

Wydział Mechaniczno-Energetyczny dyscyplina: inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka

#### PRACA DOKTORSKA

Metoda modelowania zjawisk cieplno-przepływowych w magazynach ciepła wypełnionych materiałem zmiennofazowym lub sorpcyjnym

Beata Pytlik

Promotorzy dr hab. inż. Piotr Szulc, prof. Uczelni dr inż. Daniel Smykowski

Wrocław 2025

#### STRESZCZENIE

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie i walidacja uproszczonej metody modelowania numerycznego procesów termochemicznych towarzyszących pracy sorpcyjnych magazynów ciepła w dużej skali. W proponowanym podejściu zastosowano analogię modelowania złoża porowatego magazynującego ciepło, analogicznie jak w przypadku materiału zmiennofazowego. W związku z tym, zastąpiono analizę poszczególnych ziaren w ośrodku porowatym, na rzecz modelowania się go jako jednolity element. Umożliwia to pominięcie bezpośredniego modelowania reakcji chemicznej, a do określenia ciepła reakcji adsorpcji wykorzystuje się metodę interpolowanej efektywnej pojemności cieplnej (IEPC). Kluczowym założeniem tej metody jest takie dopasowanie charakterystyki pojemności cieplnej materiału (Cp)w funkcji temperatury (T), aby jak najdokładniej odzwierciedlała ona dane uzyskane z pomiarów metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Zastosowanie proponowanej metody pozwala na uzyskanie rozkładu temperatury i ciśnienia w analizowanym obszarze magazynu ciepła. W przypadku magazynu sorpcyjnego, uwzględniającego również wymianę masy, możliwe jest określenie stężenia adsorbatu w badanym obszarze.

Celem weryfikacji poprawności obliczeń przeprowadzanych za pomocą opracowanej metody w modelu opisującym proces adsorpcji w małym wycinku złoża zeolitu przeprowadzono porównanie badanych parametrów wynikających z modelu uproszczonego oraz modelu szczegółowego. Analizę wykonano dla dwóch różnych objętości złoża. Sprawdzono również dokładność obliczeń modeli pełnowymiarowych magazynów ciepła: zmiennofazowego i sorpcyjnego. Weryfikację przeprowadzono w oparciu o wyniki otrzymane na stanowiskach laboratoryjnych wyposażonych w zmiennofazowy oraz sorpcyjny magazyn ciepła.

Uzyskane wyniki badań potwierdzają hipotezę, że analogia między właściwościami termofizycznymi materiału sorpcyjnego a właściwościami termofizycznymi materiału zmiennofazowego może być skutecznie wykorzystana do modelowania pojemności cieplnej materiału magazynującego ciepło. Co więcej, obliczenia przeprowadzone z wykorzystaniem opracowanej metody dają rozkład temperatury, strumień przepływu czynnika roboczego oraz rozkład masy adsorbatu, zgodne z wynikami uzyskanymi metodą szczegółową. W odróżnieniu od metody szczegółowej, nowa metoda umożliwia modelowanie pracy magazynów ciepła w pełnej skali. Odchylenie obliczeń rozkładu temperatury w magazynie ciepła, uzyskanego w wyniku symulacji opracowanej metody, porównaniu pomocą pomiarami za w Z w laboratoryjnym magazynie ciepła, było mniejsze niż 15%. Zaproponowana w niniejszej pracy uproszczona metoda charakteryzuje się znacznym potencjałem badawczym i aplikacyjnym.

#### ABSTRACT

The aim of this doctoral dissertation was to develop and validate a simplified method for numerical modeling of thermochemical processes occurring in large-scale sorption heat storage systems. The proposed approach uses a modeling analogy of a porous heat storage bed, similar to that used for phase change materials. Consequently, instead of analyzing individual grains within the porous medium, it is modeled as a single, uniform element. This allows for bypassing the modeling of the chemical reaction, and the heat of adsorption is determined using the Interpolated Effective Heat Capacity method. A key assumption of this method is to adjust the material's heat capacity (Cp) as a function of temperature (T) to reproduce data obtained from Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements. The proposed method allows to simulate the temperature and pressure distribution within the analyzed heat storage volume. In the case of a sorption storage system, also considering mass transfer, it is possible to determine the adsorbate concentration in the sorption material.

To verify the accuracy of the calculations performed using the developed method in a model describing the adsorption process in a small zeolite bed section, a comparison of the investigated parameters resulting from the simplified and detailed models was conducted. The analysis was performed for two different bed volumes. The accuracy of calculations for full-scale heat storage models—phase change and sorption—was also verified. The verification was based on results obtained from laboratory measurement conducted on phase change and sorption heat storage units.

The obtained results confirm the hypothesis that the analogy between the thermophysical properties of a sorption material and the thermophysical properties of a phase change material can be effectively used to model the heat capacity of the heat storage material. Moreover, calculations performed using the developed method allowed to obtain temperature distribution, heat transfer fluid flow rate, and adsorbate mass distribution consistent with results obtained using the detailed method. In contrast to the detailed method, the new method enables modeling of full-scale heat storage operation. The deviation of the temperature distribution in the heat storage, obtained from simulations using the developed method, compared to measurements in the laboratory heat storage, was less than 15%. The simplified method proposed in this work exhibits significant research and application potential.

# Spis treści

Spis najczęściej używanych oznaczeń	1 -
Rozdział 1 Wstęp	3 -
Rozdział 2 Stan wiedzy	4 -
2.1 Globalne zużycie energii	4 -
2.2 Metody magazynowania ciepła	7 -
2.3 Magazynowanie ciepła w materiałach zmiennofazowych	7 -
2.4 Magazynowanie ciepła w magazynach termochemicznych	12 -
2.5 Wykorzystanie zjawiska adsorpcji w magazynowaniu ciepła	15 -
2.6 Modelowanie matematyczne pracy zeolitowego magazynu ciepła	22 -
Rozdział 3 Cel, teza i zakres pracy	25 -
3.1 Cel pracy	25 -
3.2 Teza pracy	25 -
3.3 Zakres pracy:	25 -
Rozdział 4 Autorska uproszczona metoda modelowania magazynu ciepła wypełnionego materiałem zmiennofazowym lub sorpcyjnym	26 -
Rozdział 5 Badania laboratoryjne właściwości materiału magazynującego cie celem wyznaczenia interpolowanej pojemności cieplnej	epło 34 -
5.1 Metodyka badań	34 -
5.2. Wyniki badań i ich analiza	37 -
Rozdział 6 Badania numeryczne procesu magazynowania ciepła	43 -
6.1. Model zmiennofazowego magazynu ciepła	43 -
6.2. Model sorpcyjnego magazynu ciepła	45 -
Rozdział 7 Badania laboratoryjne procesu magazynowania ciepła	59 -
7.1 Stanowisko laboratoryjne ze zmiennofazowym magazynem ciepła	59 -
7.2 Stanowisko laboratoryjne z sorpcyjnym magazynem ciepła	61 -
Rozdział 8 Wyniki badań i ich analiza	65 -
8.1 Zmiennofazowy magazyn ciepła	65 -
8.2. Sorpcyjny magazyn ciepła	67 -
Rozdział 9 Podsumowanie i wnioski	79 -

