

Wpływ wielkości ziaren silikażelu na transport ciepła i masy w złożu adsorpcyjnym urządzenia chłodniczego

The effect of silica gel particle size on heat and mass transfer in the adsorption bed of a refrigeration system

Monika Humaj¹* 

¹ Szkoła Doktorska Politechniki Krakowskiej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki

* Kontakt / Correspondence: monika.humaj@doktorant.pk.edu.pl

Streszczenie:

W artykule przeanalizowano transport ciepła i masy w ziarnistym złożu adsorpcyjnym silikażel-woda, badając wpływ średnicy ziarna na liczby bezwymiarowe, współczynnik przenikania masy i efektywną przewodność cieplną. Dowiedziono, że w transporcie masy dominuje dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa, co pozwala pominąć zewnętrzne opory konwekcyjne. Wykazano znaczny spadek kinetyki dla większych frakcji przy stałej, niskiej przewodności cieplnej, stanowiącej niezmienną barierę układu. Zwrócono uwagę na kompromis projektowy: konieczność zbilansowania wysokiej kinetyki drobnych ziaren z generowanymi przez nie wysokimi oporami hydrodynamicznymi przepływu.

Słowa kluczowe: chłodzenie adsorpcyjne, silikażel, złożo adsorpcyjne, transport ciepła i masy, optymalizacja granulacji

Abstract:

This paper analyses heat and mass transfer in a granular silica gel–water adsorption bed, examining the effects of particle size on dimensionless numbers, the mass transfer coefficient and thermal conductivity. Mass transfer is dominated by intra-particle diffusion, rendering external convective resistance negligible. Larger particle sizes significantly decrease process kinetics, while thermal conductivity acts as a constant, low thermal barrier. The paper highlights a design trade-off: balancing the high kinetics of fine particles with the high flow resistance they generate.

Keywords: adsorption cooling, silica gel, adsorption bed, heat and mass transport, particle size optimization

1. Wprowadzenie

Chłodziarki adsorpcyjne, wykorzystujące ciepło odpadowe lub energię słoneczną, stanowią jedną z najbardziej obiecujących alternatyw dla systemów sprężarkowych [1]. W odróżnieniu od konwencjonalnych obiegów chłodniczych nie wymagają one freonów, a do regeneracji adsorbentu wystarcza ciepło o stosunkowo niskim potencjale temperaturowym [2–4].

Działanie chłodziarki adsorpcyjnej opiera się na czterech, następujących po sobie cyklicznie etapach. Pierwszym z nich jest izosteryczne ogrzewanie złoża, w trakcie którego dochodzi do wzrostu temperatury oraz ciśnienia w szczelnie zamkniętym adsorberze. W momencie osiągnięcia temperatury skraplania otwiera się zawór i rozpoczyna się drugi etap cyklu, którym jest izobaryczna desorpcja. Następuje uwalnianie cząsteczek adsorbentu z powierzchni złoża i ich przemieszczanie do skraplacza. Po osiągnięciu założonego stopnia regeneracji złoża rozpoczyna

się kolejny etap, czyli izosteryczne chłodzenie zamkniętego adsorbera. Spadek temperatury złoża pociąga za sobą znaczny spadek ciśnienia, aż do momentu osiągnięcia ciśnienia parowania. Wtedy rozpoczyna się ostatni etap, którym jest izobaryczna adsorpcja. Złożo aktywnie pochłania parę czynnika z parownika, co wymusza jego ciągłe odparowywanie. Wskutek przemiany fazowej parowania pobierane jest ciepło utajone, co prowadzi do obniżenia temperatury czynnika i wygenerowania użytecznego efektu chłodniczego [2].

