

# Model adsorpcyjnej pompy ciepła – porównanie wyników dla równania równowagi adsorpcji Dubinina-Astachowa i Totha

Model of adsorption heat pump – Dubinin-Astakhov and Toth adsorption equilibrium comparison

KATARZYNA ZWARYCZ-MAKLES

DOI 10.36119/15.2020.7.1

W artykule przedstawiono jednowymiarowy model analityczny adsorpcyjnej pompy ciepła, porównując uzyskane wyniki przy zastosowaniu opisu równowagi adsorpcji równaniem Dubinina-Astachowa i równaniem równowagi Totha. Rozpatrywana jest jednostopniowa adsorpcyjna pompa ciepła silikażel – woda. Przyjęto, że adsorbent zbudowany jest z rurek, na których osadzony jest adsorbent (silikażel). Opracowany model może posłużyć do określenia charakteru pracy urządzenia oraz zmian temperatur, stężeń i strumieni ciepła w adsorberze/desorberze. Model został rozwiązany przy użyciu arkusza kalkulacyjnego. W obliczeniach prowadzonych z uwzględnieniem równania równowagi Totha zaobserwowano wyższe współczynniki *SHP* i *SCP* oraz wzrost ilości ciepła dostarczonego/odprowadzonego do adsorbenta, co wpłynęło na wzrost współczynników *COP*.

*Słowa kluczowe:* adsorpcyjna pompa ciepła, adsorpcja, desorpcja, modelowanie adsorpcji

In the presented paper the adsorbent analytical modeling results based on Dubinin-Astakhov adsorption equilibrium and Toth adsorption equilibrium of water vapour on silica gel were compared. The adsorption heat pump with silica gel adsorbent and water adsorbate was discussed. A conventional single stage cycle adsorption heat pump is modeled. The design of the adsorber/desorber considered element is the tube with deposited silica gel bed. The analytical model was created to describe the temperature and concentration changes in the adsorber/desorber and consequently to describe the performance of the adsorption heat pump. The mathematical model was solved using common spreadsheet. A considerable increase in the calculated *SHP* and *SCP* in the model based on the Toth equilibrium equation as well as slight increase in the heat supplied or released from adsorbent influenced the increase in the *COP*.

*Keywords:* adsorption heat pump, adsorption, desorption, adsorption modeling

## Wstęp

Współczesne kierunki rozwoju technicznego są nierozdzielnie związane z racjonalną gospodarką zasobami naturalnymi oraz ochroną środowiska naturalnego. W dziedzinie pomp ciepła obecnie największą popularnością cieszą się sprężarkowe pompy. Jednak nie bez znaczenia jest fakt, że do ich pracy konieczna jest energia elektryczna, której produkcja powoduje zwiększoną emisję szkodliwych gazów podczas konwersji energii zgromadzonej w paliwach naturalnych na energię elektryczną. Z tego powodu ważne jest ograniczanie zużycia paliw kopalnych i dlatego coraz większe znaczenie nabierają technologie sorpcyjne (**absorpcja i adsorpcja**), które bezpośrednio

nie wykorzystują ciepło, na przykład źródeł niskotemperaturowych, do napędu pomp ciepła. Przy wciąż rosnących cenach energii elektrycznej zaletą pomp sorpcyjnych jest wykorzystanie sprężania termochemicznego, zamiast sprężania mechanicznego [1, 2].

Wobec rosnącej konieczności poszukiwania bezpiecznych ekologicznie źródeł energii, intensyfikowane są badania nad zwiększeniem wykorzystania dostępnych niskotemperaturowych (odpadowych) źródeł ciepła za pomocą różnych procesów fizycznych. Procesy odzyskiwania ciepła można przeprowadzać między innymi stosując [2-4]:

- rekuperatory ciepła,
- regeneratory ciepła i masy (magazyny ciepła),

- układy z czynnikiem pośrednim np. sprężarkowe pompy ciepła,
- absorpcyjne pompy ciepła,
- adsorpcyjne pompy ciepła.

Możliwości zastosowania cyklicznych procesów adsorpcji i desorpcji w urządzeniach chłodniczych i grzewczych stanowią intensywny przedmiot badań od wielu lat. Urządzenia adsorpcyjne mogą być użytkowane na dwa główne sposoby, dające szerokie spektrum eksploatacyjne dla użytkowników.

Pierwszy sposób to zastosowanie układów adsorpcyjnych do produkcji chłodu – **chłodziarki adsorpcyjne** [5-7]:

- w instalacjach chłodniczych, obiegach wody lodowej, klimatyzacji w nowoczesnych pojazdach elektrycznych,

- w systemach usuwania ciepła takich jak suche lub mokre wieże chłodnicze lub gruntowe wymienniki ciepła,
- gdy system solarny jest źródłem ciepła napędowego do produkcji chłodu.

Systemy chłodzenia adsorpcyjnego napędzane energią słoneczną są szczególnie atrakcyjne ze względu na to, że działanie urządzenia jest najefektywniejsze wtedy, kiedy temperatura jest najwyższa, czyli największa wydajność układu pokrywa się z największym zapotrzebowaniem mocy chłodniczej.

Drugi sposób to zastosowanie układów adsorpcyjnych do produkcji ciepła – **adsorpcyjne pompy ciepła** [8-10]:

- w systemach grzewczych lub z innym napędowym źródłem ciepła (nawet kocioł gazowy),
- przy wykorzystywaniu ciepła odpadowego z procesów technologicznych,
- przy wykorzystaniu ciepła niskotemperaturowego, np. we współpracy z gruntowymi wymiennikami ciepła, instalacjami wody geotermalnej, powrotną wodą ciepłowniczą.

Zastosowanie adsorpcyjnych pomp ciepła jest ograniczone do miejsc, w których istnieje możliwość dostarczenia ciepła ze źródeł niskotemperaturowych (w zakresie 50–100°C), możliwe jest nawet wykorzystywanie jako ciepła napędowego ciepła z powrotu sieci ciepłowniczej, jako sposób dociążenia obiegu elektrociepłowni poprzez wykorzystanie sieciowej wody powrotnej [11].

Zalety i wady adsorpcyjnych pomp ciepła, w porównaniu z konwencjonalnymi urządzeniami sprężarkowymi, przedstawiono w tabeli 1 [9].