# Spis najczęściej używanych oznaczeń

A- powierzchnia, m<sup>2</sup>  $C_p$ - ciepło właściwe substancji przy stałym ciśnieniu, J/(mol·K) **u**- prędkość przepływu, m/s p - ciśnienie, Pa *Q*- strumień ciepła, W q- powierzchniowa gęstość strumienia ciepła, W/m<sup>2</sup>  $q_V$ - objętościowa gęstość strumienia ciepła, W/m<sup>3</sup> T-temperatura, K t- czas, s V-objętość, m<sup>3</sup> ε- porowatość złoża zeolitu  $\theta$ - masowy udział fazy w badanej objętości λ-współczynnik przewodzenia ciepła, W/mK  $\rho$ - gęstość, kg/m<sup>3</sup> Spis indeksów dolnych i górnych a – adsorbent *A*- czynnik powierzchniowy V- czynnik objętościowy f-płyn HTF-czynnik roboczy in – wlot l- faza ciekła, s – faza stała m- materiał magazynujący out-wylot PCM - materiał zmiennofazowy z- ziarno Z – zeolit (we wzorach 4.6 i 4.7)

# Rozdział 1 Wstęp

"Ziemi nie dziedziczymy po naszych rodzicach, lecz pożyczamy ją od naszych dzieci."

Antoine de Saint-Exupéry

Coraz częściej mówi się, że działania człowieka dziś mogą mieć negatywne konsekwencje dla kolejnych pokoleń. W obliczu wyzwań związanych z ograniczonymi zasobami naturalnymi oraz zmianami klimatycznymi, zagadnienia związane z wytwarzaniem, dystrybucją i wykorzystaniem energii stają się coraz bardziej istotne.

Obecnie światowa energetyka stanowi system oparty głównie na spalaniu paliw kopalnych, takich jak węgiel, gaz ziemny i ropa naftowa. Pomimo znacznego wzrostu udziału energii ze źródeł odnawialnych, wciąż dominują one w strukturze światowego zapotrzebowania energetycznego. Jednocześnie istnieje coraz większa świadomość konieczności redukcji emisji gazów cieplarnianych oraz poszukiwania alternatywnych, bardziej zrównoważonych źródeł energii.

Polska również stoi przed wyzwaniami związanymi z modernizacją infrastruktury energetycznej oraz dostosowaniem do europejskich wymogów ochrony środowiska. Energetyka w Polsce ma zatem istotną misję związaną z zapewnieniem stabilności i niezależności energetycznej, jak i osiągnięciem celów związanych z redukcją emisji gazów cieplarnianych.

Aby sprostać wyzwaniom współczesności, niezbędne jest kompleksowe podejście, które integruje najnowsze osiągnięcia nauki i technologii z praktycznymi działaniami na rzecz zrównoważonego rozwoju energetycznego. Tylko w ten sposób możliwe jest zapewnienie przyszłym pokoleniom dostępu do czystej, bezpiecznej i niezawodnej energii. Jednym z kluczowych elementów nowoczesnych systemów energetycznych, spełniających wspomniane kryteria, są magazyny energii w różnych formach. W procesie projektowania oraz analizy pracy magazynów energii coraz częściej wykorzystuje się narzędzia cyfrowe, takie jak symulacje numeryczne, czy modele dynamiczne. Wymienione narzędzia umożliwiają szybsze i bardziej efektywne projektowanie bardziej wydajnych urządzeń oraz odwzorowanie i analizowanie ich pracy w warunkach rzeczywistych.

W niniejszej pracy skoncentrowano się szczególnie na modelowaniu pracy magazynu ciepła, prezentując główne kierunki badawcze oraz propozycje działań mających na celu umożliwienie wykorzystania termochemicznych magazynów ciepła na skalę globalną i lokalną.

#### Rozdział 2 Stan wiedzy

W obliczu zmian klimatycznych, ograniczeń zasobów naturalnych oraz dynamicznego rozwoju technologicznego, konieczne jest poszukiwanie nowych rozwiązań w dziedzinie energetyki. Rozwój nauki jest kluczowy zarówno dla efektywniejszego wykorzystania istniejących źródeł energii, jak i dla poszukiwania nowych, bardziej zrównoważonych alternatyw.

2.1 Globalne zużycie energii

Pomimo postępów w sektorze energetycznym, nadal wyzwaniem jest dekarbonizacja procesów związanych z ogrzewaniem i chłodzeniem [1–3]. Jest to ważne, ponieważ wytworzenie ciepła wykorzystywanego do celów mieszkalnych, przemysłowych i handlowych odpowiada za niemal trzecią część emisji CO<sub>2</sub> w UE [4]. Jednocześnie, chłodnictwo stanowi najszybciej rosnący obszar zużycia energii w budynkach, a zapotrzebowanie na energię do chłodzenia przestrzeni w Europie ma się potroić do 2050 roku, głównie z powodu zmian klimatycznych i efektu "wyspy ciepła" w centrach miejskich [4]. Na rysunku 2.1 przedstawiono źródła ciepła wykorzystywane w Europie w latach 2000 – 2022.



Rysunek 2. 1 Źródła ciepła wykorzystywane w Europie w latach 2000 – 2022.

Na rysunku 2.1 linią w kolorze niebieskim oznaczono ilość ciepła pozyskiwaną ze spalania gazu. Jest to niezmiennie od lat dominujący surowiec energetyczny. Do roku 2015 drugim pod względem wielkości zużycia surowcem były stałe paliwa stałe oznaczone na wykresie kolorem turkusowym. W roku 2015 nastąpiła zmiana i wykorzystanie odnawialnych źródeł energii wyprzedziło wykorzystanie stałych

paliw kopalnych. Co więcej prognozy przewidują, że niedługo OZE wyprzedzą również wykorzystanie gazu.

Około 38% światowego zużycia energii przypada na sektor przemysłowy [5]. W 2022 r. światowe zapotrzebowanie na energię elektryczną odnotowało 4% wzrost w porównaniu do poprzedniego roku, a prawie 50% tego wzrostu zostało pokryte zużyciem paliw kopalnych. Wyłącznie Chiny zużywają około połowy światowego wydobycia węgla na świecie [6]. Są to ogromne ilości paliwa, których wykorzystanie przyczynia się do emisji gazów cieplarnianych.

Tak duży popyt na energię wymusza proporcjonalny wzrost podaży na nią. Ponieważ, ogrzewanie i chłodzenie odpowiadają za około połowę globalnego końcowego zużycia energii (wyprzedzając elektryczność (20%) i transport (30%)), tak ważne jest wprowadzenie zmian, które przyczynią się do dekarbonizacji wytwarzania ciepła [7]. Najwięcej proponowanych rozwiązań w dziedzinie dekarbonizacji ogrzewania i chłodzenia dotyczy źródeł energii elektrycznej [8–10]. Niemniej jednak autorzy podają, że elektryfikacja systemu ciepłowniczego spowodowałaby znaczne przeciążenia sieci elektroenergetycznych [10,11]. Przykładowo, zastosowanie ogrzewania elektrycznego w Wielkiej Brytanii, prawdopodobnie podwoiłoby szczytowy poziom zapotrzebowania na energię elektryczną w tym kraju, wymagając dodatkowych 50 GW mocy zainstalowanej [11,12]. Poleganie na takich rozwiązaniach mogłoby doprowadzić do zwiększenia liczby osób dotkniętych ubóstwem energetycznym zwłaszcza, że przewiduje się dalszy wzrost cen energii elektrycznej w nadchodzących latach związku procesem dekarbonizacji W Ζ sektora elektroenergetycznego[13,14]. W związku z tym, koncepcja obejmująca sprzężenie przepływów energii pomiędzy sektorami takimi jak przemysł, gospodarstwa domowe oraz transport oraz magazynowanie energii wydają się warta uwagi [15]. Takie podejście opiera się na wykorzystaniu możliwych synergii między sieciami cieplnymi a elektroenergetycznymi, czyli kogeneracji. Ma to na celu obniżenie kapitałowych wydatków na OZE oraz opłat dla konsumentów, zapewnienie stabilności sieci oraz osiągnięcie założonych celów związanych z dekarbonizacją [16].