Spośród par roboczych stosowanych w tego typu układach najszersze zastosowanie znajduje silikażel z parą wodną. Decydują o tym duża powierzchnia właściwa silikażelu, wysoka pojemność sorpcyjna względem pary wodnej, niska temperatura desorpcji, a także neutralność środowiskowa pary wodnej jako adsorbentu [3, 5]. Mimo tych zalet, najpoważniejszym ograniczeniem chłodziarek adsorpcyjnych pozostaje niska jednostkowa moc chłodnicza (SCP). Źródłem tego ograniczenia jest niewystarczająca

jąca intensywność wymiany ciepła i masy w złożu adsorbentu, a w konsekwencji długie cykle adsorpcji i desorpcji [6, 7]. Z tego też powodu w literaturze podejmowane są próby intensyfikacji obu procesów opierające się m.in. na powlekanii powierzchni wymiennika ciepła warstwą adsorbentu, wprowadzaniu dodatków o wysokiej przewodności cieplnej lub konsolidacji złoża z użyciem spoiw polimerowych [8, 9]. Każde z tych rozwiązań wiąże się jednak z kompromisem pomiędzy poprawą przewodnictwa cieplnego a pogorszeniem przepuszczalności złoża, co bezpośrednio przekłada się na pogorszenie kinetyki sorpcji.

Stwierdzono, że optymalizacja średnicy ziaren w złożu adsorpcyjnym może umożliwić poprawę parametrów pracy chłodziarki adsorpcyjnej. Zależności te są jednak nieliniowe i tworzą sieć sprzecznych wymagań. Poprzez wyznaczenie parametrów złożów o różnej granulacji postanowiono sformułować rekomendacje dotyczące doboru optymalnej wielkości ziaren silikażelu pod kątem łącznej intensyfikacji wymiany ciepła i masy w adsorpcyjnym urządzeniu chłodniczym.

2. Metodyka obliczeń

Podczas badań przeanalizowano wpływ zmiany rozmiaru ziaren na przykładzie układu żel krzemionkowy-para wodna. Wybór ten wynika z faktu, iż silikażel jest często stosowanym adsorbentem, jak również występuje duża różnorodność jego granulacji. W ramach obliczeń wyznaczono współczynniki przenikania masy i ciepła dla ziaren o średnicach od 0,5 do 7,0 mm. Przyjęto, że w każdym granulacie największa różnica w średnicach między ziarnami wynosi 0,5 mm. W ten sposób wyznaczono 13 przedziałów, dla których dokonano obliczeń. Obliczenia przeprowadzono dla układu w warunkach zbliżonych do faz adsorpcji w typowej chłodziarce adsorpcyjnej. Parametry czynnika roboczego (czysta para wodna w warunkach podciśnienia odpowiadającego temperaturze pracy) wyznaczono na podstawie tablic termodynamicznych pary wodnej. Parametry materiałowe silikażelu zaczerpnięto z literatury [10–12]. Pełne zestawienie założonych danych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry obliczeniowe i właściwości materiałowe przyjęte w analizie [10–12]

Table 1. Design parameters and material properties used in the analysis [10–12]

Wielkość	Wartość	Symbol
Temperatura procesu	23°C	T
Wilgotność względna powietrza	85%	φ
Prędkość pozorna gazu	2,41 m/s	u
Lepkość dynamiczna gazu	$18,3 \cdot 10^{-6}$ Pa·s	μ
Lepkość kinematyczna gazu	$15,4 \cdot 10^{-6}$ m ² /s	ν
Gęstość gazu	1,19 kg/m ³	ρ
Współczynnik dyfuzji molekularnej	$2,5 \cdot 10^{-5}$ m ² /s	D_{AB}
Efektywny współczynnik dyfuzji w porach silikażelu	$1,0 \cdot 10^{-9}$ m ² /s	D_{eff}
Przewodność cieplna silikażelu	0,2 W/(m·K)	λ_s
Przewodność cieplna powietrza	0,025 W/(m·K)	λ_r
Porowatość złoża	0,40	ε
Współczynnik kontaktu	0,005	k_k
Stała Stefana-Boltzmann	$5,67 \cdot 10^{-8}$ W/(m ² ·K ⁴)	σ
Emisyjność promieniowania dla silikażelu	0,85	ε_s

Złoże potraktowano jako jednorodne i izotropowe, a ziarna w nim zawarte jako elementy kuliste ze średnicą równą wartości środkowej przedziału. Pominięto zmiany temperatury wzdłuż złoża podczas pojedynczego pomiaru kinetycznego, a współczynnik dyfuzji w porach przyjęto za stały, niezależny od stopnia obciążenia silikażelu wodą.