Tabela 1. Zalety i wady adsorpcyjnych pomp ciepła, w porównaniu z konwencjonalnymi urządzeniami sprężarkowymi

Table 1. Advantages and disadvantages of adsorption heat pumps compared to conventional compressor devices

ZALETY	WADY
mechanicznie są prostsze w budowie	wysokie wymagania techniczne i projektowe dotyczące utrzymania próżni, charakteryzują się dużymi rozmiarami
brak części ruchomych, w związku z czym mają niskie wymagania konserwacyjne	działanie urządzenia jest nieciągłe
jako adsorbenty i adsorbaty stosuje się stabilne i nietoksyczne reagenty	stosunkowo niski współczynnik efektywności, stosunkowo wysoki koszt do uzyskiwanej sprawności

## Budowa i zasada działania dwukomorowej adsorpcyjnej pompy ciepła

Podstawowym procesem wykorzystywanym w adsorpcyjnych pompach ciepła

w układzie fazowym gaz–ciało stałe jest adsorpcja fizyczna z fazy gazowej. **Adsorpcja** jest to proces zmiany stężenia substancji na granicy pomiędzy dwiema fazami – gazową i ciekłą (gaz – roztwór), ciekłą i stałą (roztwór – ciało stałe) oraz pomiędzy nie mieszającymi się cieczami (ciecz – ciecz). Stężenie substancji w obszarze międzyfazowym (na granicy faz i/lub w jej pobliżu) jest inne niż w głębi fazy.

Adsorpcja fizyczna jest powodowana siłami oddziaływań międzycząsteczkowych. Między cząsteczkami substancji o dowolnym stanie skupienia działają siły Van der Waalsa, które równoważą się w głębi fazy. Natomiast cząsteczki znajdujące się na powierzchni stykających się faz podlegają działaniu niezrównoważonych sił adhezji skierowanych prostopadle do płaszczyzny powierzchni granicznej [1].

Z procesem adsorpcji są związane następujące pojęcia:

- 1) adsorbent – ciało stałe, na którego powierzchni lub w jego porach następuje zagęszczenie pochłanianej substancji,
- 2) adsorptyw – substancja pochłaniana przez adsorbent, będąca w fazie gazowej lub ciekłej,
- 3) adsorbat – substancja pochłonięta przez adsorbent, znajdująca się na powierzchni lub w porach ciała stałego [2].

Najczęściej stosowane w urządzeniach adsorpcyjnych pary adsorbent-adsorbat to:

- Silikażel – woda (przyjęte w artykule do dalszych rozważań),
- Aluminożel – woda,
- Zeolity (sita molekularne) – woda,
- Aktywny węgiel – amoniak,

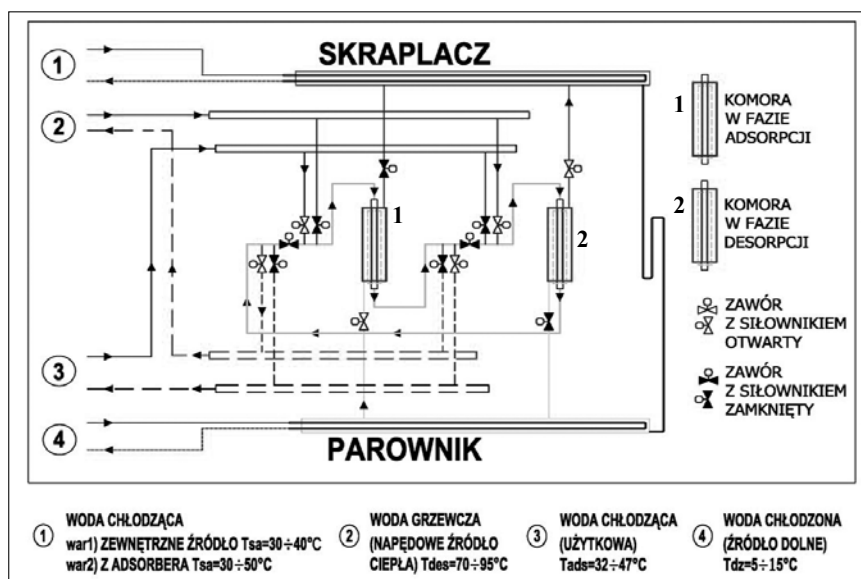
- Aktywny węgiel – metan,
- Aktywowany tlenek glinu) – woda,
- Węgiel drzewny – amoniak,
- Żywice polimerowe – amoniak,
- Nowe sorbenty np. węglowe nanorurki – wodór, super aktywny węgiel – metan, MCM (mezoporowe silikaty – woda), metal – organiczne sorbenty, MOFs – wodór/metan.

Ze względu na to, że w literaturze polskiej nazwa angielska adsorbentu „silica gel” jest tłumaczona w różny sposób np. żel krzemionkowy, silikażel lub po prostu stosuje się nazwę angielską, w tym opracowaniu przyjęto określenie „silikażel” [1, 2].

Działanie adsorpcyjnych pomp ciepła jest oparte na zdolności porowatego adsorbentu do **adsorpcji** pary czynnika roboczego (adsorbentu) w niskich temperaturach oraz na **desorpcji** adsorbentu w trakcie podgrzewania.

Na efektywność pracy urządzenia adsorpcyjnego znacząco wpływa wybór użytego układu adsorbent-adsorbat. Dobrze zaprojektowany układ powinien charakteryzować się znaczną pojemnością adsorpcyjną i jej dużymi zmianami temperaturowymi. Adsorbent musi wykazywać zdolność do adsorpcji dużych ilości adsorbentu w niskiej temperaturze oraz do efektywnej desorpcji pod wpływem wzrostu temperatury. Jego właściwości nie powinny się zmieniać wraz z wiekiem i wielokrotnym użyciem. Na wybór pary adsorbent-adsorbat mają wpływ także koszty oraz dostępność na rynku. Silikażel stosuje się na skalę przemysłową w postaci zmielonej lub granulek.

W większości procesów przemysłowych wykorzystujących proces adsorpcji fizycznej



Rysunek 1.

Schemat budowy i zasada działania jednostopniowej dwukomorowej adsorpcyjnej pompy ciepła

Figure 1. Scheme of configuration and operation of single-stage two-bed adsorption heat pump

przy opisie sorbentu brane są pod uwagę następujące parametry [12, 13]:

- równowaga adsorpcji,
- temperatura aktywacji i regeneracji sorbentu,
- ciepło adsorpcji,
- wielkość porów,
- ekologiczne i ekonomiczne cechy sorbentu.