W chwili obecnej, w Europie ropa i produkty ropopochodne dominują w wytwarzaniu ciepła i chłodu. Jednak już w 2018 roku wytwarzanie energii z OZE było większe niż z paliw kopalnych [15]. Według prognoz, ogólna moc wytwórcza systemów OZE na świecie będzie wzrastać średnio o 3,6 punktu procentowego rocznie począwszy od 2018 aż do 2050 roku. Dlatego też trwają prace nad zmianą dominującej roli paliw kopalnych na korzyść źródeł odnawialnych [16]. W 2017 roku w celu zwiększenia udziału OZE w sektorze energetycznym, na całym świecie przeznaczono około 300 mld USD, a w 2023 kwota ta wzrosła do 490 mld USD [17]. Światowa moc odnawialnych źródeł energii na koniec 2012 r. wynosiła 480 GW, a w 2021 r. osiągnęła

już 1945 GW. W szczególności moc instalacji fotowoltaicznych osiągnęła 942 GW, co oznacza wzrost o 842% w okresie 10 lat [6].

Również Chiny w ostatnich dziesięcioleciach skupiały się na rozwoju energii odnawialnej. Do 2020 r. moc chińskiej energetyki wiatrowej i fotowoltaiki przekroczyła 250 GW [18] i oczekuje się, że do 2025 r. osiągnie około 1200 GW [17,19,20].

W kontekście energetyki odnawialnej wciąż kluczowe znaczenie ma zagadnienie prognozowania wytwarzania energii, dla zapewnienia stabilności dostaw i efektywnego zarządzania systemami fotowoltaicznymi. Mimo postępu w dziedzinie prognoz, brakuje nadal dostępnych historycznych danych dotyczących natężenia promieniowania słonecznego, które byłyby kluczowe do dokładnej analizy wytwarzania energii odnawialnej. Ta niepewność stanowi istotne wyzwanie w procesie planowania i zarządzania systemami opartymi na OZE.

Chociaż nie wszystkie kraje dysponują zasobami paliw kopalnych, prawie wszystkie mają potencjał w zakresie energii odnawialnej [21]. Jest to jedna z jej kluczowych zalet systemów OZE.

Warto też wspomnieć o tym jak niekorzystny wpływ na bezpośrednich użytkowników ma korzystanie z paliw kopalnych. Spośród 2,6 miliarda ludzi, którzy wciąż korzystają z paliw stałych do ogrzewania i gotowania, większość koncentruje się w gospodarkach rozwijających się, takich jak Afryka Subsaharyjska, Azja i Ameryka Łacińska [22–24]. Brak możliwości wykorzystania odnawialnej energii idzie w parze z niższymi wskaźnikami edukacji, zahamowaniem rozwoju gospodarczego oraz złymi wynikami zdrowotnymi, co szczególnie dotyka kobiety i dzieci pochodzące z niższych warstw społeczno-ekonomicznych [24]. Szacuje się, że roczna przedwczesna śmiertelność z powodu zanieczyszczenia powietrza w gospodarstwach domowych (HAP) spowodowanego używaniem paliw stałych do codziennego gotowania posiłków wynosi około 3 miliony osób [25,26]. Długotrwałe narażenie na środowisko toksycznych źródeł energii oznacza, że HAP stanowi największy czynnik ryzyka środowiskowego w umieralności kobiet [27] oraz zwiększa ryzyko poronień [28,29]. Podobnie dzieci poniżej pięciu lat są szczególnie narażone na rozwój ostrego zakażenia układu oddechowego w wyniku narażenia na HAP [30], co przekłada się na około 500 000 przedwczesnych zgonów rocznie [31,32].

Kolejnym wartym rozważenia, alternatywnym źródłem energii, jest ciepło odpadowe. Stanowi ono ponad 50% energii zużywanej na świecie [33]. Przykładem jest Londyn, w którym całkowite straty ciepła oszacowano około 10% większe niż całkowite zapotrzebowanie miasta na ciepło [34]. Szacuje się, że całkowity potencjał ciepła odpadowego w UE wynosi około 300 TWh/rok. Jedna trzecia tego ciepła odpowiada poziomowi temperatury poniżej 200°C – niskotemperaturowe ciepło odpadowe, kolejne 25% w przedziale 200–500°C - średniotemperaturowe, a pozostałe powyżej 500°C to wysokotemperaturowe (głównie w przedziale 500–1000°C) [35]. Odzysk i wykorzystanie ciepła odpadowego zwiększają wydajność systemu, co prowadzi do niższego zużycia paliwa i niższej emisji CO<sub>2</sub> [33].

2.2 Metody magazynowania ciepła

Jedną z kluczowych technologii zwiększających możliwości wykorzystania energii odnawialnej i ciepła odpadowego jest magazynowanie ciepła (TES). Szacuje się, że w Europie w budynkach i sektorze przemysłowym dzięki szerszemu wykorzystaniu magazynowania ciepła i chłodu można zaoszczędzić około 1,4 mln GWh ciepła i uniknąć 400 mln ton emisji CO<sub>2</sub> rocznie [36]. Uważa się, że technologia magazynowania ciepła ma największy potencjał, do zrównoważenia popytu i podaży na ciepło eliminując wahania generowane przez zmienny charakter odnawialnych źródeł ciepła. Dzięki temu możliwe jest osiągnięcie większej elastyczności, wysokiej wydajności i niezawodności systemów ciepłowniczych [37].

W oparciu o technologię współdzielenia magazynów energii elektrycznej w 2017 roku Kang i in. zaproponowali koncepcję Cloud Energy Storage (CES) [38]. CES to technologia współdzielonego systemu magazynowania energii, która umożliwia użytkownikom korzystanie ze współdzielonych zasobów magazynowania energii. Zasoby te składają się ze scentralizowanych oraz rozproszonych obiektów magazynowania energii i umożliwiają użytkownikom korzystanie z nich w dowolnym czasie i miejscu, na żądanie. Autorzy zakładają, że wykorzystanie CES umożliwi obniżenie kosztów wytwarzania energii [38].

W większej liczbie prowincji Chin promowano także nową politykę zalecającą wyposażanie nowo budowanych elektrowni wiatrowych lub fotowoltaicznych w magazyny energii na poziomie 15–20% ich zainstalowanej mocy [39]. Obecnie wiele przedsiębiorstw świadczących usługi energetyczne przeprowadziło praktyczne badania mające na celu opłacalność wykorzystania CES. Firma SMUD z Kalifornii w USA zaproponowała projekt Energy Storage Shares, który jest pierwszym projektem współdzielenia magazynowania energii w Stanach Zjednoczonych. Inny projekt SHAR-Q będący w Unii Europejskiej zapewnia platformę CES do agregacji rozproszonego magazynowania energii. Pozwala ona zmniejszyć wymaganą pojemność magazynu energii poprzez optymalne wykorzystanie magazynowanej energii [40].