W celu wyznaczenia współczynnika wnikania masy skorzystano z liczby podobieństwa Sherwooda, która pokazuje przepływ masy w stosunku do jej dyfuzji. Wartość liczby podobieństwa Sherwooda jest zależna od współczynnika wnikania masy, dlatego też postanowiono wyznaczyć go metodą pośrednią [5] wykorzystując wzór (1):

$$\beta = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{D} \quad (1)$$

Samą wartość liczby Sherwooda wyznaczono z wykorzystaniem zależności opracowanej przez Wakao i Funazkri [6] dla złożów upakowanych w zakresie $3 < Re < 10\,000$ (2):

$$Sh = 2 + 1,1Re^{0,6}Sc^{0,33} \quad (2)$$

Liczbę Reynoldsa określa stosunek sił bezwładności występujących w trakcie przepływu do sił lepkości [5]. Wyrażona jest za pomocą wzoru (3):

$$Re = \frac{u \cdot D}{\nu} \quad (3)$$

Liczba podobieństwa Schmidta jest liczbą opisującą proces dyfuzji. [5]. Wyznacza się ją za pomocą wzoru (4):

$$c = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (4)$$

Wyznaczono liczbę Schmidta, która, w związku z brakiem zależności od wymiarów geometrycznych ziaren, dla wszystkich przypadków wynosić będzie 0,62, co odpowiada wartości typowej dla układów gaz-para o zbliżonej masie cząsteczkowej.

Opór dyfuzyjny wewnątrz ziarna silikażelu opisano w przybliżeniu liniowej siły napędowej LDF (z ang. *Linear Driving Force*), zaproponowanej przez Glueckaufa [7]. Po uwzględnieniu dodatkowo oporu zewnętrznego, kinetykę adsorpcji dla pojedynczego ziarna kulistego można przedstawić w postaci (5) [8]:

$$\frac{1}{k_{LDF}} = \frac{R}{3 \cdot \beta} + \frac{R^2}{15 \cdot D_{eff}} \quad (5)$$

Odwrotność współczynnika przenikania masy k_{LDF} stanowi całkowity opór przenikania masy. Jednocześnie pierwszy człon po prawej stronie równania odpowiada oporowi zewnętrznemu, natomiast drugi – oporowi wewnętrznemu. Dla oceny stosunku oporów wewnętrznego do zewnętrznego wprowadzono masową liczbę Biota. Wartości parametru znacznie powyżej 1 oznaczają dominację oporu zewnętrznego, zaś istotnie poniżej 1 – dominację oporu wewnętrznego [8]. Wyznacza się ją ze wzoru (6):

$$Bi = \frac{\beta \cdot R}{D_{eff}} \quad (6)$$

Efektywną przewodność cieplną złoża upakowanego oszacowano za pomocą modelu Wasilew, który uwarunkował ten parametr m.in. od rozmiaru ziaren w złożu. Wasilew uprościł ziarna do belek o długości równej ich średnicy [17]. Wszystkie parametry z wyjątkiem długości belki D oraz wysokości belki h są stałe. Po dokonaniu odpowiednich przekształceń otrzymano zależność (7):

$$\lambda_{ef} = \frac{4\lambda_s^2 k_k h_r D}{4k_k \lambda_k h_r D + \lambda_s \lambda_f h^2} + v_f \lambda_s - \frac{2h\epsilon \lambda_s}{D} + \frac{\lambda_s h^2}{D^2} + \frac{2\lambda_s \epsilon h}{\epsilon h + D - h} - \frac{2\lambda_s \epsilon h^2}{D(\epsilon h - h) + D^2} \quad (7)$$

