

ГИРНИК Илья Сергеевич

**Динамика адсорбции воды и метанола в цикле  
адсорбционного преобразования теплоты**

02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Аристов Юрий Иванович

Официальные оппоненты: Рабинович Оскар Соломонович, доктор физико-математических наук, ГНУ “Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова” Национальной академии наук Беларуси, главный научный сотрудник

Сайфутдинов Булат Ренатович, кандидат химических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Москва

Защита состоится "12" декабря 2018 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, адрес сайта <http://www.catalysis.ru>

Автореферат разослан

"12" октября 2018 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета,  
к.х.н.

А.А. Ведягин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Явление адсорбции широко используется во многих областях жизни человека. К самым распространенным применениям адсорбентов относятся очистка газов и жидкостей, а также разделение и хранение их компонентов. В последнее время возрос интерес к процессу адсорбционного преобразования теплоты (АПТ). Устройства АПТ позволяют запасать низкотемпературную теплоту и преобразовывать ее в теплоту с другим температурным потенциалом, которую можно использовать, например, для кондиционирования воздуха или обогрева помещений.

Повышенный интерес к АПТ связан с необходимостью эффективного использования энергетических ресурсов. Традиционные устройства генерации холода (кондиционеры, компрессионные холодильники и др.) потребляют электроэнергию, которую, в основном, получают путем сжигания органического топлива. Для получения тепла также сжигают огромное количество топлива, что существенно ухудшает экологию Земли. Для АПТ требуется только наличие низкотемпературного источника тепла, в качестве которого могут служить, например, приёмники солнечной энергии, тепловые отходы промышленности, энергетики и ЖКХ, тепло из системы охлаждения двигателей и пр. Ожидается, что широкое использование адсорбционных термотрансформаторов (АТТ), позволит существенно уменьшить потребление ископаемого топлива и улучшить экологию Земли.

Первые коммерческие АТТ уже появились на рынке, но их дальнейший прогресс и конкурентоспособность по сравнению с компрессионными устройствами в значительной степени связаны с увеличением их удельной мощности. Эта мощность, в свою очередь, определяется динамикой изобарических стадий цикла АПТ. Особенностью этих стадий является то, что адсорбция инициируется резким изменением *температуры* подложки

(теплообменника), в контакте с которой находится адсорбент, при постоянном давлении адсорбтива. В обычных процессах очистки, разделения и хранения газов адсорбция инициируется изменением парциального давления газа. Динамика таких температурно-иницированных (ТИ) процессов изучена мало, хотя представляет как теоретический, так и практический интерес. Изучение динамики ТИ адсорбции в условиях цикла АПТ позволит дать рекомендации по ускорению процесса и увеличению мощности АТТ.

Ранее динамика ТИ адсорбции паров воды была изучена только для простейшего случая, когда адсорбент расположен на подложке в виде *одного* слоя ( $N = 1$ ) сферических гранул близкого размера. В литературе не было данных по динамике адсорбции для полислойной конфигурации адсорбера ( $N > 1$ ), близкой к конфигурациям реальных АТТ, когда в адсорбер помещены свободно лежащие или "склеенные" с помощью связующего гранулы адсорбента одного или нескольких размеров. Можно ожидать, что в этом случае размер гранул адсорбента и толщина его слоя оказывают большое влияние на динамику изобарических стадий цикла АПТ. Получение этих данных является актуальной научной задачей, которой и посвящена диссертационная работа.

В качестве объектов исследования выбраны адсорбенты, которые используют в реальных АТТ - микропористый силикагель Fuji RD, силикоалюмофосфат FAM-Z02 (SAPO-34) и активированный уголь АСМ-35.4. Результаты, полученные в этой работе, могут представлять практический интерес как для оптимизации существующих, так и для создания новых компактных АТТ.

Работа выполнена в Институте катализа СО РАН в рамках планов НИР и проекта РФФИ 14-08-01186-А.

**Целью диссертационной работы** является исследование динамики температурно-инициированной адсорбции/десорбции воды и метанола в типичных условиях цикла адсорбционного преобразования теплоты и установление закономерностей этого процесса.

**Направления исследований.** В рамках данной работы исследования проводили по следующим направлениям: 1) изучение динамики изобарических стадий цикла адсорбционного преобразования теплоты в зависимости от размера гранул и толщины слоя адсорбента; 2) исследование динамики температурно-инициированной ад-/десорбции в полидисперсном и консолидированном слоях адсорбента; 3) определение характеристического времени и скорости процесса, мощности поглощения и выделения тепла.

**Методы исследований.** Для исследования динамики адсорбции в условиях цикла адсорбционного преобразования теплоты был использован метод Большого Скачка Температуры (БСТ) [1]. Он позволяет изучать динамику в условиях, близких к условиям изобарических стадий циклов в реальных адсорбционных термотрансформаторах.