2.3 Magazynowanie ciepła w materiałach zmiennofazowych

Elektrochemiczne magazyny mają tę zaletę, że charakteryzują się wysokim stopniem wykorzystania przez cały rok ze względu na stałą obecność obciążeń elektrycznych w budynkach. Jednakże technologie magazynowania ciepła (zbiorniki na wodę, materiały zmiennofazowe (PCM – phase change material) i materiały termochemiczne

(TCM – termochemical material)) są w wielu sytuacjach bardziej opłacalne ze względu na niższy koszt inwestycyjny i dłuższą trwałość niż magazyny elektrochemiczne [41– 44]. Materiałem powszechnie wykorzystywanym do magazynowania ciepła jest woda. Wynika to z jej dostępności, niskiej ceny, ale i przede wszystkim bezpieczeństwa. Jednakże, wykorzystanie wody, jako czynnika magazynującego ciepło znacząco ogranicza zakres temperatury pracy magazynu, zwykle oscylujący między 20°C a 90°C. Podwyższenie temperatury do wartości powyżej 100°C wymaga zastosowania zbiorników o podwyższonym ciśnieniu, co podnosi koszty i zmniejsza niezawodność pracy urządzenia. Choć zakres temperatury do 90°C jest wystarczający w przypadku gospodarstw domowych, stanowi on ograniczenie do zastosowań przemysłowych. Ponadto, w takim przypadku magazynowanie ciepła jest krótkotrwałe, a zbiorniki magazynujące wymagają skutecznych izolacji termicznych, aby zapewnić optymalny czas magazynowania ciepła. Z uwagi na względnie niską objętościową gęstość magazynowania ciepła w wodzie, magazyny wodne muszą mieć znaczne rozmiary do zastosowania w skali przemysłowej. Ze względu na objętość zbiorników mogą one być umieszczane pod ziemią. Jednakże takie ich umiejscowienie wiąże się z dużymi kosztami związanymi z koniecznością wykonania specjalnych odwiertów. W celu ich zmniejszenia wykorzystuje się naturalne kawerny skalne lub nieużywane szyby kopalniane jako zbiorniki. Przykładem takich rozwiązań, są kawernowe magazyny ciepła znajdujące się na terenie Szwecji [45].

Zwiększenie jednostkowej pojemności cieplnej magazynu możliwe jest poprzez wykorzystanie przemiany fazowej materiału magazynującego. Pojawia się wówczas oprócz ciepła jawnego także ciepło przemiany fazowej. Materiały te noszą nazwę zmiennofazowych (PCM) i są obecnie przedmiotem intensywnych badań oraz rozwiązań aplikacyjnych [46].

PCM charakteryzuje się lepszymi parametrami takimi jak: wysokie ciepło przemiany fazowej, mała rozszerzalność cieplna, szeroki zakres temperatur roboczych, duża gęstość magazynowania energii (na m<sup>3</sup>), nietoksyczność i dostępność [47–49].

Podstawowy podział bazuje na składzie chemicznym materiału [50–53]. Stąd podzielić je można tak jak to pokazano na rysunku 2.6.



Rysunek 2. 2 Podział materiałów zmiennofazowych.

Każda z grup materiałów cechuje się określonymi cechami oraz parametrami, dlatego dobór rodzaju materiału jest jednym ze sposobów poprawy wydajności pracy magazynu ciepła, gdzie wydajność rozumiana jest jako stosunek strumienia ciepła przekazanego podczas rozładowywania do strumienia ciepła dostarczonego do magazynu podczas procesu ładowania.

Ponieważ materiały zmiennofazowe cechują się małą przewodnością cieplną, w literaturze dostępnych jest wiele badań, w których podjęto próby poprawy wymiany ciepła między materiałem magazynującym ciepło a czynnikiem roboczym [47,54,55]. W [56] analizowano wpływ grubości warstwy PCM na wydajność systemu, w którym zintegrowano panel fotowoltaiczny (PV) z chłodzącym materiałem termoelektrycznym (TE) oraz zmiennofazowym (PCM) Wykazano, że grubość materiału PCM ma znaczny wpływ na wydajność systemu, ponieważ zbyt mała, jak i zbyt duża przyczynia się do spadku wydajności całego układu. Cienka warstwa w oczywisty sposób szybciej odbiera ciepło z panelu, lecz nie jest w stanie zmagazynować go tyle co gruba warstwa. Jak wskazują sami autorzy, nie ma w tym układzie jednego uniwersalnego rozwiązania, a badania w tym zakresie wymagają kontynuacji. Nie jest więc to jednoznaczna droga, do poprawy wydajności wymiany ciepła między czynnikiem roboczym lub panelem PV a materiałem zmiennofazowym. W innych badaniach [57] badano wpływ struktury żeber radiatora oraz układu elementów TE na wymianę ciepła między panelem PV a różnymi materiałami PCM. Wykazano, że żebra wpływają pozytywnie na wymianę ciepła między panelem a materiałem, poprzez zwiększenie powierzchni wymiany ciepła. Laboratoryjnie też badano wpływ przegród oraz rodzaj czynnika roboczego na proces wymiany ciepła.

Analizowano też [58] wpływ enkapsulacji PCM na wymianę ciepła w magazynie. Zauważono jednak, że niekorzystnym skutkiem enkapsulacji jest jednak zmniejszenie gęstości magazynowania energii.

Cechą wspólną wyżej wymienionych modyfikacji jest zwiększenie powierzchni wymiany ciepła np. zastosowanie enkapsulacji czy ożebrowania [59]. Metod modyfikacji jest wiele, jednakże analiza eksperymentalna jest długotrwała i kosztowna. Narzędziem wspomagającym badania nad zwiększaniem efektywności zmiennofazowych magazynów ciepła jest modelowanie numeryczne. Aby je wykorzystać należy określić zarówno parametry geometrii modelu jak i procesy zachodzące wewnątrz magazynu ciepła. Kluczowym aspektem będzie tu dokładne odwzorowanie procesu wymiany ciepła, a szczególnie w obszarze przemiany fazowej [60].

Podczas procesu przemiany fazowej pod uwagę należy wziąć nie tylko przewodzenie, ale i konwekcję oraz promieniowanie. Te trzy aspekty stanowią podstawę do modelowania zmiennofazowych magazynów ciepła. Proces modelowania przemiany fazowej opiera się na zależnym od temperatury (a tym samym stanie skupienia) cieple właściwym materiału zmiennofazowego oraz cieple samej przemiany [61,62]. Do tego celu wykorzystuje się oprogramowania takie jak: TRNSYS [63] czy środowisko Python [62], jednakże najczęściej pojawiającymi się w literaturze są Ansys Fluent i Comsol Multiphysics.

