

ЕНЕРГЕТИКА ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

УДК 621.355.9

Вивчення перспектив застосування цеолітів для теплових акумуляторів

І. Л. Бошкова¹✉, Н. В. Волгушева², І. І. Мукмінов³, О. С. Бондаренко⁴, О. А. Паскаль⁵

¹⁻⁵Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна

✉ e-mail: ¹boshkova.irina@gmail.com

ORCID: ¹<http://orcid.org/0000-0001-5989-9223>; ²<http://orcid.org/0000-0002-9984-6502>; ³<https://orcid.org/0000-0002-3674-9289>; ⁴<https://orcid.org/0000-0002-0111-0768>, ⁵<https://orcid.org/0000-0001-6569-6115>

В дослідженні аналізується ефективність застосування цеолітів для акумуляування теплоти. Зазначається, що принцип роботи теплових акумуляторів на цеолітах ґрунтується на виділенні теплоти адсорбції при зволоженні цеолітів у процесі безпосереднього контакту з водою або з вологим повітрям. Коли вода адсорбується, цеоліт виділяє тепло адсорбції. Для видалення та використання тепла, накопиченого у шарі цеоліту в процесі адсорбції (термічне розвантаження), через ємність пропускають холодне та вологе повітря. Це дозволяє цеолітам адсорбувати воду з повітря, осушити його та нагріти. У процесі десорбції шар цеоліту продувається гарячим сухим повітрям, з шару цеоліту повітря виходить охолодженим і вологим. Визначено, що адсорбційні теплоакумуляуючі системи все ще знаходяться на ранніх стадіях розробки та не повністю комерціалізовані, однак деякі конкретні системи для побутових потреб уже вийшли на ринок. Технологія, що ґрунтується на використанні цеолітів, дозволяє зберігати тепло без втрат у мінімальних обсягах протягом тривалих періодів часу. Поглинаючі накопичувачі з нанопористих матеріалів, таких як цеоліти, можуть успішно застосовуватися як теплові акумулятори в промисловості. Цеоліти зустрічаються в природі та отримані штучно. Для підготовки їх до роботи, а також для регенерації цеолітів як штучного, так і природного походження необхідна стадія сушіння. Встановлено, що при мікрохвильовому сушінні сорбційна ємність цеолітів значно збільшується внаслідок того, що застосування мікрохвиль призводить до отримання дрібніших зерен. Як правило, це сприяє зростанню пористості та покращенню механічних властивостей. Ефективність мікрохвильового нагріву залежить від хімічного складу цеоліту та його діелектричних властивостей. Для розрахунку температурного поля у шарі цеоліту при мікрохвильовому сушінні визначено аналітичну залежність. Швидкість сушіння при проведенні розрахунків визначається даними експериментів відповідно до типу цеоліту.

Ключові слова: Сорбція; Десорбція; Вологе повітря; Теплові акумулятори; Структура; Сорбційна ємність; Мікрохвильове сушіння

doi: <https://doi.org/10.15673/ret.v57i3.2171>

© The Author(s) 2021. This article is an open access publication

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



1. Вступ

Електростанції, біогазові установки, сталеливарні заводи, фабрики – всі вони виробляють величезну кількість тепла, яку можна (і потрібно) використати ефективно. Біогазові установки, теп-

лові електростанції не лише виробляють електроенергію, а й виробляють тепло. Однак, на відміну від електрики, яку вони виробляють, тепло зазвичай не використовується. Велика кількість тепла також втрачається на багатьох промислових установках. В даний час існує недостатньо варіантів

аккумуляції тепла та подальшого його використання. Традиційно з цією метою використовувалися резервуари для води, але вони можуть поглинати лише обмежену кількість тепла. При цьому тепло може зберігатися лише протягом коротких періодів часу внаслідок теплових втрат у довкілля. Технологія, що заснована на використанні цеолітів, дозволяє зберігати тепло без втрат у мінімальних обсягах протягом тривалих періодів часу. Зазначається [1], що з економічної точки зору поглинаючі накопичувачі з нанопористих матеріалів, таких як цеоліти, можуть успішно застосовуватися як теплові акумулятори в промисловості. Внаслідок цього наукові дослідження акумулюючих властивостей різних цеолітів стануть великий практичний інтерес.

2 Світовий досвід розробки технологій аккумуляції тепла за використання цеолітів

Принцип цеолітного накопичення тепла ґрунтується на властивості цеолітів адсорбувати та десорбувати воду. Коли вода адсорбується, цеоліт виділяє тепло адсорбції. Для видалення та використання тепла, накопиченого у шарі цеоліту в процесі адсорбції (термічне розвантаження), через смість пропускають холодне та вологе повітря. Це дозволяє цеолітам адсорбувати воду з повітря та осушити його. Оскільки процес адсорбції екзотермічний, повітря нагрівається. Після виходу з смності гаряче повітря можна використовувати для обігріву [2]. Термохімічне накопичення тепла має загальні переваги: тривале зберігання, регульований рівень температури нагнітання, який може бути навіть вищим, ніж попередня температура зарядки, щільність енергії приблизно від 100 до 1000 кВт/м³ (явне накопичення тепла у воді при атмосферному тиску приблизно 60 кВт/м³). У [2] розглядається система з цеолітами і водяною парою як адсорбат, що працює при атмосферному тиску з повітрям як газ-носієм. Під час розрядки водяна пара з вологого повітря адсорбується, проходячи через шар сухих гранул цеоліту. Ентальпія адсорбції використовується для отримання теплового сухого повітря. У процесі заряджання для десорбції води використовується гаряче повітря. Аналогічну схему можна використовувати для кондиціонування повітря. При ізотермічній адсорбції виходить сухе повітря із температурою навколишнього середовища. Реакція відбувається по всій поверхні пор цеоліту. Цеоліти є високо-

пористими матеріалами, один грам матеріалу має площу поверхні 1000 м². Тому цеоліт Фраунгофера (Fraunhofer ICT, Німеччина) [3] може зберігати вчетверо більше тепла, ніж вода.