Przyjęto, że wysokość belki h zależna jest od średnicy ziaren oraz porowatości złoża w następujący sposób (8):

$$h = D \cdot \sqrt{1 - \epsilon} \quad (8)$$

Współczynnik wymiany ciepła przez promieniowanie wyznaczono w oparciu o prawo Stefana-Boltzmanna. Jako że wewnątrz złoża ziarnistego różnice temperatur pomiędzy ziarnami są bardzo małe, przekazywanie ciepła przez promieniowanie można wyznaczyć poprzez zastosowanie uproszczonego wzoru (9) [13]:

$$h_r = 4 \cdot \sigma \cdot \epsilon_s \cdot T^3 \quad (9)$$

Dla wszystkich wielkości ziaren zastępczy współczynnik przewodzenia ciepła przez promieniowanie będzie jednakowy i wyniesie 5,01 W/(m·K). Podstawienie tej wartości do wzoru (7) umożliwi wyznaczenie efektywnej przewodności cieplnej dla złoża o odmiennej granulacji.

3. Wyniki obliczeń

Wyniki obliczeń dla pełnego zakresu rozmiarów ziaren od 0,5 do 7,0 mm zestawiono w tabeli 2.

Na podstawie uzyskanych wyników można zaobserwować, że masowa liczba Biota dla wszystkich badanych frakcji przyjmuje bardzo wysokie wartości, rosnąc od $2,27 \cdot 10^5$ dla najmniejszych rozmiarów ziaren do $7,78 \cdot 10^5$ dla ziaren największych, co świadczy o dominacji oporu wewnętrznego w procesie adsorpcji pary wodnej. W związku z tym, transport masy w warstwie przysciennej gazu zachodzi na tyle szybko w porównaniu do powolnej dyfuzji wewnątrz mikroporów silikażelu, że opór zewnętrzny można całkowicie pominąć w analizie kinetycznej. Ma to bezpośrednie przełożenie na globalny współczynnik przenikania masy, którego wartość wyraźnie spada wraz ze wzrostem średnicy zia-

ren. Dla najmniejszych frakcji wynosi on 0,1067 1/s, podczas gdy dla ziaren największych ulega obniżeniu do poziomu 0,0013 1/s. Jednocześnie warto zauważyć, że pomimo rosnącej turbulencji przepływu (wzrost liczby Reynoldsa) oraz rosnącej intensywności konwekcji (wyższe wartości liczby Sherwooda) dla większych frakcji, sam fizyczny współczynnik wnikanias masy na powierzchni ziaren, wraz ze wzrostem ich wielkości, ulega obniżeniu z 0,6 m/s do 0,23 m/s. Podobną tendencję do transportu masy wykazuje również wymiana ciepła. Efektywna przewodność cieplna złoża λ_{ef} ulega jedynie nieznacznemu obniżeniu wraz ze wzrostem średnicy ziaren, spadając z poziomu 0,27323 W/(m·K) dla ziaren o najmniejszej średnicy do 0,27305 W/(m·K) dla ziaren o średnicy największej.

4. Dyskusja

Wyniki uzyskane przy wykorzystaniu wzoru Wasilewa potwierdzają, że efektywna przewodność cieplna złoża niemal nie zależy od średnicy ziaren, ulegając zaledwie nieznacznemu obniżeniu przy dziesięciokrotnym wzroście wielkości cząstek. Uzyskane wyniki są tym samym zgodne z innym modelem obliczeniowym Zehnera-Schlündera, w którym uzależniono przewodność cieplną nie od rozmiaru ziaren, a od porowatości złoża, parametrów cieplnych obu faz oraz współczynnika kształtu ziaren [9]. Jednocześnie uzyskane wartości rzędu 0,27 W/(m·K) są charakterystyczne dla suchych złożów silikażelu i stanowi barierę termiczną urządzeń adsorpcyjnych. Jak zauważa Demir, w takich warunkach ciepło w samej strukturze ziarnistej rozchodzi się bardzo powoli [10]. Z tego też powodu, próby poprawy wydajności cieplnej instalacji poprzez samą zmianę granulacji są nieskuteczne. Jak podkreśla Wang, konieczna jest ingerencja w architekturę wymiennika, bądź użycie kompozytów węglowych, które mogą zrekompensować izolacyjne właściwości złoża [11].