W badaniach [64] analizowano model CFD kaskadowo upakowanego złoża materiałów zmiennofazowych. W tym celu wykorzystano funkcję zmiany fazy bazowo dostępną w oprogramowaniu Comsol Multiphysics. Zakłada ona obliczenia ciepła właściwego zgodnie z równaniem (2.1).

$$C_p = \frac{1}{\rho} \left( \theta \rho_l C_{p,l} + (1 - \theta) \rho_s C_{p,s} \right)$$
(2.1)

Przy czym masowy udział frakcji płynnej ( $\theta$ ) definiowany był w sposób przedstawiony za pomocą równania (2.2) i (2.3).

Λ

$$\theta = 1 - \alpha$$

$$\alpha = \begin{cases} 0 & dla \ T \leq \left(T_m - \frac{\Delta T_m}{2}\right) \\ \frac{1}{2} \frac{(1 - \theta)\rho_s - \theta\rho_l}{\theta\rho_l + (1 - \theta)\rho_s} & dla \ \left(T_m - \frac{\Delta T_m}{2}\right) > T > \left(T_m + \frac{\Delta T_m}{2}\right) \\ 1 & dla \ T \geq \left(T_m + \frac{\Delta T_m}{2}\right) \end{cases}$$

$$(2.2)$$

W równaniach (2.2) i (2.3) widać, że udział frakcji ciekłej jest definiowany w zależności od temperatury. Przed osiągnięciem temperatury rozpoczęcia przemiany fazowej  $\left(T_m - \frac{\Delta T_m}{2}\right)$  przyjęto, że brak jest frakcji płynnej. W temperaturze powyżej temperatury zakończenia przemiany fazowej  $\left(T_m + \frac{\Delta T_m}{2}\right)$  przyjmuje się że występuje tylko frakcja płynna a brak jest fazy stałej. W temperaturze pomiędzy, czyli w zakresie temperatur przemiany fazowej udział zależny jest od gęstości materiału w fazie stałej i ciekłej. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono, że maksymalna różnica między wartościami zmierzonej temperatury w warunkach laboratoryjnych a symulowanej wynosi około 3,5%. Różnice te wynikały z różnic współczynnika przenikania ciepła pomiędzy rzeczywistym układem a modelem numerycznym (w którym przyjęto jego stałe wartości dla materiału w fazie ciekłej lub stałej).

W innych badaniach [65] autorzy wskazują na zastosowanie oprogramowania Comsol Multiphysics, w którym można wykorzystać metodę entalpii-porowatości celem odwzorowania przebiegu przemiany fazowej. Udział frakcji ciekłej wyznaczono tu, za pomocą równania (2.4).

$$\theta = \begin{cases} 0 & T \le T_s \\ \frac{T - T_s}{T_l - T_s} & T_s < T < T_l \\ 1 & T \ge T_l \end{cases}$$
(2.4)

gdzie:

*T<sub>s</sub>*-dolna granica zakresu temperatur przemiany fazowej, K

*T*<sub>*l*</sub>- górna granica zakresu temperatur przemiany fazowej, K

Widoczne jest tu, że podobnie jak w równaniu (2.2) i (2.3) założono, że poniżej temperatury rozpoczęcia przemiany fazowej brak jest frakcji ciekłej, a powyżej temperatury końca przemiany fazowej występuje jedynie faza stała. Różnica zasadnicza jest tu w momencie wyznaczania frakcji ciekłej w obrębie temperatur w których zachodzi przemiana fazowa. O ile w poprzednim przypadku udział frakcji ciekłej był zależny od zmieniającego się udziału gęstości, o tyle tu zależny jest od aktualnej temperatury. Powyższy model zweryfikowano wykorzystując dane eksperymentalne z literatury [66–68]. Wskazano, że istotnym czynnikiem, który musi zostać uwzględniony w numerycznych modelach topnienia materiałów zmiennofazowych, jest wymiana ciepła poprzez konwekcję naturalną.

W innych badaniach [69] analizowano wykorzystanie materiału zmiennofazowego do chłodzenia (i jednocześnie magazynowania odebranego ciepła) systemu TEG (thermoelectric generator). Do zamodelowania procesu przemiany fazowej autorzy wykorzystali metodę jawnej pojemności cieplnej, w której pominięto konwekcyjny transport ciepła. Pojemność cieplną zdefiniowano za pomocą równania (2.5)

$$C_{p} = \begin{cases} C_{p,s} & dla \ T \leq \left(T_{m} - \frac{\Delta T_{m}}{2}\right) \\ \frac{1}{\rho} \left(\theta \rho_{l} C_{p,l} + (1 - \theta) \rho_{s} C_{p,s} + \frac{\rho_{s} \rho_{l}}{\rho} \frac{\partial \alpha}{\partial T} L\right) & dla \ \left(T_{m} - \frac{\Delta T_{m}}{2}\right) > T > \left(T_{m} + \frac{\Delta T_{m}}{2}\right) \\ C_{p,l} & dla \ T \geq \left(T_{m} + \frac{\Delta T_{m}}{2}\right) \end{cases}$$
(2.5)

W równaniu tym, w odróżnieniu do poprzednich to nie sam udział frakcji ciekłej uzależniono od zakresu temperatur, ale ciepło właściwe materiału. Analogicznie jak

w poprzednich przypadkach ciepło właściwe rozdzielono w zależności od temperatury na ciepło właściwe ciała stałego (temperatura poniżej początku przemiany fazowej), ciepło właściwe materiału w fazie ciekłej (w temperaturze powyżej temperatury przemiany fazowej) oraz specjalne wyznaczanie ciepła właściwego w zakresie temperatur przemiany fazowej. W tym wypadku jest ona zależna m.in. od gęstości ale i od temperatury oraz ciepła samej przemiany fazowej). Walidacja modelu wykazała, że różnica temperatury między wynikami z modelu numerycznego a eksperymentalnymi wynosi około 7%. Różnica ta wynika m.in. z pominięcia efektu radiacyjnej wymiany ciepła.

W literaturze znaleźć można wiele innych metod modelowania przemiany fazowej [55,70–75]. Jednakże, każda z tych metod wykazuje brak obecności bloku izotermicznego, który wskazywałby na wystąpienie przemiany fazowej. Ponieważ występowanie stałej temperatury w zakresie przemiany fazowej jest znaczące, przyjąć można, że mogło się to przyczynić do znacznych rozbieżności wyników między badaniami laboratoryjnymi, a numerycznymi.

2.4 Magazynowanie ciepła w magazynach termochemicznych

Termochemiczne magazynowanie ciepła oparte na odwracalnych reakcjach chemicznych lub procesach fizycznych, zapewnia wyższą gęstość magazynowania niż magazynowanie ciepła jawnego lub ciepła przemiany fazowej [76,77].

Przykładem mogą być termochemiczne magazyny ciepła: TCHS (termochemical storage) wykorzystujące reakcje chemiczne i termiczne, baterie sorpcyjne (STB - sorption thermal battery) wykorzystujące zjawisko sorpcji. Działanie magazynu typu STB polega na odwracalnym procesie sorpcji-desorpcji. W procesie desorpcji nasycony sorbent pobiera ciepło i uwalnia cząsteczki adsorbatu, dzięki czemu ciepło jest magazynowane w postaci potencjału chemicznego. Podczas procesu sorpcji nienasycony sorbent wiąże cząsteczki adsorbatu i oddaje ciepło [78]. W zależności od wykorzystanego sorbentu temperatura regeneracji może być zarówno niska (np. przy wykorzystaniu zeolitu) oraz wysoka (np. przy wykorzystaniu CaO), stąd możliwości wykorzystania magazynów typu STB są szerokie.

