

Využití adsorpční dvojice zeolit – voda k akumulaci tepelné energie

Utilisation of adsorption couple zeolite – water for thermal energy accumulation

Ing. Roman HVĚZDA

V článku jsou diskutovány možnosti využití vratné termochemické reakce pro akumulaci tepelné energie. Adsorpční procesy se ukázaly principiálně velmi vhodné pro akumulaci tepla. Vlastnosti některých adsorpčních materiálů umožňují akumulaci s vysokou hustotou a současně uchování tepelné energie po dlouhou dobu bez výraznějších tepelných ztrát. Je popsán princip základních adsorpčních pochodů, vlastnosti užívaných sorpčních materiálů spolu s jejich základními charakteristikami. Cílem experimentu je ukázat možnosti regulace zařízení, která je těsně spojena s otázkami dynamiky sorpčních procesů a vedle toho zjistit poměr mezi teplem uvolněným při zpětné reakci a teplem nutným k regeneraci náplně a následně tak kvantifikovat jak energetické, tak ekonomické požadavky systému.

Klíčová slova: adsorpce, akumulace tepla, zeolit

Recenzent
prof. Ing. Jiří Petrák, CSc.

In current article is discussed a possibility of utilization of reversible thermochemical reaction behalf thermal energy accumulation. Adsorption processes bring out in principal advisability for heat storage. Characteristics of some adsorption materials make possible storage along with high density and all at once conserve thermal energy for a long time less bold heat loss. In the article is described principle basal adsorption march, characteristics used sorption materials together with their basal characterization. Purposes experiment is bring out scope system control, that is close incorporate with enquiry dynamics of sorption process and alongside of that ascertain relation between heat, which is lost in backward reaction, and heat required at activation charge, and subsequently now quantify both energy and economic requirements of the framework.

Keywords: adsorption, heat storage, zeolite

V souvislosti s rostoucí potřebou využití alternativních zdrojů energie, reagující na vzrůstající celosvětovou energeticko-ekologickou krizi (ropná krize 1973 a 1979, zvyšování emisí CO₂ – Kjótský protokol) se do popředí zájmu dostává, ať již jako prostředek těchto snah či jako součást zařízení, akumulace tepelné energie. Tento fakt se však neprojevuje jen z pohledu technického, kdy tepelný zásobník je provozní nutností instalovaného zařízení, ale do velké míry též ekonomického, kdy je určujícím faktorem hospodárného dimenzování zařízení.

Zjevná potřeba akumulace je u solárních systémů, kde je třeba vyrovnávat nerovnoměrnost vznikající kolísáním intenzity slunečního záření během dne či delších časových obdobích. Stejně problémy je třeba řešit i při využití odpadních tepel, neboť obecně nejsou nikdy v rovnováze jejich zdroje a potřeby. Další oblastí využití akumulace tepelné energie nabízí tepelná čerpadla, pro která tak získáváme ojedinělou možnost regulace výkonu, neboť dimenzování tepelného čerpadla na plný špičkový výkon s regulací start-stop není většinou ekonomicky výhodné. S akumulací tepla je samozřejmě možné se setkat též v jiných oborech např.: u chladicích a klimatizačních zařízení, kde je třeba řešit akumulaci jak v oblastech nízkých teplot tak i na straně vysokých teplot.

Z výše uvedeného vyplývá, že seriózně se zabývat akumulací tepelné energie je dnes nezastupitelnou součástí celosvětové energetické politiky.

Výzkumné práce se v současné době zaměřují především na metody umožňující dosažení vysoké hustoty akumulované energie, a tím zmenšení objemu zásobníků a současně na řešení umožňující dlouhodobou akumulaci tepelné energie s minimem tepelných ztrát.

Těmto kritériím bezesbytku vyhovuje metoda využívající teplo z adsorpčních procesů. Adsorpčním procesem využitým k akumulaci tepla je možné dosáhnout vysokou hustotou až 1 400 kJ/kg, resp. 800 MJ/m³. Pro porovnání při akumulaci tepla do vody a při změně teploty o 20 K je možno dosáhnout 84 kJ/kg, resp. 84 MJ/m³ [11].

Tyto systémy využívají pro akumulaci tepla adsorpce vodní páry pevnou látkou. Tento pochod je provázen uvolňováním tepla (pochod exotermický), při vysoušení tuhé látky je naopak zapotřebí teplo dodávat (pochod endotermický). Hydratační reakce probíhá mezi vhodným adsorbentem (pohlcovačem vlhkosti) a adsorbátem (vodou). Vzhledem k ekologické neškodnosti vody je možno hydratační reakci koncipovat jako otevřenou. Otevřeným náplňovým adsorbentem je možno tedy střídavě prohánět suchý horký vzduch (nabíjení – regenerace) a následně chladný vlhký vzduch (vybíjení – zpětné reakce). Vzduch je v tomto případě zdrojem vlhkosti a současně teplosnosným médiem.