Schemat budowy i zasady działania analizowanej jednostopniowej dwukomorowej adsorpcyjnej pompy ciepła przedstawiono na rysunku 1. Urządzenie składa się z czterech wymienników ciepła, są to: skraplacz, parownik, adsorber (komora sorpcyjna 1), desorber (komora sorpcyjna 2). Komory sorpcyjne działają cyklicznie.

Komora sorpcyjna pełni podwójną funkcję i pracuje jako adsorber, gdy jest chłodzona wodą chłodzącą (użytkową) oraz pracuje jako desorber, gdy jest ogrzewana wodą grzewczą (napędową) z obiegu zewnętrznego. Adsorber/desorber jest połączony przewodami z odpowiednimi zaworami z jednej strony do parownika a z drugiej do skraplacza. W czasie adsorpcji adsorbat, czyli para czynnika roboczego w obiegu wewnętrznym pompy ciepła, po opuszczeniu parownika wpływa do adsorbera, gdzie następuje adsorpcja adsorbentu (np. pary wodnej) na adsorbencie (np. silikażelu) i wydzielanie ciepła. Woda chłodząca z zewnętrznego źródła (obieg zewnętrzny wody) odbiera wytworzone ciepło. Następnie zewnętrzny obieg wody zostaje przełączony na wodę grzewczą, wówczas w komorze sorpcyjnej (teraz desorberze) następuje desorpcja adsorbentu, który jest dalej kierowany do skraplacza. W skraplaczu schładzanym wodą z zewnętrznego źródła para czynnika roboczego ulega skropleniu i dalszemu schłodzeniu. Skraplacz jest połączony z parownikiem, żeby płynny czynnik roboczy przepłynął do parownika [14, 15].

Podczas gdy pierwsza komora sorpcyjna pracuje w fazie chłodzenia/adsorpcja, druga znajduje się w fazie ogrzewania/desorpcja. Sterując systemem zaworów można uzyskać ciągłość pracy pompy. Układy z jednym adsorberem mogą pracować jedynie w sposób okresowy. Zastosowanie kilku adsorberów pozwala na wydłużenie czasu uzyskiwania pożądaných temperatur czynnika (stężeń adsorptywu), a ponadto na odzysk ciepła i masy. W tabeli 2 przedstawiono cykle pracy wymienników ciepła jednostopniowej dwukomorowej adsorpcyjnej pompy ciepła.

Adsorber/desorber w powyższym układzie pracują zawsze w przesunięciu o pół cyklu względem siebie. W czasie

Tabela 2. Tabela pracy wymienników ciepła jednostopniowej dwukomorowej adsorpcyjnej pompy ciepła

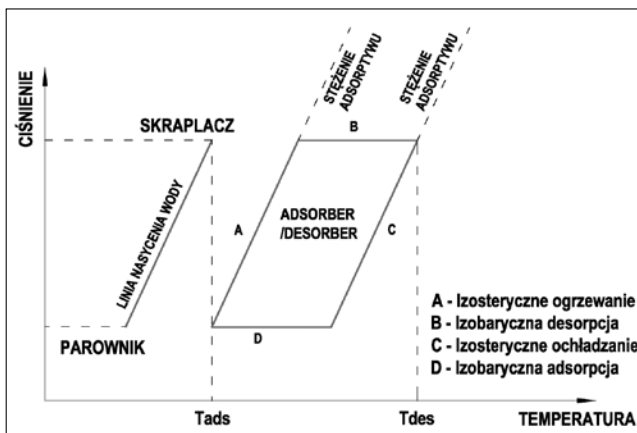
Table 2. Heat exchangers operation plan of single-stage two-bed adsorption heat pump

Etap	Komora sorpcyjna 1	Komora sorpcyjna 2	Parownik
A	Adsorpcja	Desorpcja	Włączony
B	Ogrzewanie	Chłodzenie	Wyłączony
C	Desorpcja	Adsorpcja	Włączony
D	Chłodzenie	Ogrzewanie	Wyłączony

jednego pełnego cyklu czynnik roboczy z parownika jest transportowany do skraplacza a następnie wraca do parownika, żeby rozpocząć kolejny cykl pracy.

Cykl adsorpcyjny w pompie ciepła składa się z wielu cyklicznych procesów nieustalonych, które można przedstawić na wykresie Clapeyrona (rysunek 2) [14, 15]. Główne cztery etapy to: ogrzewanie złoża, desorpcja (regeneracja), chłodzenie i adsorpcja. W etapie ogrzewania (A) adsorber ze złożem nasyconym adsorba-

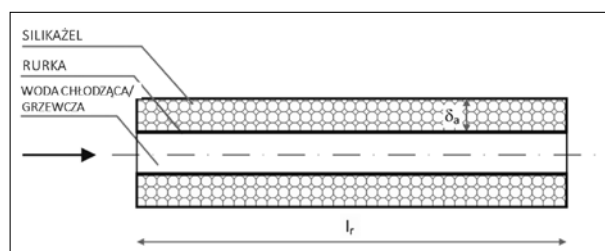
Rysunek 2. Teoretyczny wykres Clapeyrona dla jednego cyklu adsorpcji/desorpcji  
Figure 2. Clapeyron theoretical plot for one adsorption/desorption cycle



tem jest ogrzewany wodą grzewczą pochodzącą, np. z ciepła odpadowego lub geotermalnego, w wyniku czego wzrasta temperatura i ciśnienie. Po osiągnięciu ciśnienia skraplania (B), rozpoczyna się desorpcja. Pary adsorbentu przepływają z adsorbera do skraplacza. Teoretycznie etap ten zostaje zakończony, gdy złożo jest całkowicie zregenerowane. W kolejnym etapie (C) adsorber jest chłodzony – spada temperatura i ciśnienie. Kiedy ciśnienie spadnie do ciśnienia parowania, rozpoczyna się adsorpcja (D), której towarzyszy wydzielanie ciepła. Pary adsorbentu ulegające adsorpcji powstają przez odparowa-

Rysunek 3. Przyjęty w modelu schemat budowy adsorbera/desorbera

Figure 3. The adsorber/desorber element design scheme adopted in the model



nie czynnika chłodniczego w parowniku połączonym z adsorberem. Parowanie powoduje obniżenie temperatury parującej cieczy, dzięki czemu uzyskiwany jest efekt chłodzenia. Kiedy czynnik roboczy zostanie przetransportowany z parownika do skraplacza i z powrotem do parownika, wówczas jeden cykl zostaje zakończony i rozpoczyna się następny cykl cyrkulacji czynnika w adsorpcyjnej pompie ciepła [12-15].