Для технічної реалізації десорбції та адсорбції кульки цеоліту поміщаються в сталевий циліндричний посуд [4], шар цеоліту продувається сухим або вологим повітрям в залежності від фази заряджання відповідно до рис.1.

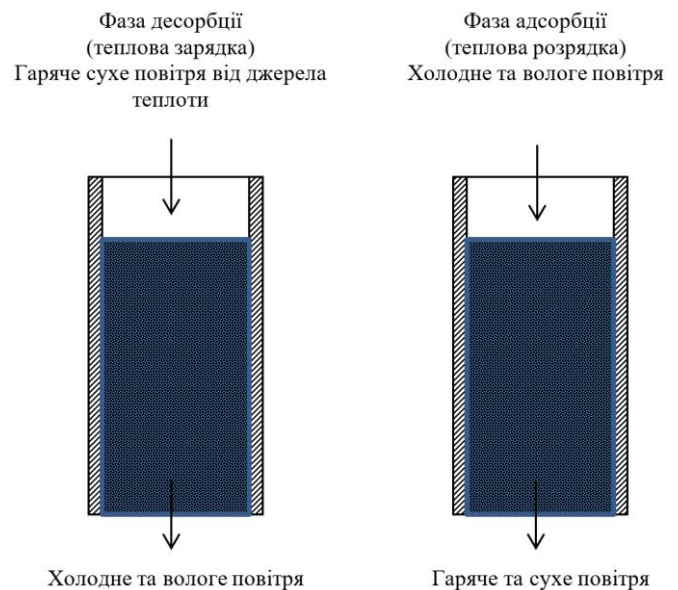


Рисунок 1 – Концепція акумулювання тепла цеолітом з десорбцією (термічна зарядка; зліва) та адсорбцією (термічна розрядка; праворуч) [5]

У [5] описується використання цеолітів для аккумуляції сонячної енергії. Основна увага приділяється природним цеолітам, але значну роботу також було проведено з синтетичними цеолітами, особливо з цеолітом 13X. Наведено огляд застосування природних цеолітів для зберігання енергії як для короткострокового (цілодобового), так і для довгострокового (сезонного) зберігання. Обговорюється використання цеолітів у циклах нагріву та охолодження. Розглядаються відкриті цикли, коли цеоліт відкритий для навколишнього повітря та використовується в основному для осушення повітря з подальшим випарним охолодженням. Представлені системи замкнутого циклу, в яких цеоліт і робочий газоподібний теплоносієм запечатані в герметичному контейнері, що виключає всі інші домішкові гази. Тиск у системах із замкнутим циклом не є атмосферним, а визначається тиском конденсації та випаровування. Сонячна енергія за своєю природою непостійна. Сонце світить вдень,

але потреба у теплі у будинках найбільше вночі, оскільки температура доквілля найнижча. Протягом усієї історії людства дома у спекотному кліматі будувалися з товстими стінами з великою тепловою масою, які повільно нагрівалися протягом дня (підтримуючи прохолоду в будинку) та виділяли накопичене тепло вночі. Цеолітові туфи століттями використовувалися як теплові акумулятори [5].

Щоб пояснити принцип роботи адсорбційного накопичувача тепла, необхідно розрізнити методи прямого та непрямого накопичення тепла [6]. Типовою технологією є пряме накопичення тепла, що використовується для зберігання тепла як у фізичній, так і прихованій формі. [7]. Адсорбційні теплоакумуляційні системи все ще знаходяться на ранніх стадіях розробки та не повністю комерціалізовані. Тим не менш, деякі конкретні програми вже вийшли на ринок, тому що вони ідеально підходять для побутових потреб.

Термін цеоліти (буквально «киплячі камені», від грецького *zeō*, що означає «кипіння» і *lithos*, що означає «камінь») був придуманий в 1756 р. шведським мінералогом Акселем Кронштедтом, який помітив, що деякі мінерали при нагріванні виділяють велику кількість адсорбованої раніше водяної пари. Протягом останніх 250 років вчені намагалися запровадити цей процес у систему акумулявання тепла. Цеоліти зустрічаються в природі та отримані штучно. Загальна формула цеоліту наступна [8]: $Me_{x/n} [Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot zH_2O$, де *Me* – метал, *n* – його ступінь окислення, *x* – число атомів алюмінію, *y* – число атомів кремнію, *z* – число молекул води. Цеоліти являють собою кристалічні алюмосилікати, що характеризуються високою питомою поверхнею та широкими мікропористими об'ємами, що робить ці матеріали ідеально придатними для адсорбції водної пари. Завдяки пористій структурі цеоліти зазвичай дуже гідрофільні, що визначає їхню високу адсорбційну здатність навіть при низьких парціальних тисках. Ця висока спорідненість з водою, звичайно, відображає міцну сполуку, яка потребує більш високих температур для руйнування зв'язку в порівнянні з силікагелями (тобто більше 150 °C). Цеоліти типу А, 13Х та Y є найбільш поширеними. Кристалічна структура цеоліту типу А являє собою просторову решітку, що складається з SiO_4 і AlO_4 – тетраєдрів, негативний заряд яких нейтралізований компенсуючими катіонами натрію, калію, кальцію та ін.