W aspekcie par adsorbent - adsorbat woda jest obiecującym sorbatem [78], który umożliwia bezpieczne, czyste i tanie magazynowanie ciepła. Co ważniejsze, ciepło przemiany fazowej wody jest również względnie wysokie, szczególnie w porównaniu do innych popularnych sorbatów, takich jak amoniak, metanol, etanol itp. [79]. Sorbenty adsorbujące wodę można podzielić zgodnie z poniższym schematem (rys. 2.7).



Rysunek 2. 3 Podział adsorbentów ze względu na rodzaj sorpcji [80–87].

Grupą materiałów wykorzystujących wyżej opisane procesy są tzw. materiały sorpcyjne. Ich największą zaletą jest około 5-10 razy wyższa gęstość magazynowania energii w porównaniu z materiałami zmiennofazowymi [88]. Zaletą tego procesu jest to, że czas magazynowania ciepła w wiązaniach adsorbent-woda jest teoretycznie nieograniczony [88–90]. Nienasycony adsorbent przechowywany hermetycznie, bez dostępu adsorbatu, zachowuje swoje właściwości przez długi czas.

Proces sorpcji (zarówno absorpcji, jak i adsorpcji) jest znany od wielu lat, a materiały sorpcyjne są obecnie głównie stosowane w procesach separacji [91–93]. Mimo to, badacze prezentują szereg rozwiązań wykorzystujących potencjał magazynowania ciepła w materiałach sorpcyjnych.

W pracy [94] przedstawiono wyniki badań magazynowania ciepła polegające na wykorzystaniu procesu sorpcji wilgoci z powietrza. Materiałem magazynującym ciepło był zeolit 13X. W prezentowanym przez autorów rozwiązaniu umożliwiono swobodny dostęp wilgoci z powietrza do materiału. Z przeprowadzonej analizy wynika, że zastosowane rozwiązanie było niedoskonałe pod względem sterowania parametrami pracy magazynu ciepła ze względu na zmienne warunki otoczenia.

W publikacji [95] przedstawiono wyniki badań, których celem był wzrost strumienia ciepła przekazywanego poprzez warstwę porowatą lub rozproszony materiał porowaty. Zbadano dwa rozwiązania wpływające na wzrost strumienia ciepła przekazywanego do materiału magazynującego:

• bezpośredni: nośnik ciepła był w bezpośrednim kontakcie z materiałem magazynującym,

• pośredni: nośnik ciepła był zamknięty w ożebrowanej rurze, przez którą ciepło było przekazywane do jednostki magazynującej.

W pierwszym przypadku wyzwanie stanowiła przepuszczalność warstwy porowatej. Dlatego magazyny ciepła wykorzystujące pośredni transfer ciepła są częściej stosowane. Rozwiązanie to (z użyciem rur wewnątrz konstrukcji) umożliwia wprowadzenie ożebrowania do warstwy porowatej, co znacznie poprawia transport ciepła przez zwiększenie powierzchni wymiany ciepła [95]. Modyfikacja zarówno wielkości, jak i kształtu żeber [96], a także zmiana procesu dostarczania wody do warstwy porowatej może poprawić proces przekazywania ciepła oraz efektywność reakcji [97–99].

Autorzy [94,95] zwracają uwagę, że wyzwanie stanowi osiągnięcie zgodności wyników symulacji numerycznych z wynikami badań laboratoryjnych. Wskazują, że przyczyną niezgodności mogą być przybliżenia dokonane podczas oszacowania wartości współczynników porowatości, przewodności cieplnej i założenia warunków brzegowych symulacji.

Dobrą dokładnością charakteryzuje się model numeryczny przestawiony w pracy [100], w której nośnikiem ciepła była woda. Jednak również tutaj należy zwrócić szczególną uwagę na szereg czynników, które miały kluczowy wpływ na niezgodność symulacji z rzeczywistymi pomiarami. Były to uszkodzenia lub degradacja wykorzystanych materiałów (które są trudne do przewidzenia w rzeczywistych warunkach), niepewności modelowania wynikające z przyjętych uproszczeń oraz niepewności pomiarowe badań laboratoryjnych.

Liczne badania [101,102] pokazują, że istnieje wiele parametrów mających duży wpływ na pracę sorpcyjnego magazynu ciepła i niemożliwe jest wybranie jednego kluczowego z pominięciem pozostałych.

Z przeglądu literatury wynika, że każde z dostępnych aktualnie rozwiązań charakteryzuje się niskim wskaźnikiem gotowości technologicznej (TRL) i wymaga prowadzenia dalszych badań. Ponadto, liczne modele stosowane w celu weryfikacji, choć wykazują pewien poziom dokładności, nie są wystarczające w odwzorowaniu zarówno procesów sorpcyjnych, jak i wymiany ciepła.

W celu jak najdokładniejszego odwzorowania w symulacji rzeczywistych zjawisk zachodzących w sorpcyjnym magazynie ciepła, należy wcześniej przeprowadzić szczegółowe badania właściwości materiału magazynującego ciepło. Szczególnie ważne jest tu oszacowanie gęstości magazynowanej energii, która to wynika bezpośrednio z właściwości termofizycznych materiału, w szczególności ciepła adsorpcji i desorpcji [103]. Do pomiaru tych parametrów wykorzystuje się metodę DSC–TGA [104,105]. Umożliwia ona jednoczesny pomiar ciepła procesu desorpcji oraz ubytku masy adsorbatu. Ponadto, możliwe jest określenie temperatury, w której następuje całkowita desorpcja. Tego typu pomiary mogą stanowić podstawę

wstępnego określenia parametrów pracy sorpcyjnego magazynu ciepła. Zastosowanie metody DSC umożliwia oszacowanie realnej ilości zmagazynowanego ciepła w badanym materiale w określonym zakresie temperatur [106].

2.5 Wykorzystanie zjawiska adsorpcji w magazynowaniu ciepła

Adsorpcja jest zjawiskiem powierzchniowym zachodzącym na granicy faz płyn-ciało stałe w wyniku oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbatu a strukturą molekularną adsorbentu. Ze względu na wzajemne oddziaływanie adsorbatu i adsorbentu, adsorpcję można podzielić [107] zgodnie ze schematem na rysunku 2.8.



Rysunek 2. 4 Różnice między fizysorpcją a chemisorpcją.

Ponieważ fizysorpcja jest procesem odwracalnym może być ona zdecydowanie częściej wykorzystywana w warunkach przemysłowych w procesach magazynowania ciepła.

Jednymi z materiałów, które wykorzystują proces fizysorpcji do magazynowania ciepła są zeolity. W sorpcji i desorpcji w sitach molekularnych biorą udział trzy powiązane procesy przedstawione na rysunku 2.5 [107,108]:



Rysunek 2. 5 Schemat procesów zachodzących podczas sorpcji i desorpcji.

Jednym z procesów jest transport ciepła. Czynnikiem transportującym ciepło w tym przypadku jest adsorbat, ponieważ zwykle posiada on zdecydowanie większy współczynnik przewodzenia ciepła niż sorbent. Ważne jest to, że zarówno proces łączenia jak i rozdzielania sorbentu z adsorbatem wiąże się z wydzielaniem lub pochłanianiem energii z otoczenia.