**На защиту выносятся:**

1. Данные по динамике адсорбции воды в гранулированном слое силикоалюмофосфата FAM-Z02 (SAPO-34) и силикагеля Fuji RD, а также метанола в консолидированном слое активированного угля АСМ-35.4 в типичных условиях цикла адсорбционного преобразования теплоты.
2. Влияние на динамику температурно-инициированной адсорбции конфигурации слоя адсорбента: размера гранул, толщины слоя и содержания связующего.
3. Режим адсорбции, при котором наблюдается взаимно однозначное соответствие между динамикой и величиной  $(S/m) = (\text{площадь теплопереноса}) / (\text{масса адсорбента})$ , и границы этого режима.

### **Научная новизна работы**

1. Проведено систематическое исследование динамики температурно-инициированной ад-/десорбции воды силикоалюмофосфатом FAM-Z02 и силикагелем Fuji RD в цикле адсорбционного преобразования теплоты в зависимости от конфигурации адсорбера и граничных условий цикла. Определены характеристическое время процесса и удельная мощность преобразования теплоты.
2. Показано, что в случае нескольких слоёв адсорбента на поверхности подложки динамика адсорбции воды не зависит от размера гранул адсорбента. При этом наблюдается взаимно однозначное соответствие между динамикой и величиной  $(S/m) = (\text{площадь теплопереноса}) / (\text{масса адсорбента})$ .
3. Для случая адсорбции метанола в приклеенном слое активированного угля и воды в би-дисперсном слое гранул FAM-Z02 показана возможность ускорения процесса в 1,5-2,5 раза.

**Практическая польза.** Данные по динамике температурно-инициированной адсорбции воды и метанола в условиях цикла адсорбционного преобразования теплоты позволяют дать рекомендации по ускорению изобарических стадий цикла и увеличению мощности адсорбционных термотрансформаторов:

1. необходимо увеличивать отношение  $(S/m) = (\text{площадь теплопереноса}) / (\text{масса адсорбента})$ , т.к. удельная мощность процесса преобразования теплоты растет пропорционально. Однако, если масса адсорбента будет мала по сравнению с массой теплообменника, эффективность преобразования уменьшится. Компромисс между мощностью и эффективностью соответствует величине  $(S/m) = (1 - 4) \text{ м}^2/\text{кг}$ ;

2. использование маленьких гранул FAM-Z02 (меньше 0,3 мм) может привести к замедлению адсорбции в связи с ухудшением массопереноса по узким каналам, образуемыми вторичными теплопроводящими поверхностями в типичном теплообменнике реального АТТ. Использование больших гранул адсорбента (диаметром больше 0,7 мм) может привести к замедлению адсорбции из-за медленного массопереноса внутри гранулы адсорбента. Таким образом, оптимальный размер используемых в типичном устройстве гранул лежит в диапазоне 0,3 – 0,7 мм.

**Апробация работы.** Результаты работы представлены в качестве устных докладов на российских и международных конференциях: 17<sup>th</sup> International Zeolite Conference (Moscow, 2013), II Всероссийская конференция “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности” (Москва, 2015), IX Minsk International Seminar “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources” (Minsk, 2015), IV International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems (Taormina, Italy, 2016) и 5<sup>th</sup> International Symposium on Heat Transfer and Energy Conservation (Guangzhou, 2016).

**Публикации.** Основные материалы диссертации опубликованы в 11 работах, среди которых 6 статей и 5 тезисов конференций.

**Личное участие автора.** Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводил большинство экспериментов и обрабатывал результаты, принимал участие в интерпретации полученных данных и подготовке статей. Часть результатов получена в сотрудничестве с Ю.И. Аристовым и А.Д. Грековой (ИК СО РАН) при непосредственном участии автора.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов, приложения и списка

цитируемой литературы. Работа изложена на 120 страницах, содержит 74 рисунка, 52 формулы и 15 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 132 наименования.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, обозначены цели работы и дано краткое описание структуры диссертации.

В **главе I** (Литературный обзор) описан принцип адсорбционного преобразования теплоты и термодинамический цикл АПТ, обсуждаются термодинамические и кинетические требования к адсорбенту, оптимальному для АПТ. Рассмотрены классы адсорбентов, которые могут быть перспективны для АПТ – силикагели, пористые угли, цеолиты, алюмофосфаты, металлоорганические каркасы и композитные сорбенты. Обоснован выбор изученных в работе адсорбентов. Обсуждаются методы исследования динамики адсорбции – Изотермического Дифференциального Скачка и Большого Скачка Температуры (БСТ), а также приводятся результаты исследования ТИ адсорбции в условиях цикла АПТ. Обсуждаются способы интенсификации теплопереноса в слое адсорбента.

