznego procesu adsorpcji par metanolu. W przypadku analizowanych adsorbentów (rys. 1 i tab. 1) można stwierdzić następujące prawidłowości. Dla wszystkich badanych monolitów obserwuje się zdecydowany wzrost temperatury ze wzrostem ciśnienia dozowania par metanolu.

Najsłabiej ogrzewa się adsorbent AC35, a najsilniej ASC. Różnica przyrostu temperatury jest w całym zakresie rzędu 3 K. Zdolność do akumulowania ciepła adsorpcji dla APM jest pośrednia pomiędzy AC35 i ASC i wykazuje interesujący przebieg. W początkowym zakresie (do ciśnienia około 3 mmHg) krzywa wzrostu temperatury jest dla APM identyczna jak dla ASC. Od tego punktu przyrost temperatury nie jest już wyraźny i przy wysokich prężnościach par metanolu bliższy jest wartościom uzyskiwanym dla AC35.

Podobny charakter zmian daje się zaobserwować na rysunku 2 przedstawiającym zależność pochodnej wzrostu temperatury po ciśnieniu par metanolu. W tym przypadku różnice pomiędzy poszczególnymi monolitami występują jedynie dla początkowego zakresu ciśnienia (do około 6 mmHg). Przy wyższych ciśnieniach dynamika wzrostu temperatury jest dla wszystkich monolitów taka sama. Ponadto dla adsorbentów ASC i APM nie występują różnice w przebiegu zależności pochodnej przyrostu temperatury od ciśnienia w całym zakresie i obserwuje się monotoniczny spadek w całym zakresie od 10 K/mmHg na początku procesu do około 1 K/mmHg przy ciśnieniu 10 mmHg, przy czym wartości wyliczone dla APM leżą nieznacznie poniżej obserwowanych dla ASC. Zupełnie inny jest przebieg dynamiki przyrostu temperatury dla monolitu AC35. Jest to krzywa z wyraźnym maksimum przy prężności par metanolu około 2,5 mmHg wynoszącym około 3 K/mmHg, a początkowy przyrost temperatury przy małych prężnościach par metanolu jest znacznie mniejsza niż dla pozostałych adsorbentów i wynosi około 2 K/mmHg.

Omówione powyżej wyniki dobrze korelują z wielkościami wyznaczonymi doświadczalnie (tab. 2) w aparacie do pomiaru ciepła zwilżania: z przyrostem temperatury ΔT , ciepłem zwilżania Q oraz szybkością wzrostu temperatury dT/dt (Buczek, Wolak 2007).

Różnica w zmierzonych wartościach przyrostu temperatury monolitów wynosi odpowiednio 2,9 K (ASC i AC35) oraz 2,8 K (APM i ASC35) i jest w bardzo dobrej zgodności z wielkościami przewidywanymi przez model (rys. 1, tab. 1). Spowodowane jest to różnym efektem cieplnym adsorpcji (zmierzone wartości ciepła zwilżania wynosiły odpowiednio 109,5J dla ASC, 106,7J dla APM i 48,8J dla AC35). Doświadczalnie uzyskane wartości szybkości wzrostu temperatury wykazują dość istotne zróżnicowanie dla poszczególnych adsorbentów. Prawdopodobnym wytłumaczeniem tego faktu jest przewidywana przez mo-

TABELA 2. Doświadczalne bezwzględne (kolumny 2, 4 i 6) i względne (kolumny 3, 5 i 7) w stosunku do monolitu AC35 różnice wartości efektu cieplnego i ciepła zwilżania (Buczek, Wolak 2007)

TABLE 2. Total and relative differences, in comparison with monolith AC35, values of temperature effect and heat of wetting

Monolit	Przyrost temperatury		Ciepło zwilżania		Szybkość wzrostu temp.	
	T [K]	ΔT [K]	Q [J]	ΔQ [J]	dT/dt	$\Delta dT/dt$
AC35	2,3	–	48,8	–	897,1	–
ACS	5,2	2,9	109,5	60,7	1 696,3	799,2
APM	5,1	2,8	106,7	57,9	1 121,7	224,6

del znaczna różnica dynamiki wzrostu temperatury (rys. 2) pomiędzy ASC i APM a AC35 przy małych prężnościach par metanolu i istotna różnica pomiędzy wzrostem temperatury (rys. 1) dla poszczególnych monolitów przy wyższych wartościach prężności adsorbentu.