Цеоліти природні включають близько 30 мінералів. Природний цеоліт – це пористий мінерал, що має сорбуючі, іонообмінні, каталітичні, пуцоланові, теплоізолюючі та ін. властивості. Найбільш вивчені та широко застосовуються цеоліти кліноптилолітового типу. Насправді природні цеоліти умовно ділять на 2 види: вулканічні і осадові. Вулканічним цеолітом називають тверді породи з високим вмістом основного мінералу (понад 70%), їх походження пов'язане із давніми вулканічними процесами та процесом осадження вулканічного попелу. Осадовими називають м'які породи з низьким вмістом цеоліту (близько 15-20%), вони утворюються в похованих осадах за рахунок біогенного кремнезему аморфного, погано окристалізованих глинистих мінералів і алюмосилікатних гелів. З наукової точки зору такий поділ буде не точним: так, наприклад, є класифікація за якою цеоліти діляться на вулканогенні, вулканогенно-осадові та осадові. За хімічним складом цеоліти являють собою каркасні алюмосилікати лужних та лужноземельних металів. Всередині алюмосилікатного каркаса знаходяться катіони металів – які врівноважують заряд каркасу, найчастіше це кальцій Ca^{2+} , калій K^+ , натрій Na^+ , магній Mg^{2+} та ін. Ці іони здатні замінитися на інші катіони, наприклад, іони амонію NH_4^+ – такий процес називають реакцією іонного обміну.

Фото природного цеоліту Сокирянського родовища представлені на рис. 2. Це закарпатський природний цеоліт – екологічно чистий сорбент, який за своїми якостями перевершує активоване вугілля завдяки посиленій адсорбції та іонному обміну.

Особливості адсорбції на цеолітах пов'язані з тим, що ажурність кристалічної структури створює великий адсорбційний об'єм (до 0,54 см³/г для фожазитів), геометрія яких визначає молекулярно-ситові властивості. До того ж в обсязі цеоліту на відміну від широкопористих адсорбентів молекула взаємодіє з атомами твердого тіла не односторонньо. Це пояснює підвищені порівняно з аморфними адсорбентами значення адсорбційного коефіцієнта *b* – постійної при заданій температурі величини, що входить до рівняння зв'язку кількості речовини, що утримується на адсорбенті, і парціального тиску речовини, що адсорбується в газі (*p*) [10]. Для якісного пояснення аналізується найбільш поширене рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра (що для цеолітів недостатньо суворо). Різноманітність центрів, що утворюються в цео-

літах, і пояснює те, що цеоліти і каталізатори на їх основі можуть бути використані практично для будь-якого хімічного процесу. Вирішення питання

про промислове використання визначається частіше технологічними та економічними особливостями того чи іншого процесу.



Рисунок 2 – Природні цеоліти Сокирянського родовища (Україна)

З метою використання у якості адсорбентів з високими показниками механічної міцності, цеоліти формують у вигляді сферичних гранул або екструдатів із застосуванням сполучного: бентоніт, каолін, галуазит, гідроксид алюмінію, силікати і т.д. У цьому випадку виникає ряд проблем, пов'язаних з високою вартістю реагентів, що використовуються для цих цілей, а також з введенням до складу цеоліту фази, яка не вносить ніякого вкладу в адсорбційні властивості, тим самим знижуючи сорбційну ємність сорбенту.

Класичні синтетичні цеоліти, що використовуються для адсорбційного накопичення тепла, в основному використовуються для відкритих адсорбційних теплоакмулюючих систем, оскільки для отримання достатньої щільності накопичення енергії їх необхідно регенерувати при високих температурах, що робить повітря найбільш ефективним теплоносієм. Таким чином, вони зазвичай використовуються для рекуперації та зберігання тепла промислових відходів [10]. Завдяки своїй кристалічній структурі, на відміну від аморфної структури силікагелів, вони можуть забезпечувати довготривалу гідротермальну стабільність при багаторазових циклах адсорбції та десорбції.

Нещодавно було запропоновано кілька нових мікропористих адсорбентів. Вони часто називають цео-подібними матеріалами, оскільки їхня кристалічна структура певною мірою схожа на структуру класичних цеолітів. Два класи, які показали найбільш перспективні властивості, – це алюмофосфати (AlPOs) та силікоалюмофосфати (SAPOs). Справді, на відміну від інших класичних адсорбентів, ці матеріали демонструють частково гідрофобні властивості, що відображається в S-подібній

ізотермі адсорбції. Це вигідна характеристика, яка дозволяє проводити великий парообмін, що може бути отриманим у вузькому діапазоні парціального тиску водяної пари. Відповідно, оскільки продуктивність загального накопичувача тепла залежить від парообміну, ці матеріали можуть гарантувати дуже високу ємність для зберігання тепла. Серед цих двох класів найбільш привабливі матеріали відомі як AlPO-18 та SAPO-34, як повідомляють автори [11].