В **главе II** (Экспериментальная часть) описаны исследованные в работе адсорбенты (силикоалюмофосфат FAM-ZO2, силикагель Fuji RD и активированный уголь АСМ-35.4) и методика изучения динамики адсорбции методом БСТ. Особенностью этого метода является то, что адсорбция и десорбция инициируются резким охлаждением/нагревом подложки, на которой расположен адсорбент. Кинетические кривые описывали в терминах безразмерного поглощения:

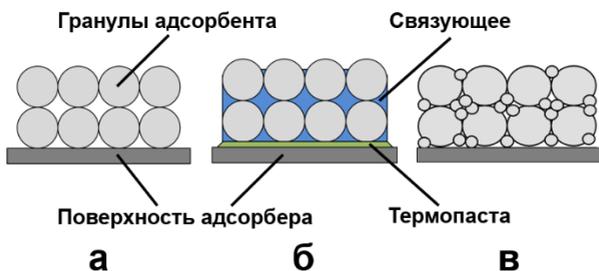
$$\chi(t) = \frac{w_t}{\Delta w} = \frac{w(t) - w(t=0)}{w(t \rightarrow \infty) - w(t=0)} = \frac{P(t) - P(t=0)}{P(t \rightarrow \infty) - P(t=0)}, \quad (1)$$

где  $w$  – содержание адсорбата,  $P$  – давление адсорбтива. Для создания квазиизобарических условий в эксперименте массу адсорбента подбирали

таким образом, чтобы изменение давления при ад-/десорбции не превышало 10% от исходного давления.

Приведены условия экспериментов (граничные температуры и давления) по изучению динамики адсорбции, а также описаны исследованные конфигурации адсорбера (рис. 1): размер гранул, число слоёв  $N$  на поверхности подложки, величина ( $S/m$ ).

Подробно описана методика приготовления консолидированного слоя (рис. 1б) активированного угля АСМ-35.4 со связующим (поливиниловый спирт, ПВС) и способ организации би-дисперсного слоя (рис. 1в) FAM-Z02. Водный раствор поливинилового спирта (содержание  $C = 5, 10, 15, 20$  и  $25$  масс.%) добавляли к гранулам угля размером  $0,8-0,9$  и  $1,6-1,8$  мм в соотношении  $1$  г угля на  $2$  мл раствора, затем сушили и карбонизировали в токе аргона. Для формирования би-дисперсных слоёв была использована смесь гранул FAM-Z02 размером  $0,8-0,9$  и  $0,2-0,25$  мм.



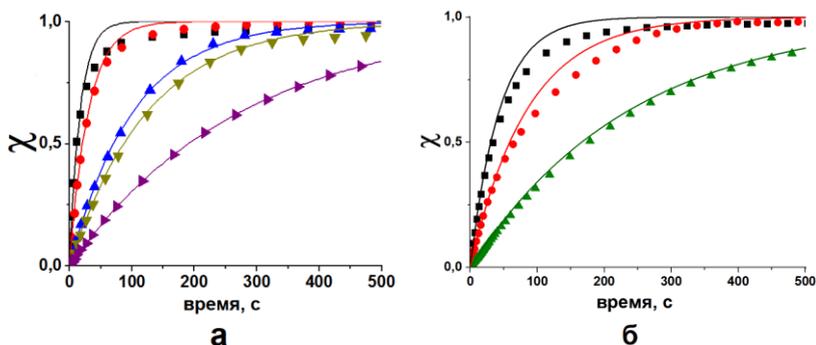
**Рис. 1.** Схематичное изображение исследованных конфигураций адсорбера: монодисперсный гранулированный (а), консолидированный/приклеенный (б) и би-дисперсный гранулированный (в) слои на поверхности подложки.

В главе III изложены результаты исследования динамики ТИ адсорбции воды в слое свободно лежащих гранул (рис. 1а) Fuji RD и FAM-Z02 в типичных условиях цикла АПТ. Изучено влияние размера гранул и толщины слоя адсорбента, граничных температуры и давления на динамику адсорбции.

Показано, что для обоих адсорбентов начальная часть кинетических кривых (до степени конверсии 0,5 – 0,9) может быть описана функцией  $\chi = 1 - \exp(-t/\tau)$  с одним характеристическим временем  $\tau$  (рис. 2). Это время позволяет оценить максимальную (начальную) удельную холодильную мощность, получаемую в испарителе на стадии адсорбции,

$$W_{max} = (\Delta H \cdot \Delta w) / \tau, \quad (2)$$

где  $\Delta H$  - теплота парообразования воды,  $\Delta w$  - удельная масса воды, обмениваемой в цикле.



**Рис. 2.** Безразмерные кривые адсорбции воды на FAM-Z02 (символы) и их аппроксимация экспоненциальной функцией (линии).  $N = 1$  (а) и  $2$  (б). Размер гранул: 0,2-0,25 мм – ■; 0,4-0,5 мм – ●; 0,8-0,9 мм – ▲; 1,0-1,2 мм - ▼ и 1,9-2,1 мм - ►.