W przeciwieństwie do transportu ciepła, parametry transportu masy ujawniają silną zależność od wielkości ziaren. Otrzymane bardzo wysokie wartości liczby Biota dla wymiany masy dowodzą, że zewnętrzny opór wnikanias masy wokół ziaren jest

Tabela 2. Parametry transportu ciepła i masy wyznaczone w trakcie obliczeń [6–9, 10, 13]
Table 2. Heat and mass transfer parameters determined during the calculations [6–9, 10, 13]

Przedział ziaren [mm]	Średnica d [mm]	Liczba Reynoldsa [–]	Liczba Sherwooda [–]	Współczynnik wnikanias masy β [m/s]	Liczba Biota [–]	Współczynnik przenikania masy k_{LDF} [1/s]	Efektywna przewodność cieplna λ_{ef} [W/(mK)]
0,5–1,0	0,75	117,37	18,13	0,6042	226567	0,1067	0,27323
1,0–1,5	1,25	195,62	23,91	0,4782	298859	0,0384	0,27322
1,5–2,0	1,75	273,86	28,81	0,4116	360123	0,0196	0,27320
2,0–2,5	2,25	352,11	33,17	0,3686	414665	0,0119	0,27319
2,5–3,0	2,75	430,36	37,16	0,3378	464523	0,0079	0,27317
3,0–3,5	3,25	508,60	40,87	0,3144	510861	0,0057	0,27316
3,5–4,0	3,75	586,85	44,35	0,2957	554420	0,0043	0,27314
4,0–4,5	4,25	665,10	47,66	0,2803	595709	0,0033	0,27313
4,5–5,0	4,75	743,34	50,81	0,2674	635096	0,0027	0,27311
5,0–5,5	5,25	821,59	53,83	0,2563	672854	0,0022	0,27310
5,5–6,0	5,75	899,84	56,74	0,2467	709199	0,0018	0,27308
6,0–6,5	6,25	978,08	59,54	0,2382	744299	0,0015	0,27307
6,5–7,0	6,75	1056,33	62,26	0,2306	778293	0,0013	0,27305

pomijalnie mały w stosunku do oporów pary w mikroporach i mezoporach samego materiału. Przeprowadzone obliczenia potwierdzają badania nad wewnętrzną strukturą materiałów porowatych prowadzonych m.in. przez Zhanga i jego zespół, którzy wykazali, że pokonanie oporów wewnątrzcząsteczkowych i osiągnięcie pełnego nasycenia sorpcyjnego w krzemionkowych strukturach nanoporowatych może trwać od kilku godzin do nawet kilku dni [12]. Zgodnie z równaniem dyfuzji, współczynnik przenikania masy jest odwrotnie proporcjonalny do kwadratu średnicy cząstki [8]. Uzyskany spadek szybkości wiązania wilgoci wraz ze wzrostem wielkości ziaren jest zgodny z badaniami zespołu Aristova, którzy udowodnili, że zbyt duże ziarna adsorbentu powodują nadmierne wydłużenie czasu cyklu ze względu na dłuższą drogę dyfuzji czynnika [13].

Zmiana wielkości ziarna modyfikuje jednak nie tylko dyfuzję wewnątrzporową, ale również przepływ w przestrzeniach międzycząsteczkowych. Wzrost liczby Reynoldsa jest w przeprowadzonych obliczeniach bezpośrednią konsekwencją przyjęcia średnicy ziarna jako wymiaru charakterystycznego. W praktyce z zastosowania większych ziaren wynika powstanie szerszych kanałów między ziarnami, co, zgodnie z prawem Darcy'ego i równaniem Erguna, przekłada się na znaczące zmniejszenie hydrodynamicznych oporów przepływu i spadku ciśnienia pary w złożu. Powstaje tu dylemat, zgodnie z którym najdrobniejsze ziarna gwarantują odpowiednią kinetykę, ale generują najwyższe straty ciśnienia [14, 15].