Спосіб отримання цеоліту типу А полягає в наступному [8]:

- змішують основну сировину (природний глинистий мінерал) для одержання цеоліту; суху суміш звожують водяним розчином пластифікатора; зволожену суміш перемішують до отримання пластичної однорідної маси і формують гранули;

- одержані гранули піддають процесу гідротермальної кристалізації в лужному розчині (у розчині гідроксиду натрію) у дві стадії. На першій стадії проводять витримку гранул у лужному розчині за кімнатної температури, на другій стадії – при нагріванні. Після кристалізації гранули відмивають від лугу та проводять їх сушіння. Сушіння гранул після їх формування проводять при температурі 110-130 °C протягом 2-3 годин;

- термоактивацію гранул проводять при 650 °C протягом 3-4 годин; процес гідротермальної кристалізації гранул у лужному розчині проводять при співвідношенні (об'єм розчину): (маса гранул) не менше 1.5 на першій стадії кристалізації з концентрацією лужного розчину по оксиду натрію 2.1-3.5 моль/л протягом 12 годин;

- на другій, «гарячій» стадії гідротермальної

кристалізації при нагріванні витримку гранул проводять у лужному розчині тієї ж концентрації: свіжому розчині або після відновлення розчину першого етапу до його початкової концентрації шляхом додавання необхідної розрахункової кількості гідроксиду натрію та води з витримкою протягом 6-10 годин;

- після відмивання гранул від луку та їх сушіння проводять додаткове прожарювання при температурі 350-400 °С протягом 3-4 годин;

- у якості вигоряючої добавки можуть бути взяті різні речовини: вугілля, активоване вугілля, крохмаль, полівінілові спирти, карбоксиметилцелюлоза, але крохмаль більш кращий, так як він дешевший, має меншу зольність;

Метод отримання цеолітів показує, що на різних етапах необхідно проводити сушіння гранул.

3 Мікрохвильова підготовка цеоліту до роботи

Однією з важливих операцій підготовки цеолітів до використання є сушіння. Традиційне сушіння непрямим нагріванням гарячим повітрям, особливо тим, що виробляється електронагрівачем, призводить до споживання великої кількості енергії на регенерацію. В результаті система характеризується низькою ефективністю нагріву. Крім того, надмірне підвищення температури під час десорбції викликає низьку адсорбційну здатність адсорбенту до води в наступному процесі адсорбції. Більш того, коли регенерація протікає з нижчою тепловою енергією (нижче 80 °С), ефективність зволоження/осушення значно знижується через недостатню десорбцію води. Метод викори-

стання мікрохвильового випромінювання як джерело тепла для регенерації адсорбційного матеріалу сприймається як стратегія вирішення вищезгаданих проблем [12, 13].

Мікрохвильове нагрівання призводить до нагрівання тільки адсорбенту, що містить адсорбовану воду, без нагрівання навколишнього повітря (як показано на рис. 3: схема десорбції при селективному мікрохвильовому нагріванні цеоліту).

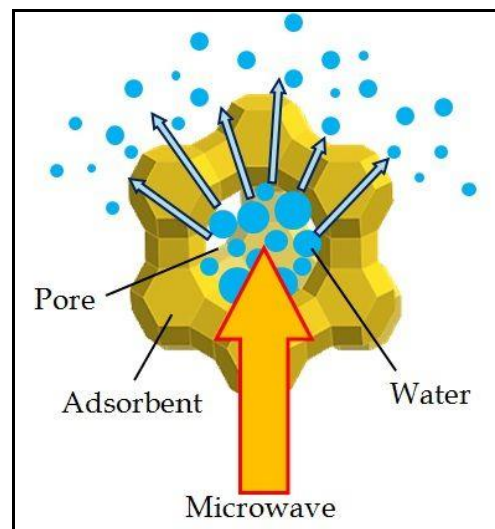
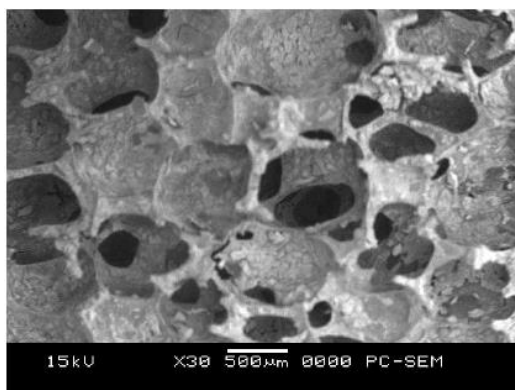
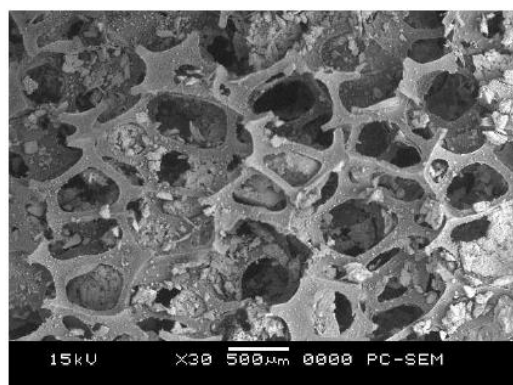


Рисунок 3 – Схема десорбції при селективному мікрохвильовому нагріванні [15].

На відміну від мікроструктури, отриманої при звичайному сушінні, застосування мікрохвильового нагрівання призводить до отримання більш дрібних зерен. Як правило, це сприяє зростанню пористості та покращенню механічних властивостей, таких як міцність на вигин [15]. На рис. 4 представлені фотографії глиноземно-цеолітної піни після звичайного сушіння (а) та мікрохвильового сушіння (б).