### Jednowymiarowy model analityczny adsorpcyjnej pompy ciepła

W artykule przeprowadzono analizę pracy adsorpcyjnej pompy ciepła z silikażelem jako adsorbentem i parą wodną jako adsorbentem. W opracowanym prostym modelu matematycznym przyjęto izotermę adsorpcji opisaną modelem Dubinina-Astachowa (izoterma DA) oraz modelem Totha. W niniejszym opracowaniu na

podstawie literatury przedmiotu opisano kinetykę i dyfuzję w procesie adsorpcji i desorpcji w danym odcinku czasu, stosując model liniowej siły napędowej (LDF – Linear Driving Force). Dla założonych umiarkowanych ciśnień w kolumnie adsorpcyjnej, izosteryczne ciepło adsorpcji określano za pomocą równania Clausiusa-Clapeyrona [12-15].

Przyjęto, że adsorber zbudowany jest z rurek, na których osadzony jest adsorbent (silikażel) – rysunek 3. Modelowany jest adsorber/desorber, natomiast przyjmuje się, że parownik i skraplacz mają właściwą dla procesu wydajność i utrzymują stałe

parametry temperatury i ciśnienia. Opracowany model pracy adsorbentu jest modelem o parametrach skupionych. Prężność pary wodnej nasyconej w zakresie temperatur w parowniku i skraplaczu oraz w adsorbentach opisano równaniem Antoine'a. Opracowany model może posłużyć do określania charakteru pracy urządzenia oraz zmian temperatur, stężeń i strumieni ciepła w adsorbentach/desorbentach.

Dodatkowo przyjęto w obliczeniach, że współczynnik przewodzenia ciepła adsorbentu jest stały oraz że modelowane są średnie parametry adsorbentu i adsorbentu. Czas adsorpcji został podzielony na odcinki czasu  $\Delta\tau_i$ . Wartości końcowe w danym odcinku czasu  $\Delta\tau_i$  są początkowymi dla następnego odcinka  $\Delta\tau_{i+1}$ .

Temperaturę adsorbentu w adsorbentach określono z równania bilansu ciepła w danym odcinku czasu:

$$Q_{a,i} = Q_{r,i} + Q_{f,i} \quad (1)$$

gdzie: ilość ciepła  $Q_{a,i}$  przekazywanego przez adsorbent w cyklicznym stanie ustalonym podczas procesu adsorpcji lub desorpcji przez jedną rurkę składa się z ilości ciepła  $Q_{r,i}$  wymienianego w czasie adsorpcji i desorpcji z silikazelem i zaadsorbowaną parą wodną oraz z ilości ciepła  $Q_{f,i}$  przekazanego wodzie chłodzącej/grzewczej przez ścianki rurki.

Dodatkowo przyjęto, że temperatura adsorbentu  $T''_{a,i}$  jest w przybliżeniu równa temperaturze ścianki rury i adsorbentu  $T''_{b,i}$  (ze względu na pomijalną różnicę wartości). Po uwzględnieniu całej pojemności cieplnej rurki, adsorbentu i średniej wartości (połowy) pojemności cieplnej  $W_i$  zaadsorbowanej w czasie  $\Delta\tau_i$  przez adsorbent (para wodna), uzyskano zależność opisującą temperaturę adsorbentu dla  $\Delta\tau_i$ :

$$T''_{a,i} \cong T''_{b,i} = \frac{Q_{a,i} + W_i T'_{b,i} - \pi l_r \left( \frac{T'_{b,i}}{2} - T'_{f,i} \right) k_l \Delta\tau_i}{2 + \frac{\pi l_r k_l \Delta\tau_i}{W_i}} \quad (2)$$

Spadek temperatury wody grzewczej, lub wzrost temperatury wody chłodzącej, przepływającej przez kolumnę sorpcyjną, dla założonego czasu  $\Delta\tau_i$  jest obliczony jako stosunek ciepła dostarczonego/odprowadzonego z adsorbentu w poprzednim kroku czasowym  $\Delta\tau_{i-1}$  do pojemności cieplnej wody:

$$\Delta T_{f,i} = \frac{Q_{f,(i-1)}}{W_f} \quad (3)$$

Średnia temperatura wody grzewczej/chłodzącej  $T'_{f,i}$  jest równa średniej arytmetycznej temperatury początkowej  $T'_{f,i}$  i końcowej  $T''_{f,i}$  w rozpatrywanym odcinku czasu:

$$T'_{f,i} = \frac{T'_{f,i-1} + T''_{f,i}}{2} \quad (4)$$

Współczynnik efektywności dla produkcji ciepła,  $COP_{heating}$ , zdefiniowano jako stosunek ilości ciepła uzyskanego w czasie adsorpcji w skraplaczu do ilości ciepła dostarczanego do procesu regeneracji złoża w czasie desorpcji:

$$COP_{heating} = \frac{Q_{ads} + Q_{cond}}{Q_{des}} \quad (5)$$

Współczynnik efektywności dla produkcji chłodu,  $COP_{cooling}$ , opisano jako ilość ciepła uzyskanego w parowniku  $Q_{evap}$  do ilości ciepła doprowadzonego do adsorbentu/desorbentu do procesu desorpcji na złożu silikazelu  $Q_{des}$ :

$$COP_{cooling} = \frac{Q_{evap}}{Q_{des}} \quad (6)$$

Współczynnik mocy grzewczej SHP i współczynnik mocy chłodniczej SCP złoża dla cyklu adsorpcyjnej pompy ciepła zdefiniowano następująco:

$$SHP = \frac{Q_{ads} + Q_{cond}}{m_a} \quad (7)$$

$$SCP = \frac{Q_{evap}}{m_a} \quad (8)$$

gdzie:  $m_a$  to masa adsorbentu (tylko silikazela, bez materiału kolumny).

Szczegółowo model analityczny został opisany w następujących pozycjach literatury [16-19].

### Równowaga adsorpcji

Podobnie jak każdy proces dyfuzyjny, a takim jest adsorpcja, jej opis wymaga znajomości równowagi adsorpcji, kinetyki adsorpcji, bilansowania procesu. Z praktycznego punktu widzenia do obliczeń adsorbentów najistotniejsza jest pierwsza z tych wielkości – równowaga adsorpcyjna [12-14]. Przeprowadzono analizę wpływu przyjętej równowagi adsorpcji na efektywność adsorbentu/desorbentu i współczynnik COP.