5. Wnioski

Na podstawie analizy obliczeniowej transportu ciepła i masy wykazano, że wielkość ziarna adsorbentu ma marginalny wpływ na efektywną przewodność cieplną złoża, która utrzymuje się na stałym, niskim poziomie. Jednak, w przeciwieństwie do transportu ciepła, kinetyka transportu masy jest silnie determinowana geometrią ziaren. Wysokie wartości liczby Biota dla wymiany masy dowodzą, że opory zewnętrzne można pominąć, a proces jest całkowicie limitowany przez zjawiska dyfuzji w mikroporach. Wykonane obliczenia wykazały, że zastąpienie ziaren najdrobniejszych frakcjami dużymi skutkuje aż 82-krotnym spadkiem współczynnika przenikania masy. Mimo drastycznego pogorszenia kinetyki sorpcji w dużych strukturach, dążenie do skrajnej minimalizacji rozmiaru ziaren nie jest optymalnym rozwiązaniem. Zastosowanie najdrobniejszych frakcji zwiększa opory hydrodynamiczne, co redukuje przepuszczalność złoża. Projektowanie urządzeń adsorpcyjnych wymaga tym samym znalezienia optymalnego kompromisu pomiędzy szybkością kinetyki a minimalizacją strat ciśnienia.

6. Literatura

- [1] Anyanwu, E. (2002). Review of solid adsorption solar refrigerator I: an overview of the refrigeration cycle. *Energy Conversion and Management*, 44(2), 301–312. [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(02\)00038-9](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(02)00038-9)
- [2] Gwadera, M., & Kupiec, K. (2011). Adsorpcyjne układy chłodnicze. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 50(5), 38–39
- [3] Sah, R. P., Choudhury, B., & Das, R. K. (2015). A review on adsorption cooling systems with silica gel and carbon as adsorbents. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.039>
- [4] Wang, L., Wang, R., & Oliveira, R. (2008). A review on adsorption working pairs for refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(3), 518–534. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.12.002>
- [5] Incropera, F. P., DeWitt, D. P., Bergman, T. L., & Lavine, A. S. (2017). *Incropera's principles of heat and mass transfer* (8th Global ed.). Wiley
- [6] Wakao, N., & Funazkri, T. (1978). Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 33(10), 1375–1384. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85120-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85120-3)
- [7] Glueckauf, E. (1955). Theory of chromatography. Part 10.—Formulæ for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Transactions of the Faraday Society*, 51(0), 1540–1551. <https://doi.org/10.1039/tf9555101540>
- [8] Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley
- [9] Zehner, P., & Schlünder, E. U. (1970). Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen bei mäßigen Temperaturen. *Chemie Ingenieur Technik*, 42(14), 933–941. <https://doi.org/10.1002/cite.330421408>
- [10] Demir, H., Mobedi, M., & Ülkü, S. (2007). A review on adsorption heat pump: Problems and solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9), 2381–2403. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.06.005>
- [11] Wang, L., Wang, R., & Oliveira, R. (2008). A review on adsorption working pairs for refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(3), 518–534. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.12.002>
- [12] Zhang, H., Gu, W., Li, M., Li, Z., Hu, Z., & Tao, W. (2014). Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on the inner surface of silica nano-porous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 78, 947–959. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.07.047>
- [13] Aristov, Y., Glaznev, I., Freni, A., & Restuccia, G. (2005). Kinetics of water sorption on SWS-1L (calcium chloride confined to mesoporous silica gel): Influence of grain size and temperature. *Chemical Engineering Science*, 61(5), 1453–1458. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.08.033>
- [14] Baghapour, B., Rouhani, M., Sharafian, A., Kalhori, S. B., & Bahrami, M. (2018). A pressure drop study for packed bed adsorption thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering*, 138, 731–739. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.03.098>
- [15] Ergun, S. (1952). Fluid flow through packed columns. *Chemical Engineering Progress*, 48(2), 89–94.