Kolejnym procesem jest dyfuzja w zeolicie. W ramach tego procesu rozpatruje się zarówno transport ciepła jak i masy (o ile jest taka możliwość).

Ostatnim (lub pierwszym) etapem jest transport masy w porach zeolitów. Dlatego też kluczową kwestią w dynamice tego procesu jest kształt i rozmiar porów względem rozmiaru cząsteczek adsorbatu oraz to czy pory te są zamknięte czy otwarte. Przykładowe kształty porów przedstawiono na rysunku 2.10.



Rysunek 2. 6 Przykładowy podział porów występujących w materiałach porowatych: I) zamknięte, II) przelotowe a) proste, b) ślimakokształtne, c) pętlowokształtne, III) nieprzelotowe a) proste i butelkowe, b) ślimakokształtne, c) pętlowokształtne [109,110].

Rodzaj i kształt porów w danym materiale można określić na podstawie badań laboratoryjnych. Do tego celu służą metody takie jak: porozymetria rtęciowa czy metoda pęcherzykowa.

Na podstawie powyższych badań określa się porowatość materiału. W zależności od rodzajów porów występujących w materiale rozróżniamy trzy rodzaje porowatości zgodnie z rysunkiem 2.12.



Rysunek 2. 7 Podział porowatości [111,112].

Określenie rodzaju porowatości oraz kształtu i rodzaju porów występujących w zeolicie jest o tyle kluczowe, że aby możliwa była adsorpcja wody, to niezbędne jest zwiększenie powierzchni porów otwartych, których najmniejszy przekrój umożliwi transport cząsteczki wody. Oznacza to, że kluczowym jest rozwijanie porowatości otwartej a nie całkowitej. Naukowcy skupiają się więc na opracowywaniu materiałów, których rozkład i kształt porów będzie ściśle określony. Jedną z metod umożliwiających modyfikację struktury przestrzennej materiału jest modyfikacja jego składu.

Istnieje ponad 50 naturalnych zeolitów i około 150 rodzajów zeolitów syntetycznych, których nazwy zawierają jedną literę lub grupę liter [107], np. 4A, 13X i 4A. Zasadnicza różnica między nimi tkwi w zawartości konkretnych jonów, a co za tym idzie i w budowie struktury przestrzennej. Zeolity charakteryzujące się niewielkim udziałem krzemu w stosunku do glinu w strukturze krystalicznej (tak jak jest to w przypadku zeolitu 13X, 3A i 4A) i cechują się hydrofilowością. Przyczyną tego zjawiska jest ładunek każdej grupy [AlO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, który musi być kompensowany przez kation Na<sup>+</sup>, już nie należący do struktury krystalicznej, lecz znajdujący się

w mikroporach zeolitu. Skład elementarny przykładowych zeolitów przedstawiono w tabeli 2.1.

	Skład elementarny					
Zeolit	Al	Na	Si	K	Mg	Stosunek
	(mol, %)	(mol, %)	(mol, %)	(mol, %)	(mol, %)	molowy
						Si/Al
3A krystaliczny	32,5	14,9	37,0	11,6	2,8	1,1
4A krystaliczny	32,8	23,8	37,2	4,2	1,9	1,1
13X ziarno	30,9	23,1	43,1	0,0	2,9	1,4

Tabela 2. 1 Skład elementarny przykładowych zeolitów [113].

Natomiast budowę sieci krystalicznej zeolitów przedstawiono na rysunku 2.8 [112]



Rysunek 2. 8 Zdjęcia SEM struktury krystalograficznej zeolitu 4A i 13X. Narożnik wielościanu odpowiada czworościennie koordynowanemu Al lub Si, które są połączone tlenem [112].

Badania [114] pokazują, że gęstość magazynowania energii zeolitu 13X jest o 15% i 28,7% większa niż odpowiednio żelu krzemionkowego i 4A, co potwierdza wcześniejsze stwierdzenie, że skład elementarny (a co za tym idzie rozkład sieci krystalicznej oraz wielkość porów) ma kluczowe znaczenie w magazynowaniu energii. Maksymalny rozmiar molekuł mogących dyfundować przez zeolit 13X wynosi 7,4 Å [106], podczas gdy w zeolicie 3A wartość ta jest i połowę mniejsza i wynosi 3,8 Å. Cząsteczka wody natomiast ma rozmiar około 2,75 Å [115,116].

Przyglądając się zeolitowi 13X, literatura [106] podaje, że jest to syntetyczny glinokrzemian o wzorze sumarycznym Na<sub>x</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>192-x</sub> (inaczej nazywanym NaX). Wartość "x" przyjmuje się w zakresie 77-96. Struktura krystaliczna zeolitu 13X jest identyczna jak fojazyt – naturalnie występujący minerał. Dokładny rozkład komór i kanałów w komórce elementarnej zeolitu 13X przedstawiono na rysunku 2.9.



Rysunek 2. 9 Komórka elementarna zeolitu 13X z przedstawionymi schematycznie komorami o średnicy 11,8 Å oraz kanałami o średnicy 7,4 Å z [106,117].

Pozostałe przykładowe parametry strukturalne zeolitu 13X przedstawiono w tabeli 2.2.

Średnia zastępcza średnica porów, Å	10
Średnia średnica porów (wg BET), Å	17,75
Mediana średnicy porów, Å	6,05
Objętość mezoporów, cm³/g	0,165
Objętość mikroporów, cm <sup>3</sup> /g	0,17 – 0,31
Powierzchnia Lingmuira, m²/g	942
Powierzchnia BET, m²/g	643
Powierzchnia mikroporów, m²/g	602
Powierzchnia zewnętrzna, m²/g	41

Tabela	2 2	Właściw	zości ze	eolitu	13X	[106 118]	L
Tabela	<b></b> _	v v rasci v	OSCI Z	contu	10/	[100,110]	•

W celu wykorzystania zeolitu należy sproszkowany zeolit zmieszać ze spoiwem nieorganicznym i organicznym. Następnie kształtuje się go w pożądaną geometrię za pomocą m.in. wytłaczania, suszenia rozpyłowego lub granulacji. Na końcu zeolit poddaje się obróbce termicznej w celu usunięcia spoiwa organicznego oraz nadania mu wytrzymałości mechanicznej przez spoiwo nieorganiczne. Jako spoiwa często stosuje się różne rodzaje krzemionki lub glinek, których zawartość wynosi około 16-20% mas. [119].

Według ostatnich badań [120] zeolity bezspoiwowe są w stanie zaadsorbować większą ilość wody i w konsekwencji prowadzą do większej gęstości magazynowania ciepła w stosunku do zeolitów ze spoiwem. Zestawienie zdolności adsorpcji wody w zeolicie ze spoiwem i bezspoiwowego zestawiono w tabeli 2.3.

	Zeolit	Granulat	Granulat zeolitu
	proszkowy	zeolitu ze	bezspoiwowego
		spoiwem	
Zawartość zeolitu, % mas.	100	82	100
Zaadsorbowana woda	29,2	25,5	29,1
w temperaturze 25°C, przy wilgotności			

Tabela 2. 3 Zdolność adsorpcji wody w zeolicie ze spoiwem i bezspoiwowego [120].

względnej 55% mas.