а)



б)

Рисунок 4 – SEM - фотографії мікроструктури глиноземно-цеолітної піни після звичайного сушіння (а) та мікрохвильового сушіння (б) [15]

Важливо, що при мікрохвильовому сушінні сорбційна ємність значно збільшується [16]. Вперше мікрохвильову піч для синтезу цеолітів застосувала компанія Mobil Oil Corp. Зазначається, що застосування мікрохвильового нагріву дозволяє вести процес набагато швидше, чистіше та з нижчою енергоємністю порівняно з традиційними методами. Крім того, процес кристалізації значно прискорюється під час використання мікрохвильового випромінювання як джерела тепла.

У міру висушування насиченого водою цеоліту кількість адсорбованої у ньому води зменшується. У межі, коли він виявляється практично зневодненим, єдиним поглиначем мікрохвильового випромінювання стає матеріал структури цеоліту, каркас. Зневоднений цеоліт типу NaA характеризується діелектричною проникністю $\epsilon' \approx 6...7$ та тангенсом кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = 0,01...0,02$ [17, 18]. Для такого цеоліту відношення потужності, поглиненої ним на початку процесу сушіння, до потужності, поглиненої ним в кінці процесу сушіння, при зміні вихідної вологості цеоліту від 10% до 40% знаходиться в межах від 15 до 135 разів. Це призводить до того, що, поперше, мікрохвильова енергія витрачається неефективно, по-друге, якщо сушіння здійснюється в резонаторі, це призводить до повернення енергії, яка не була поглинена цеолітом, джерелом випромінювання, що дуже несприятливо може позначитися на його працездатності.

Ефективність мікрохвильового нагрівання залежить від хімічного складу цеоліту. У [19] розглядався механізм мікрохвильового нагріву цеолітів А. Було запропоновано наступний механізм мікрохвильового нагріву: у початковий період гідратований цеоліт поглинає мікрохвилі через свою адсорбовану воду, і його температура підвищується. Адсорбована вода завершує десорбцію приблизно за температури 400–470 °С. У цьому температурному діапазоні цеоліт починає поглинати мікрохвилі, ефективність поглинання підвищується зі зростанням температури. Коли цеоліт досягає температури 450–500 °С, починається термічний розгін. Цеоліт 5А не може досягти умов

теплого розгону через відсутність катіону на ділянці 4-го кільця. Адсорбована вода грає роль агента попереднього нагріву в початковий період мікрохвильового нагріву.

Отримана залежність [20], яку можна використовувати для розрахунку температурного поля в шарі цеоліту при мікрохвильовому сушінні. Швидкість сушіння при проведенні розрахунків визначається даними експериментів в залежності від типу цеоліту.

Модель являє собою диференціальне рівняння теплопроводності (1) з відповідними умовами однозначності: початкові умови (2), граничні умови (3).

$$\frac{\partial t(x, \tau)}{\partial \tau} = a \cdot \frac{\partial^2 t(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{n}{c \cdot \rho} + \frac{q_v}{c \cdot \rho}; \quad (1)$$

$$t(x, 0) = t_0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial t(\infty, \tau)}{\partial x} = 0; \quad (3)$$

$$\alpha(t(0, \tau) - t_{\text{ноє}}) = -\lambda \frac{\partial t(0, \tau)}{\partial x}, \quad (4)$$

де t – температура; x – поточна координата; τ – час; a , λ , c , ρ – відповідно коефіцієнти температуропровідності і теплопроводності, питома теплоємність та густина шару матеріалу; α – коефіцієнт тепловіддавання, n – позитивне джерело теплоти, q_v – негативне джерело теплоти.

Прийнято, що джерела теплоти є експоненціальною функцією координати: $n = n_0 \cdot e^{-\gamma x}$ та $q_v = q_{v0} \cdot e^{-\beta x}$. Тут n_0 – максимальна питома потужність позитивного джерела, Вт/м³, γ – коефіцієнт ослаблення електромагнітної енергії в шарі, м⁻¹; q_{v0} – максимальна питома потужність негативного джерела, Вт/м³; β – коефіцієнт ослаблення інтенсивності випаровування в шарі, м⁻¹. Експоненціальний закон зміни внутрішніх джерел, що характеризують витрати енергії на нагрівання і випаровування вологи, прийняті на підставі рекомендацій О.В. Ликова.

Застосовуючи перетворення Лапласа, було отримано розв'язання описаного вище диференціального рівняння в явному вигляді:

$$t(x, \tau) = \left(\frac{t_0 - t_{\text{ноє}}}{\lambda} + A_1 \cdot \frac{1}{\gamma + \frac{\alpha}{\lambda}} + A_2 \cdot \frac{1}{\beta + \frac{\alpha}{\lambda}} \right) \cdot \left(-\frac{\lambda}{\gamma} \cdot \text{Erf}(P) + \frac{\lambda}{\alpha} \cdot e^{-\frac{\gamma}{\lambda} \sqrt{a} \left(\frac{\alpha}{\lambda} \sqrt{a} \tau + \frac{x}{\sqrt{a}} \right)} \cdot \text{Erf} \left(P - \frac{\alpha}{\lambda} \cdot \sqrt{a} \cdot \tau \right) \right) + A_1 \cdot (\alpha - \alpha \cdot \gamma) \cdot \frac{1}{2 \cdot \gamma^2 \cdot \lambda} \cdot \left(\frac{1}{\gamma - \frac{\alpha}{\lambda}} \cdot (-\text{Erf}(P) + e^{-\gamma \sqrt{a} \left(-\gamma \sqrt{a} \tau + \frac{x}{\sqrt{a}} \right)} \cdot \text{Erf} \left(P - \gamma \cdot \sqrt{a} \cdot \tau \right) \right) + \frac{1}{\gamma \cdot \left(\gamma + \frac{\alpha}{\lambda} \right)} \cdot \left(\text{Erf}(P) + e^{\gamma \sqrt{a} \left(\gamma \sqrt{a} \tau + \frac{x}{\sqrt{a}} \right)} \right).$$