Kinetykę i dyfuzję w procesie adsorpcji i desorpcji w danym odcinku czasu, w niniejszym opracowaniu, opisano na podstawie literatury przedmiotu [12-15], stosując model liniowej siły napędowej (LDF – Linear Driving Force):

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = k_m (a_{eq} - a) \quad (9)$$

współczynnik przenikania masy  $k_m$  zdefiniowano jako:

$$k_m = \frac{15 D_e}{r_a^2} \quad (10)$$

gdzie:  $D_e = D_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$  (11)

zaś:  $D_0$  to kinematyczny współczynnik dyfuzji procesu,  $E_a$  to energia aktywacji (tabela 3),  $T$  to temperatura bezwzględna podczas procesu adsorpcji lub desorpcji, a  $r_a$  to promień ziarna adsorbentu.

Przy założeniu umiarkowanych ciśnień w kolumnie adsorpcyjnej, izosteryczne ciepło adsorpcji  $\Delta H_a$  może być wyznaczone za pomocą równania Clausiusa-Clapeyrona [12]:

$$\Delta H_a = RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{a_{eq}} \quad (12)$$

### Równanie równowagi adsorpcji Dubinina-Astachowa

Model Dubinina-Astachowa (DA) opisuje zależność pomiędzy objętością zaadsorbowanego składnika i potencjałem adsorpcyjnym [12]:

$$A_{eq} = a_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^n\right] \quad (13)$$

gdzie  $A$  to potencjał adsorpcyjny:

$$A = RT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right) \quad (14)$$

Prężność pary wodnej nasyconej została opisana równaniem Antoine'a [14] o postaci:

$$\ln(p_s) = a - \frac{b}{c + T} \quad (15)$$

gdzie:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  to stałe w równaniu Antoine'a. Wartości parametrów

Tabela 3. Wartości parametrów równania Dubinina-Astachowa

Table 3. Parameters of Dubinin-Astakhov equation

Opis	Symbol	Jednostka	Wartość
Stała adsorpcji	$a_0$	kg kg <sup>-1</sup>	0,35
Charakterystyczna energia adsorpcji	$\beta E_0$	J mol <sup>-1</sup>	3780,8
Stała w równaniu (DA)	$n$	–	1,016
Kinematyczny współczynnik dyfuzji procesu	$D_0$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0,000254
Energia aktywacji procesu	$E_a$	J mol <sup>-1</sup>	42000

równania Dubinina-Astachowa [12] przedstawiono w tabeli 3.

**Równanie równowagi adsorpcji Totha**

Model Totha ma następującą postać [12-14]:

$$a_{eq} = q_a \frac{p}{[1 + (q_b p)^t]^{1/t}} \quad (16)$$

gdzie parametry równania Totha:

$$q_b = b_0 \exp\left(\frac{E}{T}\right) \quad (17)$$

$$q_a = a_0 \exp\left(\frac{E}{T}\right) \quad (18)$$

$$t = t_0 + \frac{c}{T} \quad (19)$$

oraz:  $b_0, a_0, t_0, E, c$  – parametry stałe równania Totha (Tabela 4).

**Tabela 4. Wartości parametrów równania Totha**  
*Table 4. Parameters of Toth equation*

Opis	Symbol	Jednostka	Wartość
Parametr równania	$b_0$	$\text{kPa}^{-1}$	0.00002787
Parametr równania	$a_0$	$\text{mol kg}^{-1} \text{kPa}^{-1}$	176,7
Parametr równania	$t_0$	-	0.001119
Parametr równania	$E$	K	1093
Parametr równania	$c$	K	22,13

**Wyniki obliczeń**

Model matematyczny został zaimplementowany do arkusza kalkulacyjnego. Przyjęto długość elementarnych odcinków czasu  $\Delta\tau_i = 1$  s. Dla obliczanego przypadku przyjmowano, że fizyczne wymiary wymienników ciepła i masy, właściwości fizycznych złoża adsorpcyjnego, równania równowagi i ich parametry są stałe.

Wybrano 8 wariantów obliczeniowych (tabela 5) do oceny wpływu parametrów równań równowagi adsorpcji na opis procesu. Przyjęto dodatkowo: temperatury wody napędowej w zakresie  $T_{des} = 353\text{--}368$  K, temperatury wody chłodzącej w zakresie  $T_{ads} = 305\text{--}320$  K. Temperatury parowania i skraplania przyjęto jako stałe i równe odpowiednio  $T_{evap} = 288$  K i  $T_{cond} = 313$  K. Czas jednego cyklu adsorpcji i desorpcji został ustalony następująco:  $\tau_{cycle} = \tau_{ads} + \tau_{des} = 360$  s. Parametry równowagi adsorpcji opisane równaniem Dubinina-Astachowa oraz równaniem Totha przedstawiono w tabelach 3 i 4. Pozostałe parametry dotyczące złoża adsorbenta zostały zebrane w tabeli 6 [12].

Współczynnik COP został obliczony na podstawie równań (5-6), zaś współ-

**Tabela 5. Warianty obliczeniowe w modelu adsorbenta**  
*Table 5. Calculation cases of the adsorbent model*

Nr	$T_{des}$ [K]	$T_{ads}$ [K]	Równowaga adsorpcji Totha $COP_{heating}$	Równowaga adsorpcji DA $COP_{heating}$	Bezwzg. różnica %	Równowaga adsorpcji Totha $COP_{cooling}$	Równowaga adsorpcji DA $COP_{cooling}$	Bezwzg. różnica %
1	368	313	1.651	1.625	1.600	0.722	0.690	4.638
2	363	313	1.659	1.630	1.779	0.724	0.687	5.429
3	358	313	1.660	1.626	2.091	0.724	0.679	6.613
4	353	313	1.666	1.610	3.478	0.719	0.660	8.939
5	363	305	<b>1.680</b>	<b>1.665</b>	0.901	<b>0.759</b>	<b>0.737</b>	2.985
6	363	310	1.667	1.645	1.337	0.739	0.710	4.028
7	363	315	1.650	1.616	2.104	0.714	0.670	6.522
8	363	320	1.630	1.570	3.822	0.682	0.618	10.356