Wykaz symboli

N_{dos}	– ilość moli metanolu zadozowana do układu [mol],
N_{ads}, N_{ads0}	– ilość moli w fazie zaadsorbowanej (początkowa ilość) [mol],
N_{gaz}, N_{gaz0}	– ilość moli w fazie objętościowej (początkowa ilość) [mol],
Q_{ads}	– ciepło adsorpcji [J],
Q_{ak}	– ciepło akumulowane w układzie [J],
H, H_0	– entalpia układu (entalpia początkowo) [J],
c_{gaz}	– ciepło molowe fazy objętościowej [$J mol^{-1}K^{-1}$],
c_{ads}	– ciepło molowe fazy zaadsorbowanej [$J mol^{-1}K^{-1}$],
c_s	– ciepło właściwe adsorbentu [$J kg^{-1}K^{-1}$],
m_s	– masa adsorbentu [kg],
T, T_0	– temperatura, (temperatura początkowa) [K],
q	– różniczkowe molowe ciepło adsorpcji [$J mol^{-1}$],
p	– ciśnienie par metanolu [mmHg],
R	– uniwersalna stała gazowa,
θ	– ilość zaadsorbowana [$mol kg^{-1}$],
v	– objętość molowa [$m^3 mol^{-1}$],
ε	– porowatość adsorbentu [-],
V_{zb}	– objętość zbiornika z adsorbentem [m^3],
A_i, B_i	– współczynniki termicznego wirialnego równania adsorpcji.

Praca finansowana z PBZ-MEiN-2/2/2006 (19.210.153)

Literatura

- AKKIMARADII B.S., PRASAD M., DUTTA P., SRINIVASAN K., 2002 – Effect of packing density and adsorption parameters on the throughput of a thermal compressor. Carbon, vol. 40, p. 2855.
- AMBROŹEK B., PADEREWSKI M., 1991 – Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej. 423 (26), s. 31.
- BALYS M., CZEPIRSKI L., 1996 – Optimization of adsorptive storage systems for natural gas, fundamentals of adsorption. M.D. LeVan (ed.). Kluwer Academic Publishers, Boston Massachusetts 1996, p. 227.
- BUCZEK B., WOLAK E., 2007 – Ocena przydatności adsorbentów z prekursorów węglowych dla układu magazynowania energii. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 23, s. 29.
- CACCIOLA G., RESTUCCIA G., MERCADANTE L., 1995 – Composites of active carbon for refrigeration adsorption machines. Carbon, vol. 33, 9, p. 1205.
- CRITOPH R.E., 1989 – Activated carbon adsorption cycles for refrigeration and heat pumping. Carbon, 27, 1, 3.

- KIERZAK K., GRYGLEWICZ G., MACHNIKOWSKI J., 2004 – Preparatyka wysokoporowatych adsorbentów węglowych do magazynowania metanu w procesie aktywacji wodorotlenkiem potasu. Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle, Wyd. Pol. Częstochowskiej, Częstochowa, s. 175.
- LEITE A.P.F., GRILO M.B., ANDRADE R.R.D., BELO F.A., MEUNIER F., 2005 – Experimental evaluation of a multi-tubular adsorber with activated carbon-methanol. Adsorption, 11, 543.
- MYERS A.L., SEIDLER W.D., 1979 – Obliczenia komputerowe w inżynierii chemicznej. Warszawa, WNT. S. 128.
- WOLAK E., BUCZEK B., 2005 – Kierunki badań i praktycznych zastosowań układu węgiel aktywny-metanol. Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 6, s. 11–16.

Mieczysław Ryszard BAŁYS, Bronisław BUCZEK

Heat accumulation on energy storage carbon monoliths – model considerations

Abstract

A mathematical model of heat accumulation caused by methanol vapour adsorption on carbon monoliths is presented using equations of heat and mass balances for adsorbed and gas phases. Monoliths were prepared utilizing as raw materials: powdered active carbon (AC35), coal carbonizate (ACS) and pitch mesophase (APM). Model calculations result in substantial differences in their thermal properties. The highest accumulation of heat was for monolith ACS, similar value was found for APM, but a much lower for AC35. Predicted temperature difference between monoliths ACS and AC35 amounts to 3K. Correlations were found between heat accumulation, differences of temperature, heat of methanol immersion and the dynamics of temperature changes for all monoliths. The results confirm that monoliths ACS and APM are particularly useful for energy storage systems.

KEY WORDS: carbon monoliths, methanol adsorption, energy storage