Показано, что характеристическое время  $\tau$  зависит от конфигурации адсорбера. Для практически интересной полислоистой конфигурации, когда в адсорбер помещали свободно лежащие гранулы адсорбента близкого размера ( $N = 2-8$ ), адсорбция замедляется как при увеличении размера гранул при постоянном  $N$  (рис. 2б) так и при увеличении  $N$  и фиксированном размере гранул (рис. 3). Обнаружено, что при фиксированной эффективной толщине слоя адсорбента  $L$  скорость адсорбции для слоёв с разным размером гранул, лежащем в диапазоне 0,2-0,9 мм, оказывается близка (рис. 4а). Поскольку  $1/L \sim (S/m) = (\text{площадь теплопереноса}) / (\text{масса адсорбента})$ , наблюдается взаимно однозначное соответствие между динамикой адсорбции и величиной

( $S/m$ ). Это указывает на то, что массоперенос в грануле не лимитирует адсорбцию воды, а ее скорость в основном определяется переносом тепла к слою и в слое адсорбента.

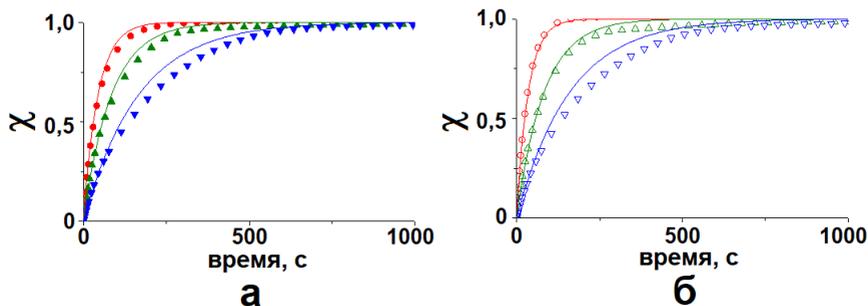


Рис. 3. Безразмерные кривые адсорбции воды на (а) и десорбции воды с (б) FAM-ZO2 (символы) и их аппроксимация экспоненциальной функцией (линии).  $N = 2$  (●),  $4$  (▲) и  $8$  (▼). Размер гранул 0,2-0,25 мм.

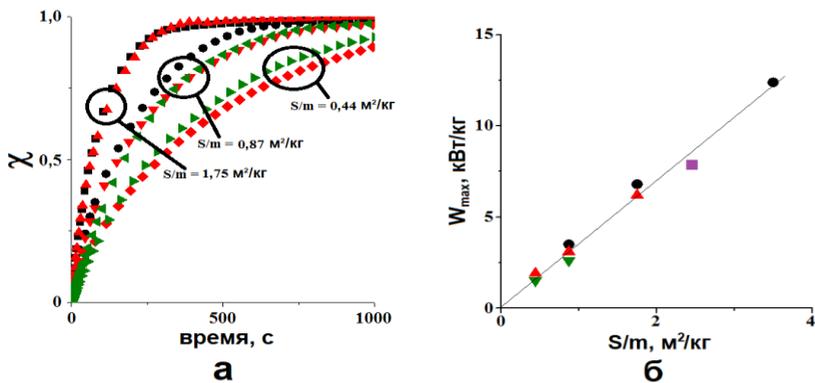


Рис. 4. (а) - Безразмерные кривые адсорбции воды на FAM-ZO2 при различных значениях ( $S/m$ ), указанных на графике. Гранулы 0,2-0,25 мм – ■ и ●, 0,4-0,5 мм – ▲, ▼ и ◆, 0,8-0,9 мм - ◀ и ▶. (б) - Зависимость максимальной удельной мощности от отношения ( $S/m$ ). Размер гранул: 0,2-0,25 мм – ●; 0,3-0,35 мм - ■; 0,4-0,5 мм – ▲; 0,8-0,9 мм – ▼.

Оказалось, что максимальная удельная мощность преобразования теплоты  $W_{\max} \sim 1/\tau$  линейно зависит от отношения ( $S/m$ ) (рис. 4б), так что

конфигурации адсорбера с одинаковой величиной  $(S/m) \sim 1/L$ , но разным размером гранул обеспечивают близкие значения  $W_{\max}$ .

Максимальная (начальная) удельная мощность преобразования  $W_{\max}$  может достигать 12 кВт/кг (рис. 4б), а средняя удельная мощность преобразования при степени конверсии 80%