Při regeneraci adsorpční náplně je nutno dodat tepelnou energii na uvolnění vazeb molekul vody na náplni, na ohřátí náplně (citelné teplo) a na krytí tepelných ztrát z pláště adsorbentu do okolí. V případě značné časové prodlevy mezi ukončením regenerace a začátkem zpětné reakce je citelné teplo adsorpční náplně ztraceno (v závislosti na charakteru systému se tato ztráta pohybuje okolo 10 % akumulované energie [6]).

1. OBECNÁ TEORIE ADSORPCE NA PEVNÝCH LÁTKÁCH

Obohacení látek na povrchu z okolní fáze je všeobecně nazývané adsorpcí. Na pevné látce (zeolit, silicagel, aktivní uhlí aj.) může probíhat adsorpce z plynné fáze stejně jako i z kapalně fáze. Při adsorpci pronikají molekuly do sousední fáze. Desorpcí rozumíme obrácení adsorpčního děje.

Adsorpce na pevnou látku může probíhat dvojím způsobem. Dle průběhu děje dělíme adsorpci na fyzikální adsorpci a chemisorpci. Fyzikální adsorpce je založena na působení především Van der Waalsových sil.

Při tomto procesu zůstávají adsorbované látky chemicky nezměněny. Fyzikální adsorpce je reversibilní děj, tzn. adsorbované látky se mohou za určitých podmínek získat v původním složení.

Při chemisorpci dochází k chemickým vazbám mezi adsorbovanými látkami a povrchem tak, že se mění jejich chemická struktura. Chemisorpce je ireversibilní.

Desorpce rozumíme obrácení adsorpčního procesu. Adsorpční účinek Van der Waalsových sil se snižuje tak, že je voda ze zeolitu uvolňována. Používají se následující postupy:

- ❑ **teplotní** – zvýšením teploty se snižuje Van der Waalsovy síly tak, že se adsorbované látky uvolňují. K tomu se používá pára, tzv. rekuperace s vodní parou (110 až 160 °C) nebo ohřátý dusík.
- ❑ **tlakový** – snížením parciálního tlaku se dosáhne snížení Van der Waalsových sil a zeolit je desorbován.

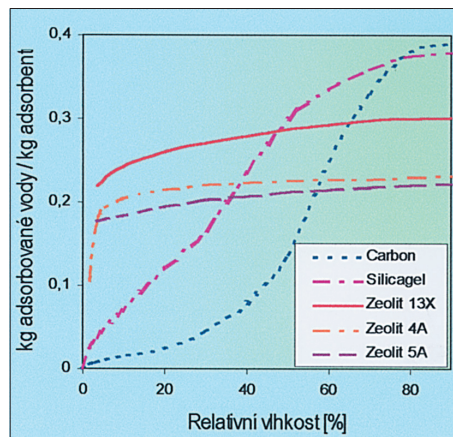
1.1 Entalpie

Při zpětné reakci vstupuje do náplně vlhký chladný vzduch s entalpií danou jeho absolutní vlhkosťou a teplotou. Část vlhkosti je při průchodu náplně pohlcena, čímž se entalpie vzduchu zmenší o hodnotu danou součinem hmotnosti pohlcené vody a výparného tepla vody. Vzniklým adsorpčním teplem je na jedné straně ohřát vzduch procházející náplní a na straně druhé též náplň akumulátoru (citelné teplo), což z pohledu tepelné bilance umožňuje krytí tepelných ztrát Q_z z pláště do okolí.

Jestliže poslední jmenované položky jsou podstatné, může se stát, že entalpie vzduchu opouštějící adsorber je nižší než entalpie vzduchu do adsorberu vstupující, v každém případě však dojde k vysušení vzduchu průchodem adsorberem.

1.2 Adsorpční izoterm

Nejběžnější základní charakteristikou rovnovážného stavu v příslušném adsorpčním systému je adsorpční izoterma. Adsorpční izoterma definuje závislost měrného obsahu



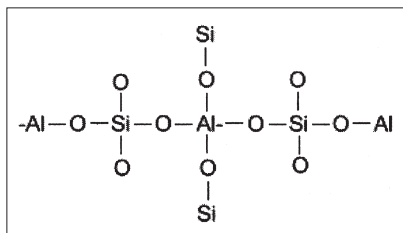
Obr. 1 – Adsorpční izotermie vody na různých adsorbentech

lhost měrného obsahu vody pohlceného adsorbentem na tlaku vodních par vzduchu obklopující adsorbent. Množství uvolněného adsorpčního tepla nezávisí pouze na množství pohlcené vodní páry, ale také na počátečním stavu vlhkosti sorbentu.