$$\cdot \operatorname{Erf}\left(P + \gamma \cdot \sqrt{a \cdot \tau}\right) \} + A_2 \cdot (\gamma - \beta \cdot \lambda) \cdot \frac{1}{2 \cdot \beta^2 \cdot \lambda} \cdot \left\{ -\operatorname{Erf}\left(P\right) + e^{-\beta \cdot \sqrt{a} \cdot \left(-\beta \cdot \sqrt{a \cdot \tau} + \frac{x}{\sqrt{a}}\right)} \cdot \operatorname{Erf}\left(P - \beta \cdot \sqrt{a \cdot \tau}\right) \right\} \cdot \frac{1}{\beta - \frac{\alpha}{\lambda}} + \frac{1}{\beta \cdot \left(\beta + \frac{\alpha}{\lambda}\right)} \cdot \left(\operatorname{Erf}\left(P\right) - e^{\beta \cdot \sqrt{a} \cdot \left(\beta \cdot \sqrt{a \cdot \tau} + \frac{x}{\sqrt{a}}\right)} \cdot \operatorname{Erf}\left(P + \beta \cdot \sqrt{a \cdot \tau}\right) \right) \} + \frac{A_1}{\gamma^2} \cdot \left(e^{a \cdot \gamma^2 \cdot \tau} - 1 \right) \cdot e^{-\gamma \cdot x} + \frac{A_2}{\beta^2} \cdot \left(e^{\gamma \cdot \beta^2 \cdot \tau} - 1 \right) \cdot e^{-\beta \cdot x} + t_0,$$

$$\text{де } P = \frac{x}{2 \cdot \sqrt{a \cdot \tau}}, A_1 = \frac{n_0}{c \cdot \rho \cdot a}, A_2 = \frac{q_{v0}}{c \cdot \rho \cdot a}. \quad (5)$$

Отримана залежність дозволяє розрахувати температурне поле для трьох періодів сушіння: нульовому (період прогрівання), першому (період сталої швидкості сушіння) і другому (період падаючої швидкості сушіння). Відмінності в періодах задаються відповідними значеннями величин, що входять у вихідні дані. Так, для нульового періоду приймається, що вода практично не випаровується, тобто негативне джерело теплоти дорівнює нулю. У першому періоді слід задатися швидкістю сушіння N , яка визначає значення негативного джерела:

$$q_{v0} = -\rho \cdot N \cdot r,$$

де r – питома теплота пароутворення.

Швидкість сушіння при проведенні розрахунків визначається даними експериментів в залежності від типу цеоліту.

4. Висновки

Технологія, що ґрунтується на використанні цеолітів, дозволяє зберігати тепло без втрат у мінімальних обсягах протягом тривалих періодів часу. Поглинаючі накопичувачі з високопористих матеріалів, таких як цеоліти, можуть успішно застосовуватися в якості акумуляторів низькопотенційної теплоти.

Адсорбційні теплоакumuлюючі системи все ще знаходяться на ранніх стадіях розробки та не повністю комерціалізовані.

Термохімічне накопичення тепла має низку переваг: тривале зберігання, щільність енергії від 100 до 1000 кВт/м³ (явне накопичення тепла у воді при атмосферному тиску дає близько 60 кВт/м³).

Під час розрядки водяна пара з вологого повітря адсорбується, проходячи через шар сухих гранул цеоліту. Ентальпія адсорбції використовується для виробництва теплого сухого повітря, що дозволяє його використовувати для нагрівання

різних матеріалів, опалення та сушіння. У процесі зарядки для десорбції води використовується гаряче повітря, з шару цеоліту виходить вологе охолоджене повітря, яке може бути використане для кондиціонування повітря.

Однією з важливих операцій з підготовки цеолітів до використання є сушіння. Застосування мікрохвильового сушіння сприяє насамперед зміні внутрішньої структури цеоліту, завдяки чому адсорбційні властивості посилюються. На відміну від мікроструктури, отриманої при традиційному сушінні, застосування мікрохвиль призводить до отримання більш дрібних зерен. Як правило, це сприяє зростанню пористості та покращенню механічних властивостей. Визначено залежність для розрахунку температурного поля в шарі цеоліту при мікрохвильовому сушінні. Швидкість сушіння при проведенні розрахунків визначається даними експериментів залежно від типу цеоліту.

Особистий внесок авторів CRediТ

Бошкова І.Л.: концептуалізація, методологія, формальний аналіз. **Волгушева Н. В.:** аналітичне дослідження застосовності сорбційних акумуляторів, формальний аналіз результатів. **Мукмінов І.І.:** дослідження особливостей структури цеолітів та способів їх отримання. **Бондаренко О. С.:** верифікація математичних моделей мікрохвильового сушіння цеолітів. **Паскаль О. А.:** інформаційний пошук даних щодо світового досвіду використання природних та штучних цеолітів.