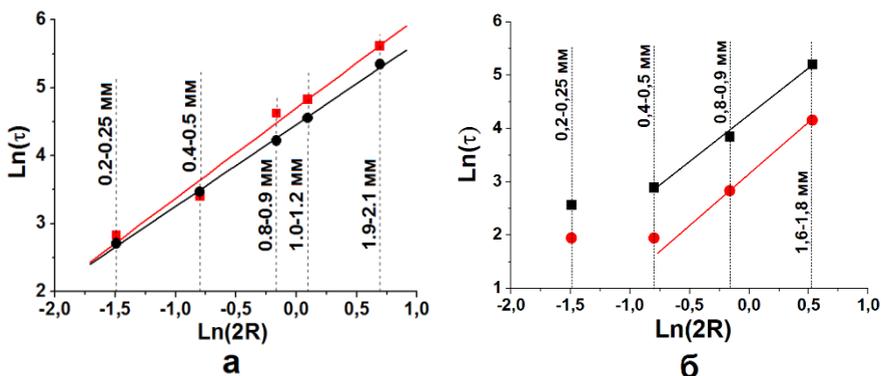
$$W_{0,8} = (0,8 \cdot \Delta H \cdot \Delta w) / \tau_{0,8}, \quad (3)$$

достигает 5 кВт/кг ( $\tau_{0,8}$  – время, при котором степень конверсии равна 80%).

Для монослоя ( $N = 1$ ) гранул обоих адсорбентов, лежащих на поверхности подложки, обнаружена степенная зависимость характеристического времени адсорбции от размера гранул  $R$  (рис. 5):

$$\tau \sim R^a, \quad (4)$$

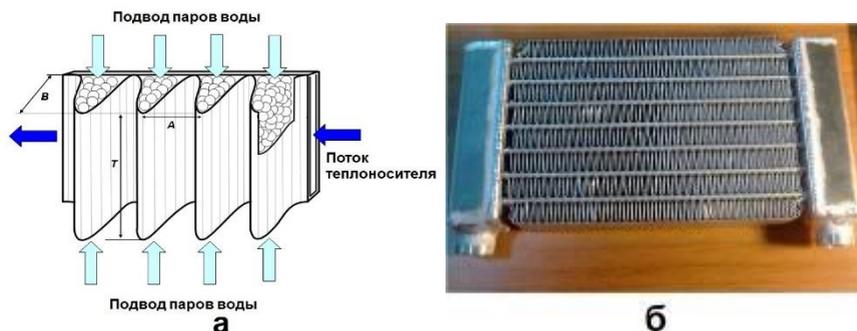
с коэффициентом  $a = 1,33$  для FAM-Z02 и 1,74 для Fuji RD.



**Рис. 5.** Зависимость характеристического времени адсорбции (■) и десорбции (●) от размера гранулы. Прямые – аппроксимация экспериментальных данных функцией  $\ln(\tau) = a \cdot \ln(2R) + \beta$ . Монослой гранул FAM-Z02 (а) и Fuji RD (б).

Исследование динамики адсорбции методом БСТ было ограничено плоским слоем адсорбента толщиной 0,2 – 7,2 мм; при этом масса адсорбента не превышала 500 мг. В реальном АТТ адсорбер имеет более сложную геометрию, так что могут появляться дополнительные сопротивления для переноса теплоты и паров воды, например, в длинных узких каналах,

которые образованы вторичными теплопроводящими поверхностями (рис. 6а).

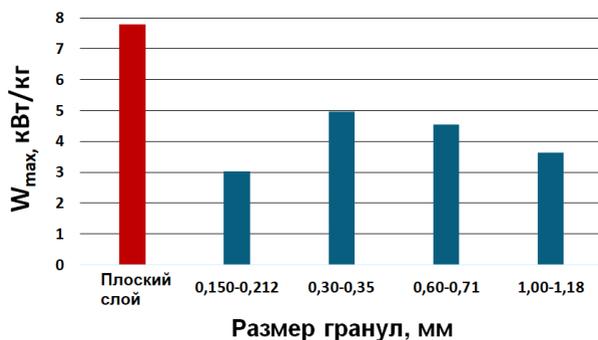


**Рис 6.** Схематическое изображение (а) и фото (б) типичного теплообменника АТТ [2].

Проведено сравнение динамики адсорбции воды в модельном плоском слое адсорбента и в представительных фрагментах реального адсорбера АТТ (рис. 6б) с фиксированной величиной  $(S/m) = 2,9 \pm 0,3 \text{ м}^2/\text{кг}$  при разной толщине  $T = 22 \text{ мм}$  (НEx1),  $40 \text{ мм}$  (НEx2) и  $80 \text{ мм}$  (НEx3) фрагмента адсорбера. В таком теплообменнике гранулы адсорбента размещали в каналы, образованные первичными и вторичными теплопроводящими поверхностями.

Оказалось, что в реальном теплообменнике скорость адсорбции, а, значит, и мощность преобразования теплоты, в 1,5-2 раза меньше, чем в плоском адсорбере (рис. 7). Снижение скорости может быть связано с 1) более медленным нагревом/охлаждением вторичных теплопроводящих поверхностей по сравнению с первичными, которые нагреваются непосредственно от теплоносителя. Это приводит к более медленному нагреву/охлаждению адсорбента; 2) медленным транспортом паров воды по узким каналам, которые образуют вторичные теплопроводящие поверхности.