Na obr. 1 můžeme vidět přehled typických průběhů izoterm nejužívanějších sorbentů.

2. ZEOLITY A JEJICH VLASTNOSTI

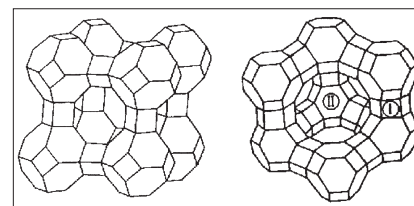
Zeolity nazývané též molekulová síta je možno z hlediska původu rozdělit na přírodní a syntetické krystalické hlinitokřemičitany. Krystalické zeolity jsou tvořeny tetraedry SiO_4 (iont Si umístěn ve středu tetraedru), které jsou částečně nahrazeny tetraedry AlO_4 dle obrázku 2.



Obr. 2 – Základní struktura zeolitu [9]

Skupina SiO_4 je vlivem sdílení kyslíkových atomů elektricky neutrální, avšak každá skupina AlO_4 nese jeden

záporný náboj. Ten je kompenzován kladnými ionty kovů, uloženými v určitých místech struktury zeolitu. Počet těchto nábojů kovových iontů se musí rovnat počtu hlinitanových skupin.



Obr. 3 – Zeolit typ A a X [10]

Dehydratace těchto zeolitů zvýšenými teplotami nezpůsobuje změnu jejich krystalické struktury a v uprázdňených dutinách pak může docházet k adsorpci z plynné i kapalně fáze. Hlavní skupiny zeolitů jsou A, X, Y obr. 3.

Typ A ~ $mNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$

Typ X ~ má stejné chemické složení, ale jeho krystalografické uspořádání je odlišné. Jsou označeny 13X, výměnou sodíku za vápník se na rozdíl od typu A efektivní průměr vstupního otvoru zmenší z 10 na 9 Å.

Syntetické zeolity dosahují téměř maximálního stupně nasycení již při velmi nízkém parciálním tlaku vodních par (vzduch o nízké vlhkosti), viz obr. 1.

Významnou výhodou skýtá zeolit v porovnání s ostatními sorpčními materiály ve výši regenerační teploty nutné pro vysoušení sorbentu na požadovanou zbytkovou teplotu. Průběh této reakce je u zeolitu značně intenzivní již při nízkých hodnotách teploty vzduchu.

Základní přehled a porovnání jednotlivých adsorpčních materiálů nalezneme v tab. 1. Zde jsou patrné výjimečné vlastnosti Zeolitu 13X především v oblasti hustoty akumulované energie.

Tab. 1 – Souhrn vlastností nejběžněji používaných adsorbentů [3]

Absorbent	Zeolit 4A	Zeolit 5A	Zeolit 13X	Silicagel	Aktivní uhlí
Sorpční kapacity kg H ₂ O/kg adsorbentu	0,22	0,22	0,3	0,37	0,4
Adsorpční teplo (střední hodnota) kJ/mol H ₂ O adsorbované	79,4	75,2	79,4	46	41,8
Měrné teplo adsorberu kJ/(kg.K)	1,05	1,05	0,92	0,88	1,09
Hustota adsorberu kg/m ³	780	680	600	670	480
Hustota akumulované energie kJ/m ³	796	664	823	665	481
Hustota akumulované energie kJ/kg	1020	974	1370	991	1000

4. EXPERIMENT

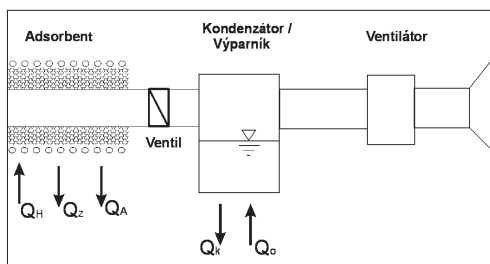
Přestože již byla realizováno řada experimentů v oblasti využití sorpčních materiálů k akumulaci tepelné energie, dosud se to ve větší míře neprojevilo v rozšíření této metody do praktických aplikací. Jednou z příčin jsou dosud chybějící poznatky o některých vlastnostech podobných systémů. Cílem připravovaného experimentu je prokázat odolnost systémů pracujících na principu adsorpcie vodní páry i z hledisek jakými jsou:

- ❑ dynamika procesu nabíjení a vybíjení;
- ❑ návaznost na tradiční zdroje energie, resp. využití odpadního tepla z průmyslových procesů;
- ❑ současná příprava využití pro lokální systémy vytápění ve spojení s tepelnými čerpadly.