Література

1. **О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин.** О роли баланса химических и физических факторов в наноматериалах и нанотехнологиях // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – №9. – С. 26-33.
2. **S. Rönsch, B. Auer, M. Kinateder, K. Gleichmann.** Zeolite Heat Storage: Key Parameters from Experimental Results with Binder-Free NaY // Chem. Eng. Technol. – 2020. – Vol. 43. – No. 12. – P. 2530-2537.

3. **D. Jung, N. Khelifa, E. Lävemann, R. Sizmann.** Energy Storage in Zeolites and Application to Heating and Air Conditioning. *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1985. – Vol. 24. – P. 555-56.
4. **J. Jänchen, K. Schumann, E. Thrun, A. Brandt, B. Unger, U. Hellwig.** Preparation, hydrothermal stability and thermal adsorption storage properties of binderless zeolite beads // *Int. J. Low-Carbon Technol.* – 2012. – No. 7. – P. 275-279.
5. **D. I. Tchernev.** Natural Zeolites in Solar Energy Heating, Cooling, and Energy Storage // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2001. – Vol. 45(1). – P. 589-617.
6. **A. Hauer.** Sorption Theory for Thermal Energy Storage // *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*. – 2007. – Vol. 234. – P. 393-408.
7. **S. Vasta, V. Brancato, D. La Rosa, V. Palomba, G. Restuccia, A. Sapienza, A. Frazzica.** Adsorption Heat Storage: State-of-the-Art and Future Perspectives // *Nanomaterials (Basel)*. – 2018. – Vol. 8 (7). – P. 522.
8. **Э. Э. Сендеров, Н. И. Хитаров.** Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. – М.: Наука, 1970. – 283 с.
9. **Дж. Рабо.** Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Перевод с англ. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 506 с.; – Т. 2. – 422 с.
10. **N. Yu, R.Z. Wang, L.W. Wang.** Sorption thermal storage for solar energy // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2013. – Vol. 39 (5). – P. 489-514.
11. **J. Jänchen, H. Stach.** Adsorption properties of porous materials for solar thermal energy storage and heat pump applications // *Energy Procedia*. – 2012. – Vol. 30. – P. 289-293.
12. **D. E. Clark, W. H. Sutton.** Microwave processing of materials // *Annual Review of Materials Science*. – 1996. – Vol. 26. – P. 299-331.
13. **T. Ohgushi, M. Nagae.** Microwave Heating of Hydrated Zeolites and Application of Zeolites as a Domestic Reusable Desiccant through its Technique // *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. – 2005. – Vol. 23. – P. 195-198.
14. **H. Huang, S. Ito, F. Watanabe, M. Hasatani, N. Kobayashi.** Microwave Irradiation Effect in Water-vapor Desorption from Zeolites // Part of the book: *Microwave Heating*. – 2011. – P. 335-350.
15. **A. Rahman, N. Rahmat, M. Shariff.** Microwave Drying Effects on the Properties of Alumina-Zeolite Foam // 2nd Annual International Conference on Green Technology and Engineering (ICGTE). – 2009. – P. 521-524.
16. **P. Zarrintaj et al.** Zeolite in tissue engineering: Opportunities and challenges // *MedComm*. – 2020. Vol. 1 (1). – P. 5-34.
17. **У. Лозе, В. Ширмер, Г. Штах, М. Хольнагель.** Диэлектрическое поведение системы цеолит типа А-вода. Сб.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение: труды III Всесоюз. совещания по адсорбентам. – Л.: Изд-во «Наука», Ленингр. отд. 1970. – С. 131-134.
18. **У. У. Тихонов, О. М. Полякова, Р. М. Гольцман, А. Л. Дзарданов., Д. А. Боярский.** Определение диэлектрических характеристик рудных минералов в микроволновом диапазоне // *Изв. вузов. Радиофизика*. – 2008. – Т. 51. – № 12. – С. 1071-1080.
19. **T. Ohgushi, S. Komarneni, A. S. Bhalla.** Mechanism of Microwave Heating of Zeolite A // *Journal of Porous Materials*. – 2001. – Vol. 8. – P. 23-35.
20. **Т. Ю. Дементьева.** Інтенсифікація процесів тепловологопереносу при сушінні зернового матеріалу з застосуванням мікрохвильового електромагнітного поля // Автореферат дис. на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Одеська державна академія холоду, Одеса. 2012. – 22 с.

Отримана в редакції 17.09.2021, прийнята до друку 01.10.2021

Studying the perspectives of zeolites application for heat accumulators

Iryna Boshkova¹✉, Natalya Volgusheva², Ihor Mukminov³, Oksana Bondarenko⁴, Oleksii Paskal⁵

¹⁻⁵Odessa National Academy of Food Technologies, 112 Kanatnaya Str., Odessa, 65039, Ukraine

✉ e-mail: ¹boshkova.irina@gmail.com

ORCID: ¹<http://orcid.org/0000-0001-5989-9223>; ²<http://orcid.org/0000-0002-9984-6502>; ³<https://orcid.org/0000-0002-3674-9289>; ⁴<https://orcid.org/0000-0002-0111-0768>; ⁵<https://orcid.org/0000-0001-6569-6115>