Эти результаты позволяют дать рекомендации по улучшению динамики адсорбции и увеличению мощности в устройстве АПТ за счёт улучшения организации слоя в теплообменнике.



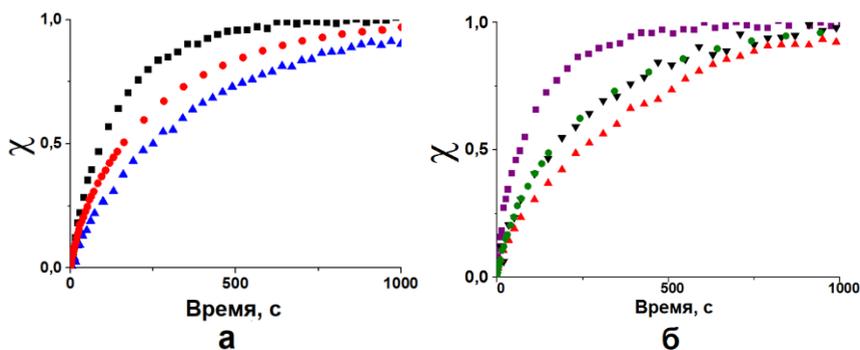
**Рис 7.** Влияние размера гранул FAM-Z02 на максимальную удельную мощность на стадии адсорбции воды в НЕх1. Красный столбец – удельная мощность в случае плоского слоя гранул FAM-Z02 с  $(S/m) = 2,4 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

В главе IV экспериментально исследована возможность увеличения скорости ТИ адсорбции воды и метанола за счет улучшения теплопереноса к слою и в слое адсорбента. Для этого использовали два приема: а) свободнолежащие гранул угля "склеивали" с помощью связующего (для пары "уголь АСМ-35.4 - метанол"), и б) уменьшали пористость гранулированного слоя путём помещения в пространство между большими гранулами адсорбента гранул меньшего размера (би-дисперсный слой) (для пары "FAM-Z02 - вода"). Динамику адсорбции в таких более плотных слоях исследовали при тех же условиях, что и в слоях сравнения, составленных из свободнолежащих гранул этих адсорбентов с таким же отношением  $(S/m)$ .

**Слой со связующим.** Показано, что ускорение адсорбции метанола в слое со связующим (таблетке) по сравнению со слоем сравнения возможно только, если таблетка приклеена к поверхности адсорбера с помощью термопасты (рис. 1б) с большим коэффициентом теплопроводности ( $\lambda = 4,1 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ). Если таблетку не приклеивать, то адсорбция оказывается медленнее, чем в слое сравнения (рис. 8а), несмотря на более высокую теплопроводность таблетки. Таким образом, основное тепловое сопротивление в этой системе – это сопротивление между подложкой

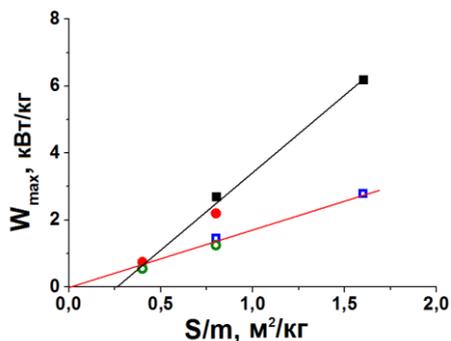
(пластиной теплообменника) и консолидированным слоем (таблеткой) адсорбента.

Показано, что содержание  $C$  связующего сильно влияет на скорость адсорбции в таблетке. При  $C = 15$  масс. % происходит ускорение адсорбции, а при большем содержании ПВС адсорбция замедляется (рис. 8б), т.к. большее содержание связующего ухудшает перенос паров метанола в таблетке. При  $C = 5$  и 10 масс. % таблетки были недостаточно прочными.



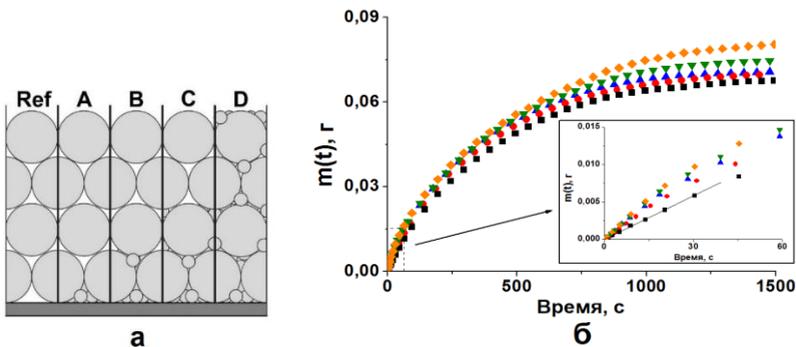
**Рис. 8.** (а) - Безразмерные кривые адсорбции метанола на АСМ-35.4: ■ – приклеенный консолидированный слой, ▲ – не приклеенный консолидированный слой, ● – свободнолежащие гранулы.  $N = 2$ , размер гранул 1,6-1,8 мм,  $S/m = 0,8$  м<sup>2</sup>/кг.  $C = 15$  масс. %. (б) – Безразмерные кривые адсорбции метанола в таблетке угля АСМ-35.4:  $C = 15$  масс. % (■), 20 масс. % (▼), 25 масс. % (▲). ● – свободнолежащие гранулы,  $N = 2$ , размер гранул 1,6-1,8 мм,  $S/m = 0,8$  м<sup>2</sup>/кг.