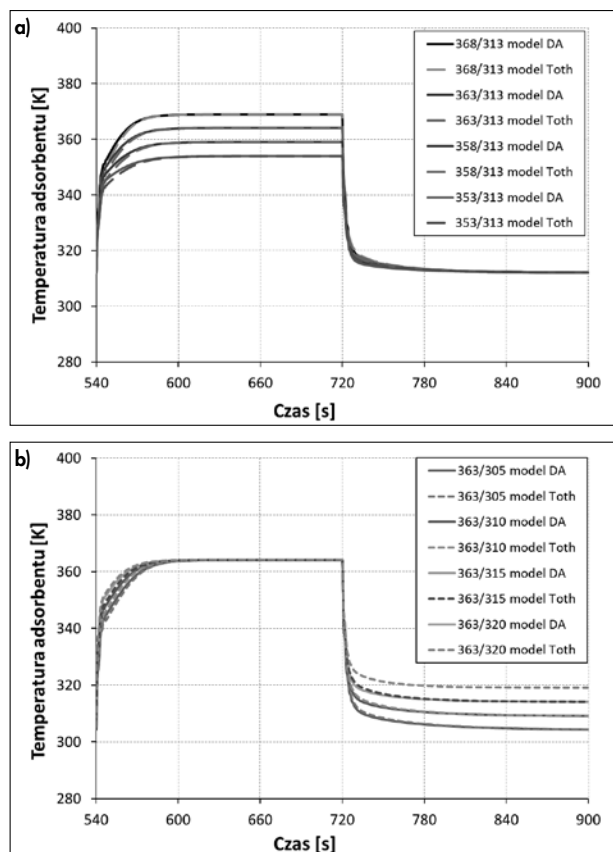
**Tabela 6. Wartości pozostałych parametrów przyjętych do obliczeń**  
*Table 6. Other parameters values use in the calculations*

Opis	Symbol	Jednostka	Wartość
Promień cząstek złoża	$r_a$	mm	0,1
Gęstość nasytowa adsorbentu	$\rho_a$	$\text{kg m}^{-3}$	600
Gęstość materiału rurki	$\rho_r$	$\text{kg m}^{-3}$	8936
Średnie ciepło właściwe złoża	$c_{pa}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	924
Średnie ciepło właściwe rurki	$c_{pr}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	383
Średnie ciepło właściwe wody	$c_{pw}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	4182
Przewodność cieplna złoża	$\lambda_a$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,175
Przewodność cieplna złoża rurki	$\lambda_r$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	401
Długość rurki	$l_r$	m	1,5
Liniowy współczynnik przenikania ciepła	$k_f$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	615
Masa adsorbentu (silikażel)	$m_a$	kg	1,57
Promień wewnętrzny rurki R1	R1	mm	10
Promień zewnętrzny rurki R2	R2	mm	11
Grubość osadzonego złoża	$\delta_o$	mm	15

czynniki mocy grzewczej i chłodniczej odpowiednio z zależności (7), (8). Najwyższa wartość współczynnika  $COP_{heating}$

została uzyskana w 5 wariantcie obliczeniowym ( $T_{des} = 363$  K), dla najniższej temperatury adsorpcji i najwyższej różnicy

**Rysunek 4.** Obliczona średnia temperatura adsorbentu silikażel w jednym cyklu adsorpcja/desorpcja – porównanie dla równowagi Dubinina-Astachowa i Totha: a) warianty obliczeń 1-4; b) warianty obliczeń 5-8 (wg tabeli 5)  
*Figure 4. Calculated mean temperature of the silica-gel adsorbent for one cycle adsorption/desorption – Dubinin-Astakhov and Toth equilibrium result comparison: a) 1-4 calculation cases; b) 5-8 cases (table 5)*

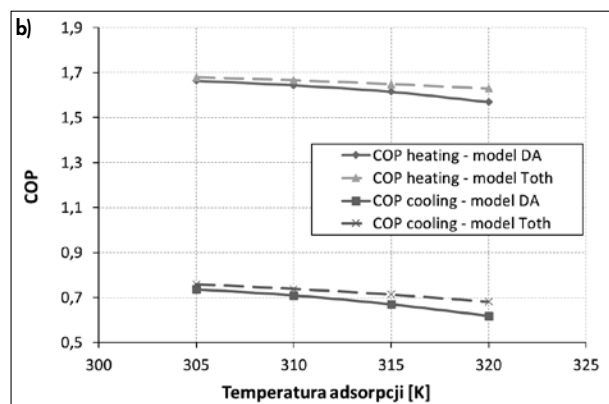
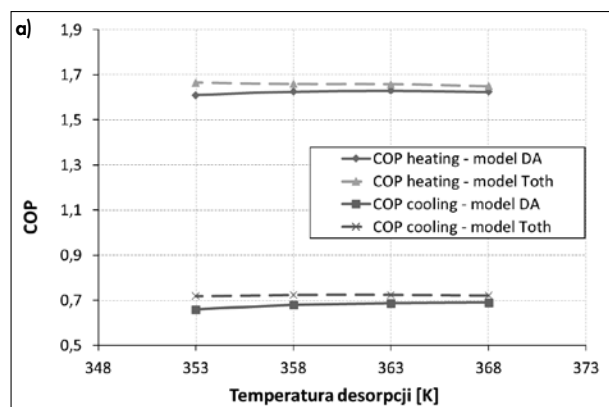


temperatur między  $T_{des}$  i  $T_{ads}$ . Najwyższa wartość współczynnika  $COP_{cooling}$  także została uzyskana w 5 wariantach obliczeniowym ( $T_{ads} = 305$  K).

Wyniki obliczeń temperatury adsorbentu oraz współczynników efektywności adsorbera, uzyskane na podstawie opracowanego prostego modelu, w którym porównano równowagę adsorpcji Dubinina-Astachowa oraz Totha, przedstawiono na rysunkach 4-6.

Na wykresie (rysunek 4) przedstawiono obliczoną średnią temperaturę adsorbentu dla jednego cyklu adsorpcja/desorpcja, dla równowagi adsorpcji opisanej równaniem Dubinina-Astachowa (DA) i równaniem Totha. Rysunek 4a dotyczy obliczeń dla wariantów 1-4 z tabeli 5, rysunek 4b – dla wariantów obliczeniowych 5-8. Nie zaobserwowano znaczących różnic w uzyskanych wartościach średnich temperatur adsorbentu dla obu sposobów opisu równowagi adsorpcji, różnica bezwzględna wynosi mniej niż 1%.