In this work analyzes the effectiveness of the use of zeolites for heat storage. it is noted that the principle of operation of thermal accumulators on zeolites is based on the release of adsorption heat when moisten-

ing zeolites in the process of direct contact with water or with moist air. When water is adsorbed, zeolite releases adsorption heat. To remove and use the heat accumulated in the zeolite layer during adsorption (thermal discharge), cold and moist air is passed through the container. This allows zeolites to adsorb water from the air, drain it and heat it. In the process of desorption, the zeolite layer is blown with hot, dry air, and the air comes out of the zeolite layer cooled and moist. It is determined that adsorption heat storage systems are still in the early stages of development and are not fully commercialized, however, some specific applications for household needs have already entered the market. The technology based on the use of zeolites allows you to store heat without loss in minimal volumes for long periods of time. adsorbing storage devices made of nanoporous materials, such as zeolites, can be successfully used as thermal storage devices in industry. Zeolites occur in nature and are obtained artificially. To prepare them for work, as well as for the regeneration of zeolites of both artificial and natural origin, a drying stage is necessary. It has been found that during microwave drying, the sorption capacity of zeolites increases significantly due to the fact that the use of microwaves leads to the production of smaller grains. As a rule, this contributes to the growth of porosity and improvement of mechanical properties. The efficiency of microwave heating depends on the chemical composition of the zeolite and its dielectric properties. To calculate the temperature field in the zeolite layer during microwave drying, an analytical dependence is determined. The drying rate during calculations is determined by experimental data according to the type of zeolite.

Keywords: Sorption; Desorption; Moist air; Heat accumulators; Structure; Sorption capacity; Microwave drying.

References

1. Sirotkin, O.S., Sirotkin, R.O. (2010) On the role of the balance of chemical and physical factors in nanomaterials and nanotechnologies. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 9, 26-33.
2. Rönsch, S., Auer, B., Kinateder, M., Gleichmann, K. (2020) Zeolite Heat Storage: Key Parameters from Experimental Results with Binder-Free NaY. *Chemical Engineering & Technology*, 43, 12, 2537.
3. Jung, D., Khelifa, N., Lävemann, E., Sizzmann, R. (1985) Energy Storage in Zeolites and Application to Heating and Air Conditioning. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 24, 555-56.
4. Jänchen, J., Schumann, K., Thrun, E., Brandt, A., Unger, B., Hellwig, U. (2012) Preparation, hydrothermal stability and thermal adsorption storage properties of binderless zeolite beads. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 7, 275-279.
5. Tchernev, D.I. (2001) Natural Zeolites in Solar Energy Heating, Cooling, and Energy Storage. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), 589-617.
6. Hauer, A. (2007) Sorption Theory for Thermal Energy Storage. *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*, 234, 393-408.
7. Vasta, S., Brancato, V., La Rosa, D., Palomba, V., Restuccia, G., Sapienza, A., Frazzica, A. (2018) Adsorption Heat Storage: State-of-the-Art and Future Perspectives. *Nanomaterials (Basel)*, 8 (7), 522.
8. Senderov, E.E., Khitarov, N.I. (1970) Zeolites, their synthesis and conditions of formation in nature. *Moscow: Nauka*, 283.
9. Rabo, J. (1980) Chemistry of zeolites and catalysis on zeolites. Translation from English. *Moscow: Mir*, 1, 506; 2, 422.
10. Yu, N., Wang, R.Z., Wang, L.W. (2013) Sorption thermal storage for solar energy. *Progress in Energy and Combustion Science*, 39 (5), 489-514.
11. Jänchen, J., Stach, H. (2012) Adsorption properties of porous materials for solar thermal energy storage and heat pump applications. *Energy Procedia*, 30, 289-293.
12. Clark, D.E., Sutton, W.H. (1996) Microwave processing of materials. *Annual Review of Materials Science*, 26, 299-331.
13. Ohgushi, T., Nagae, M. (2005) Microwave Heating of Hydrated Zeolites and Application of Zeolites as a Domestic Reusable Desiccant through its Technique. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 23, 195-198.
14. Huang, H., Ito, S., Watanabe, F., Hasatani, M., Kobayashi, N. (2011) Microwave Irradiation Effect in Water-vapor Desorption from Zeolites. *Part of the book: Microwave Heating*, 335-350.
15. Rahman, A., Rahmat, N., Shariff, M. (2009) Microwave Drying Effects on the Properties of Alu-

mina-Zeolite Foam. *2nd Annual International Conference on Green Technology and Engineering (ICGTE)*, 521-524.

16. **Zarrintaj, P. et al.** (2020) Zeolite in tissue engineering: Opportunities and challenges. *MedComm, 1* (1), 5-34.

17. **Lose, U., Schirmer, W., Shtakh, G., Holnagel, M.** (1970) Dielectric behavior of the type A-water zeolite system. *Sat: Adsorbents, their production, properties and application: proceedings of the III All-Union meetings on adsorbents. Leningrad: Izdatelstvo "Nauka", Leningradskoe otdelenie, 131-134.*

18. **Tikhonov, U.U., Polyakova, O.M., Goltsman, R. M., Dzardanov, A. L., Boyarsky, D. A.** (2008) De

termination of dielectric characteristics of ore minerals in the microwave range. *Izvestiya vuzov. Radiofizika, 51, 12, 1071-1080.*

19. **Ohgushi, T., Komarneni, S., Bhalla, A. S.** (2001) Mechanism of Microwave Heating of Zeolite A. *Journal of Porous Materials, 8, 23-35.*

20. **Dementieva, T. Yu.** (2012) Intensification of heat and moisture transfer processes during drying of grain material using a microwave electromagnetic field. Abstract of dissertation. for the degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.14.06 - Technical Thermophysics and Industrial Heat Power Engineering. *Odesskaya gosudarstvennaya akademiya Kholoda, Odessa, 22.*

Received 17 September 2021

Approved 01 October 2021

Available in Internet 15 October 2021