Обнаружено, что для различных конфигураций консолидированного слоя скорости адсорбции увеличивается в 1,8 – 2,2 раза по сравнению со слоем свободнолежащих гранул АСМ-35.4 с таким же отношением ( $S/m$ ). Для компактного слоя со связующим обнаружена линейная зависимость удельной мощности преобразования теплоты от отношения ( $S/m$ ) (рис. 9), независимо от размера гранул, из которых составлен слой. Это позволяет упростить синтез слоя адсорбента со связующим: достаточно зафиксировать величину ( $S/m$ ), а размер гранул выбирать в широком диапазоне (0,8 – 1,8 мм).



**Рис. 9.** Зависимость максимальной удельной холодильной мощности при адсорбции метанола на угле АСМ-35.4 от отношения ( $S/m$ ) для консолидированного слоя (заполненные символы) и слоя свободнележащих гранул (пустые символы) [3]. Размер гранул: 0,8-0,9 мм – ■; 1,6-1,8 мм – ●.

**Би-дисперсный слой.** Исследованы четыре конфигурации би-дисперсного слоя с различным содержанием мелких гранул FAM-Z02 – от 2,5 % до 20 % от начальной массы слоя (рис. 10а). Анализ динамики адсорбции воды показал, что в таких слоях можно достичь большей величины адсорбции, скорости адсорбции и удельной мощности преобразования теплоты на единицу *объема* слоя адсорбента (рис. 10б). Эффект достигается как за счёт большей массы адсорбента в единице объёма слоя, так и за счёт большей начальной скорости адсорбции (рост до 90%). Ускорение процесса связано с тем, что би-дисперсный слой имеет меньшую пористость, чем монодисперсный слой, что приводит к увеличению коэффициента теплопроводности и улучшению теплопереноса в слое без существенного ухудшения переноса паров воды. Рост начальной скорости адсорбции на 44% наблюдается уже при содержании мелких гранул в слое всего 2,5 %. Это, по-видимому, связано с тем, что мелкие гранул занимают пространство пор вблизи границы “адсорбент - подложка”, что приводит к уменьшению пористости приповерхностного слоя и улучшению теплопереноса между адсорбентом и подложкой.



**Рис. 10.** (а) - Схематичное изображение би-дисперсного слоя на поверхности подложки. Мелкие гранулы занимают пустое пространство внутри 0,5 (А), 1 (В), 2 (С) и 4 (D) нижними слоями больших гранул. Ref – слой сравнения, состоящий только из больших гранул. (б) - Изменение массы адсорбированной воды от времени адсорбции для различных конфигураций би-дисперсного слоя: ■ – Ref, ● – А, ▲ – В, ▼ – С, ◆ - D.

## ВЫВОДЫ

1. Динамика изобарической адсорбции и десорбции паров воды и метанола, инициированная быстрым изменением температуры подложки с плоским слоем адсорбента (со связующим или без него), исследована для трех адсорбентов (силикагель Fuji RD, кремний замещенный алюмофосфат FAM-Z02 и активированный уголь ACM-35.4), перспективных для адсорбционного преобразования тепла (АПТ). Изучено влияние на динамику толщины слоя адсорбента (0,2-7,2 мм), размера его гранул (0,2-2,5 мм) и содержания связующего (поливиниловый спирт, 5-25 масс. %). Показано, что начальный участок всех кинетических кривых хорошо описывается экспоненциальной функцией от времени.
2. Для адсорбера, состоящего из нескольких плоских слоев свободно лежащих гранул адсорбента, обнаружен режим, при котором динамика процесса не зависит от размера гранул, что указывает на определяющий

характер процесса теплопереноса в системе "подложка - адсорбент". Для этого режима наблюдается взаимно однозначное соответствие между динамикой адсорбции и величиной  $(S/m) = (\text{площадь теплопереноса}) / (\text{масса адсорбента})$ , а начальная скорость адсорбции пропорциональна этому отношению. Начальная и средняя мощности преобразования тепла могут достигать 12 и 5 кВт/(кг адсорбента), что представляет практический интерес.