Na rysunku 5 przedstawiono zmianę wartości współczynnika  $COP$  w funkcji temperatury desorpcji (wykres a) i w funkcji temperatury adsorpcji (wykres b). Wartości współczynnika  $COP$  uzyskane z obliczeń przy równaniu równowagi adsorpcji Totha są wyższe od wartości  $COP$  uzyskanych dla opisu równowagi adsorpcji Dubinina-Astachowa, szczególnie dla niższych temperatur desorpcji i dla wyższych temperatur adsorpcji.

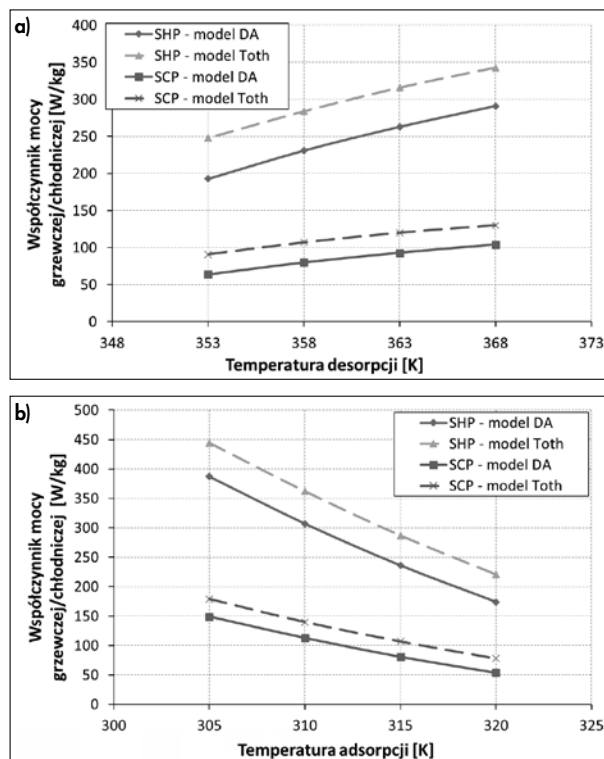


**Rysunek 5.** Obliczony współczynnik  $COP$  heating and  $COP$  cooling w funkcji temperatury desorpcji (rysunek 5a) i w funkcji temperatury adsorpcji (rysunek 5b) – porównanie wartości dla równowagi Dubinina-Astachowa i Totha  
Figure 5. Calculated  $COP$  heating and  $COP$  cooling in function of desorption temperature (figure 5a) and in function of adsorption temperature (figure 5b) – Dubinin-Astakhov and Toth equilibrium result comparison

W obliczeniach współczynnika mocy grzewczej  $SHP$  i współczynnika mocy chłodniczej  $SCP$  w funkcji temperatury desorpcji (rysunek 6a) i w funkcji temperatury adsorpcji (rysunek 6b), zaobserwowano jeszcze większy wpływ zastosowanego równania równowagi Totha. Współczynnik mocy grzewczej  $SHP$  rośnie

w funkcji temperatury desorpcji, a wartości obliczone z równania Totha różnią się od wartości uzyskanych z równania Dubinina-Astachowa (DA) o 17-28% (różnica względna). Ale  $SHP$  maleje w funkcji temperatury adsorpcji, a wartości obliczone z równania Totha różnią się od wartości uzyskanych z równania DA o 14-27%.

**Rysunek 6.** Obliczony współczynnik mocy grzewczej  $SHP$  i współczynnik mocy chłodniczej  $SCP$  w funkcji temperatury desorpcji (rysunek 6a) i w funkcji temperatury adsorpcji (rysunek 6b) – porównanie wartości dla równowagi Dubinina-Astachowa i Totha  
Figure 6. Calculated specific heating power  $SHP$  and specific cooling power  $SCP$  in function of desorption temperature (figure 6a) and in function of adsorption temperature (figure 6b) – Dubinin-Astakhov and Toth equilibrium result comparison



Współczynnik mocy chłodniczej  $SCP$  rośnie w funkcji temperatury desorpcji, a wartości z równania Totha zmieniają się w zakresie 25-42% (różnica względna) w stosunku do wartości obliczonych z równania DA.  $SCP$  maleje w funkcji temperatury adsorpcji, a wartości uzyskane z równania Totha zmieniają się w zakresie 20-44% (różnica względna) w stosunku do wartości obliczonych z równania Dubinina-Astachowa.

## Podsumowanie

W artykule porównano wyniki modelowania analitycznego adsorbera w oparciu o równowagę adsorpcji Dubinina-Astachowa (DA) oraz równowagę adsorpcji Totha dla adsorpcyjnej pompy ciepła silikażel-woda.

Różnica między wartościami temperatur adsorbentu silikażel otrzymanymi w opracowanym modelu analitycznym dla równania równowagi adsorpcji Dubinina-Astachowa (DA) i dla równania równowagi adsorpcji Totha jest pomijalnie mała dla wszystkich rozważanych wariantów

obliczeniowych. W związku z tym podobna relacja będzie możliwa do zaobserwowania w obliczeniach dostarczonego/ odprowadzonego ciepła.

Najwyższe wartości współczynnika  $COP_{heating}$  uzyskano dla 5 wariantu obliczeniowego ( $T_{des} = 363$  K), dla najniższej temperatury adsorpcji i najwyższej różnicy temperatur między adsorpcją  $T_{ads}$  i desorpcją  $T_{des}$ . Najwyższa wartość  $COP_{cooling}$  także została uzyskana dla 5 wariantu ( $T_{ads} = 305$  K) i najwyższej różnicy między  $T_{des}$  i  $T_{ads}$ .

Porównując wartości współczynników  $COP$  obliczone przy założeniu równania równowagi adsorpcji Dubinina-Astachowa i równania równowagi Totha, zaobserwowano najwyższe wartości tych współczynników, gdy równowaga adsorpcji jest opisana równaniem Totha, a największe różnice w wartościach  $COP$  wystąpiły dla najniższych temperatur desorpcji i najwyższych temperatur adsorpcji. Jeszcze większy wpływ równania Totha zaobserwowano na obliczane współczynniki  $SHP$  i  $SCP$ . Dodatkowo te współczynniki rosną w funkcji temperatury desorpcji a maleją w funkcji temperatury adsorpcji.

Opracowany model może posłużyć do określania charakteru pracy adsorpcyjnej pompy ciepła, zmian temperatur, stężeń i strumieni ciepła w adsorberze/desorberze.