Jako adsorbent byl pro své vlastnosti vybrán Zeolit 13X. Na obrázku 4. je schématicky zachycen princip experimentálního zařízení. Hlavní součástí systému tvoří dvě válcové nádoby. V první z nich je umístěn adsorbent, druhá slouží jako výparník při cyklu sycení adsorbentu mokrou parou a jako kondenzátor v průběhu regenerace.

Kromě zjištění dynamiky hydratační reakce z rychlosti náběhu teplot jednotlivých vrstev náplně při zpětné reakci je významným cílem experimentů zjistit poměr mezi teplem uvolněným při zpětné reakci

a teplem nutným k regeneraci náplně a následně tak kvantifikovat jak energetické tak ekonomické požadavky systému.



Obr. 4 – Principiální schéma zapojení soustavy

Výhody systému

- ekologická přijatelnost ~ pracuje s přírodními látkami (voda – Zeolit, Silica-gel), oběh může být i otevřený;
- vysoká akumulační schopnost pro všechny teplotové hladiny;
- dlouhodobá akumulace;
- možnost pracovat periodicky;
- konstrukční jednoduchost nevyžaduje příliš pohyblivých částí.

Nevýhody systému

- materiál musí být nerezový;
- neexistuje aplikace potvrzující možnost dlouhodobého provozu zeolitů (efekt stárnutí).

ZÁVĚR

K podepření výše diskutovaných hypotéz bude v průběhu roku 2003 v rámci grantu ČVUT zahájena realizace experimentálního zařízení. Tento projekt by měl mít přímou návaznost na disertační práce, a proto je možno jej koncipovat jako víceletý (dvouetapový).

I. Etapa

V tomto roce bude realizována stavba samotného akumulátoru a proběhnou základní měření pro porovnání výhod vybraných sorbetů z tab 1.

II. Etapa

V následující etapě budou zkoumány možnosti návaznosti na vhodné aplikace, optimalizace systému, cesty ke zvýšení účinnosti, dynamika procesu nabíjení a vybíjení.

Cílem projektu je postavit prototyp provozního zařízení.

Úkolem článku je seznámit technickou veřejnost s dosud stále netradiční možností akumulace tepelné energie a současně s připravovaným experimentem a navázat tak kontakt s potenciálními zájemci o tento způsob akumulace tepelné energie s tím, že jejich připomínky, požadavky, zkušenosti a názory mohou být velmi cenné při realizaci experimentálního zařízení a následně při přenosu poznatků z experimentu do praxe.

Autor předem děkuje za veškeré připomínky adresované na jeho adresu: hvezda@centrum.cz.

Použité zdroje:

- [1] SHIGEISHI, R. A. et al.: *Solar energy storage using chemical potential changes associated with drying of zeolites*. Ottawa: Solar Energy, Vol. 23, 1979
- [2] STACH, H., JANCHEN, J.: *Untersuchungen zur thermochemischen Wärmespeicherung*. Leipzig: Chemische Technik 52, 2000
- [3] Van BENTHEM, G.H.W, CACCIOLA, G., RESTUCCIA, G.: *Regenerative adsorption heat pumps: optimization of design*. Heat Recovery Systems & CHP Vol. 15, 1995
- [4] LEVITSKIJ, E.A. et al.: *Chemical Heat Accumulators: A new approach to accumulating low potential heat*. Solar Energy Materiale and Solar Cells 44, 1996
- [5] EICHENGRUEN, S.: *Theoretische und experimentelle Untersuchung des dynamischen Verhaltens von periodisch arbeitenden Sorptionskälteaggregaten*. Düsseldorf: VDI Verlag, 1994
- [6] PŘIBYL, E.: *Akumulace tepla pomocí vratných sorpčních reakcí*, Praha: Grafotechna, 1987
- [7] DVOŘÁK, Z., KLAZAR, L., PETRÁK, J.: *Tepelná čerpadla*, Praha: SNTL, 1987.
- [8] <http://www.vurup.sk/products/molek/slovak.html>
- [9] www.cheresources.com/zeolite.gif.
- [10] www.onid.orst.edu/~atwaterj/zeolite.htm.
- [11] <http://www.zae-bayern.de/>