3. Показано, что скорость адсорбции воды в реальном адсорбере адсорбционного термотрансформатора в 1,5-2 раза меньше, чем в модельном плоском адсорбере, за счет появления дополнительных сопротивлений тепло- и массопереносу. Даны рекомендации по ускорению адсорбции.
4. Для монослоя свободно лежащих гранул адсорбента характеристическое время экспоненциальной аппроксимации кинетической кривой является степенной функцией размера гранул  $\tau \sim R^a$  с показателем, который меняется для разных адсорбентов от 1 до 2, но не зависит от размера гранул. Это может указывать на неразрывную связанность процессов тепло- и массопереноса в этой системе.
5. Для рабочих пар "метанол –АСМ-35.4" и "вода –FAM-Z02" показано, что изобарические стадии цикла АПТ можно существенно ускорить путем приклеивания слоя к подложке и добавления мелких гранул адсорбента в пространство между крупными. Мощность преобразования теплоты может быть увеличена таким образом в 1,5-2,5 раза.

#### **Основные работы соискателя по теме диссертации:**

1. Aristov, Yu.I. Optimization of adsorption dynamics in adsorptive chillers: Loose grains configuration / Yu.I. Aristov, I.S. Girnik, I.S. Glaznev // Energy. – 2012. – V. 46. –P. 484-492.

2. Santamaria, S. Water adsorption dynamics on representative pieces of real adsorbents for adsorptive chillers / S. Santamaria, A. Sapienza, A. Frazzica, A. Freni, I.S. Girnuk, Yu.I. Aristov // *Applied Energy*. – 2014. – V. 134. – P. 11-19.
3. Girnuk, I.S. Dynamic optimization of adsorptive chillers: The “AQSOA™-FAM-Z02 - Water” working pair / I.S. Girnuk, Yu.I. Aristov // *Energy*. – 2016. – V. 106. – P. 13-22.
4. Girnuk, I.S. Making adsorptive chillers more fast and efficient: The effect of bi-dispersed adsorbent bed / I.S. Girnuk, Yu.I. Aristov // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – V. 106. – P. 254-256.
5. Girnuk, I.S. Dynamics of water vapour adsorption by a monolayer of loose AQSOA™-FAM-Z02 grains: Indication of inseparably coupled heat and mass transfer / I.S. Girnuk, Yu.I. Aristov // *Energy*. 2016. – V. 114. – P. 767-773.
6. Girnuk, I.S. Dynamic optimization of adsorptive chillers: Compact layer vs. bed of loose grains / I.S. Girnuk, A.D. Grekova, L.G. Gordeeva, Yu.I. Aristov // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – V. 125. – P.823-829.
7. Girnuk, I.S. Equilibrium and kinetics of water adsorption on the pure and substituted aluminophosphates: application for energy transformation / I.S. Girnuk, Yu.I. Aristov // 17<sup>th</sup> International Zeolite Conference, Moscow. – 2013. – P. 123.
8. Гирник И.С. Динамика адсорбции воды алюмофосфатом SAPO-34: Оптимизация адсорбционного преобразователя теплоты / И.С. Гирник, Ю.И. Аристов // II Всероссийская конференция с участием иностранных учёных “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности”, Москва. – 2015. – С. 158.
9. Girnuk, I.S. Dynamics of water adsorption on loose grains of AQSOA™-FAM-Z02: a multi-layer configuration / I.S. Girnuk, Yu.I. Aristov // IX Minsk

International Seminar “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources”, Minsk, Belarus. – 2015. – P. 248-255.

10. Girnuk, I.S. Dynamic optimization of adsorption chillers: a consolidation coating vs. a bed of loose grains / I.S. Girnuk, A.D. Grekova, L.G. Gordeeva L.G., Yu.I. Aristov // IMPRES2016, Taormina, Italy. – 2016. – P. 89-90.
11. Girnuk I. Dynamic of methanol adsorption on commercial carbon ACM-35.4: consolidated vs. granulated beds / I. Girnuk, A. Grekova, L. Gordeeva, Yu. Aristov // ISHTEC2016, Guangzhou, China. – 2016. – P. 1-30.

#### Список цитируемой литературы

1. Aristov, Yu.I., Dawoud B., Glaznev I.S., Elyas A. A new methodology of studying the dynamics of water sorption/desorption under real operating conditions of adsorption heat pumps: Experiment // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2008. – V.51, I. 19-20. – P. 4966-4972.
2. Santamaria, S., Sapienza A., Frazzica A., Girnuk I.S., Aristov Yu.I. Water adsorption dynamics on representative pieces of real adsorptive chillers // Applied Energy. – 2014. – V.134. – P. 11-19.
3. Gordeeva, L.G., Aristov, Yu.I. Dynamic study of methanol adsorption on activated carbon ACM-35.4 for enhancing the specific cooling power of adsorptive chillers // Applied Energy. – 2014. – V.117. – P. 127-133.

**ГИРНИК Илья Сергеевич**

## **ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ВОДЫ И МЕТАНОЛА В ЦИКЛЕ АДСОРБЦИОННОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТЕПЛОТЫ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.  
Подписано в печать \_\_. \_\_. 2018. Заказ № \_\_. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж  
100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5