LITERATURA

[1] N.W. Kielcew, Podstawy techniki adsorpcyjnej, WNT, Warszawa 1980  
 [2] Paderewski M. L. Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1999  
 [3] Gwadera, M., Kupiec, K., Adsorpcyjne układy chłodnicze, Inż. Ap. Chem., 50, No. 5, pp 38-39, 2011.  
 [4] Grzebielec A., Zastosowanie i perspektywy rozwoju adsorpcyjnych urządzeń chłodniczych w chłodnictwie i klimatyzacji. Chłodnictwo i Klimatyzacja, 2005, Nr 4, pp 52–57  
 [5] Jaskólski M.: Adsorpcyjne układy klimatyzacyjne. Ciepło skojarzone. Komfort zimą i latem – trójgeneracja – praca zbiorowa pod red. M. Treli. Konferencja Naukowo-Techniczna „Ciepło Skojarzone – Komfort Zimą i Latem – Trójgeneracja” 16 Maja 2005  
 [6] Zajęczkowski B., Królicki Z. Sorpcyjne chemiczne zbiérarki i pompy ciepła, Chłodnictwo, 2004, t. 39, nr 9, pp 4–9  
 [7] Idczak M.: Współczesne technologie wykorzystania ciepła do produkcji chłodu m

wydajności. Narodowa Agencja Poszanowania Energii S.A.: Wykorzystanie ciepła sieciowego do produkcji chłodu, sposobem na zwiększenie efektywności systemów ciepłowniczych”. Seminarium warsztatowe projektu Summerheat, Warszawa, grudzień 2008.  
 [8] Cacciola G., Restuccia G., Progress on adsorption heat pumps, Heat Recovery Systems & CHP 1994, 14, 409–420.  
 [9] Yildirim Z.E, Mobedi M., Ulku S., A Review on proper working pairs for solar adsorption heat pumps. Proceedings Book, Solar Future, 2010, 195-202.  
 [10] Meunier F., Solid sorption heat powered cycles for cooling and heat pumping applications, Applied Thermal Engineering 1998, 18, 715–729.  
 [11] Badura J., Wiśniewski A.: Dociążenie obiegu energetycznego elektrociepłowni z wykorzystaniem urządzeń chłodniczych i pomp ciepła. Ciepło skojarzone. Komfort zimą i latem – trójgeneracja – praca zbiorowa pod red. M. Treli. Konferencja Naukowo-Techniczna „Ciepło Skojarzone – Komfort Zimą i Latem – Trójgeneracja” 16 Maja 2005  
 [12] Do DD. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. Imperial College Press, London 2008.  
 [13] Rege SU, Yang RT, Buzanowski M A. Sorbents for air prepurification in air separation, Chem Eng Sci 2000;55(21):4827–38.  
 [14] Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes John Wiley, New York 1984  
 [15] Akisawa A, Miyazaki T. Multi-bed adsorption heat pump cycles and their optimal operation, Advances in Adsorption Technology. B.B. Saha and K.C. Ng, Nova Science Publishers, Inc. pp. 241-279, 2010.  
 [16] Zwarycz-Makles K., Szaflik W.: Matematyczne modelowanie współczynnika COP adsorpcyjnej pompy ciepła, Ciepłownictwo, Ogrzewnictwo, Wentylacja, Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych SIGMA-NOT Sp. z o.o., 12 (50), 2019, pp. 451-456, ISSN 0137-3676, eISSN 2449-9900, doi:10.15199/9.2019.12.3  
 [17] Zwarycz-Makles K., Szaflik W. Comparison of Analytical and Numerical Models of Adsorber/desorber of Silica Gel-water Adsorption Heat Pump, Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (JSDEWES), 2017, Vol. 5 (1), pp 69-88. ISSN 1848-9257, DOI: http://dx.doi.org/10.13044/j.sdewes.d5.0134  
 [18] Zwarycz-Makles K., Szaflik W., Model matematyczny adsorbera adsorpcyjnej pompy ciepła, W: 2014 Air & Heat Energy in Buildings / red. Besler M., Fijewski M., Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2014, rozdział III Energy, s. 511-516, ISBN 978-93-929704-7-7.  
 [19] Zwarycz-Makles K., Szaflik W., Adsorber of the adsorption heat pump – a comparison of the results of the basic and the expanded analytical model, Heat transfer and renewable sources of energy: Proceedings of the 15th

International Symposium HTRSE 2014 Ed. A. A. Stachel and D. Mikielewicz, Szczecin: Wydawnictwo Uczelniane ZUT w Szczecinie, 2014, pp. 101–110, ISBN 978-83-7663-183-7.

Oznaczenia

- $a$  – masa/stężenie zaadsorbowanego adsorbatu na adsorbencie,  $kg\ kg^{-1}$  /  $mol\ kg^{-1}$
- $c_p$  – ciepło właściwe,  $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
- $\Delta H_a$  – izosteryczne ciepło adsorpcji,  $J\ mol^{-1}$
- $k_l$  – liniowy współczynnik przenikania ciepła,  $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
- $l$  – długość,  $m$
- $m$  – masa/iłóść,  $kg/mol$
- $p$  – ciśnienie cząstkowe adsorbatu,  $mmHg/Pa$
- $p_s$  – prężność pary nasyconej adsorbatu,  $mmHg/Pa$
- $Q$  – ilość ciepła,  $J$
- $r_a$  – promień ziarna adsorbentu,  $m$
- $R$  – stała gazowa,  $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
- $SCP$  – współczynnik mocy chłodniczej z 1  $kg$  adsorbentu,  $J\ kg^{-1}$
- $SHP$  – współczynnik mocy grzewczej z 1  $kg$  adsorbentu,  $J\ kg^{-1}$
- $T$  – temperatura,  $K$
- $W$  – pojemność cieplna,  $J\ K^{-1}$

Greckie litery

- $\lambda$  – współczynnik przewodzenia ciepła,  $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
- $\rho$  – gęstość,  $kg\ m^{-3}$
- $\tau$  – czas,  $s$

Indeksy górne

- ' – dla czasu  $\tau = 0$ /ciecz nasycona
- " – dla czasu  $\tau = 1$ /para nasycona

Indeksy dolne

- $a$  – adsorbent
- $ads$  – adsorpcja
- $b$  – adsorbent + rurka
- $cond$  – skraplacz
- $des$  – desorpcja
- $eq$  – równowaga
- $evap$  – parownik
- $f$  – płyn (czynnik – woda)
- $i$  – elementarny odcinek czasowy/ i-ty etap lub element
- $r$  – rurka
- $v$  – adsorbat (para wodna/ciecz)