W kontekście analizy adsorpcji wody w zeolicie kluczowa jest analiza izotermy tego procesu. Wiele publikacji izotermę adsorpcji wody na zeolitach klasyfikuje jako izotermę typu I (klasyfikacja zgodnie z IUPAC). Jednakże podaje się też, że izotermę adsorpcji zeolitu można regulować zmieniając wielkość porów, strukturę szkieletu i skład [121]. W badaniach [122] izotermy adsorpcji modelowano przy użyciu modeli Langmuira, Freundlicha, Totha i Sipsa. Wyniki otrzymane z modelu Langmuira wykazały najlepszą zgodność w porównaniu do ciepła adsorpcji (44,23–83,13 kJ/mol) otrzymanego na podstawie symulacji. Do badań wykorzystano wartości eksperymentalne (45-75 kJ/mol). Jednakże ostatecznie wykazano, że wszystkie metody modelowania izotermy analizowane odznaczają się zadowalającą dokładnością. Izoterma adsorpcji wyznacza cykl działania magazynu co przedstawiono na rysunku 2.10.



Rysunek 2. 10 Cykl pracy magazynu ciepła zeolitowego.

Proces ładowania magazynu (lub regeneracji złoża) polega na usunięciu (desorpcji) wody z warstwy nośnika ciepła. Osiąga się to poprzez dostarczenie ciepła i ogrzanie warstwy zeolitu do temperatury przekraczającej temperaturę parowania wody, a następnie odprowadzenie powstałej pary wodnej [102].

Warto jednak zauważyć, że tak prosty proces, jakim jest odwodnienie, w zeolitach zachodzi w trzech etapach. Jest to związane z utrzymywaniem cząsteczek wody

w zeolicie, zakresem energii zależnym od odległości wiązań kation-woda oraz od centrum jonowymiennego. Według badaczy [107] woda związana na zewnętrznych częściach zeolitu desorbowana jest w temperaturze około 80°C. Desorpcja wody związanej w porach zeolitu następuje w temperaturze około 140°C Całkowite usunięcie wody z zeolitu 13X zaobserwowano w temperaturze 600°C.

Kolejnym etapem jest rozładowanie magazynu. Powoduje ono uwolnienie ciepła i ogrzanie czynnika roboczego. Kluczową kwestią w tym przypadku jest ilość wody dostarczona do złoża. Zbyt mała jej ilość nie pozwoli na pełne wykorzystanie pojemności cieplnej zeolitu, podczas gdy zbyt duża ilość wody spowoduje obniżenie temperatury złoża. Dodatkowo duża ilość ciepła zamiast zostać przekazana do czynnika roboczego, zostanie wykorzystana do ponownego ogrzania i odparowania dostarczonej wody. Metoda oraz temperatura dostarczania wody do warstwy sorbentu również odgrywają istotną rolę [101].

Jednakże badania nie ograniczają się jedynie do laboratoryjnych. Dzięki możliwości określenia izotermy adsorpcji i budowy sieci krystalicznej zeolitu możliwe jest również przeprowadzenie badań numerycznych wykorzystania zeolitów w magazynach ciepła. Stwierdzono [123], że zoptymalizowana struktura sieci krystalicznej przyczynia się do dobrego dostosowania właściwości hydrofilowych i optymalnego profilu izotermy.

W pracy [100] przedstawiono numeryczny model magazynu ciepła, w którym woda była czynnikiem roboczym. Jednak mimo, dobrego odwzorowania warunków rzeczywistych, również tutaj zaobserwowano pewne niezgodności wyników symulacji z rzeczywistymi pomiarami. Z tego powodu przyjęto m.in. losowe uszkodzenia lub degradacje materiału, które są trudne do określenia w warunkach laboratoryjnych oraz niepewność pomiarów wynikających z błędów pomiarowych w rzeczywistych warunkach.

Badacze poddawali analizie również modyfikacje sieci krystalicznej zeolitu w celu poprawienia możliwości adsorpcji wody. Zdolność adsorpcji wody na zeolicie 13X dla wszystkich kationów innych niż szkieletowe zmniejszała się wraz ze wzrostem temperatury i zmniejszeniem ciśnienia. Do opisu adsorpcji wody na zeolicie 13X wykorzystano model Freundlicha [122], z którego wyznaczono izosteryczne ciepło adsorpcji o wartości z zakresu 44,23 – 83,13 kJ/mol, co było zgodne z wynikami eksperymentalnymi. Wyniki wykazały, że woda lepiej adsorbuje się na powierzchni zeolitu 13X z Na<sup>+</sup> jako kationem pozaszkieletowym w porównaniu z innymi kationami pozaszkieletowymi (Li <sup>+</sup>, K <sup>+</sup>, Mg <sup>2+</sup> i Ca <sup>2+</sup>) [122].

Analiza literatury wykazała, że badania dotyczące modelowania pracy magazynu ciepła, a co za tym idzie, procesów cieplno-przepływowych i sorpcji, są ciągle na etapie badań. Badania pokazują również, że modelowanie numeryczne jest narzędziem, pozwalającym na ograniczenie badań laboratoryjnych.

2.6 Modelowanie matematyczne pracy zeolitowego magazynu ciepła

O ile literatura na temat modeli procesu adsorpcji pojedynczych ziaren materiału jest obszerna, o tyle na temat modeli dynamicznych całych systemów magazynowania sorpcyjnego jest uboga [124].

Badacze wykazują różne podejście do modelowania sorpcji w kontekście wykorzystania do magazynowania ciepła. Jedno z nich [124] opiera się na wprowadzeniu do modelu numerycznego bezpośrednio zmierzonych danych laboratoryjnych takich jak: temperaturę na wlocie i wylocie z magazynu ciepła oraz wilgotność powietrza przepływającego przez magazyn. W tym przypadku nasycenie wodą ( $x_s$ ) uzależniono od zmierzonych laboratoryjnie wartości  $\dot{m}$  - strumienia masy powietrza wilgotnego na wlocie) i  $h^*_{IN}$  - wilgotności bezwzględnej powietrza na wlocie, co przedstawiono za pomocą zależności (2.6)

$$x_s = cx_k + (d_1 \ d_2) \begin{pmatrix} \dot{m} \\ {h^*}_{IN} \end{pmatrix}$$
(2.6)

gdzie:

c, d1, d2 – współczynniki oszacowane na podstawie wyników badań laboratoryjnych, xk – współczynnik korekcyjny.

Jednakże sami autorzy podkreślają, że ta metodyka pozwala jedynie na odwzorowanie pracy zeolitowego magazynu ciepła dla przypadku analizowanego w badaniach [124] i nie jest możliwe uogólnienie tej metody do innych zeolitowych magazynów ciepła.

W innej pracy [125] celem było zamodelowania procesu ładowania magazynu wypełnionego materiałem Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO, jako parametr wejściowy modelu przyjęto energię dostarczoną do reaktora. Wykorzystano również entalpię reakcji odwodnienia materiału magazynującego oraz zadano zakres temperatury reakcji odwodnienia materiału magazynującego, na podstawie których wyznaczono strumień molowy reagenta, zgodnie z zależnościami (2.7) – (2.8).

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^0 + \left(\sum_{i}^{n, prod} cp_i(\bar{T}) - \sum_{i}^{n, reac} cp_i(\bar{T})\right) \cdot \left(T - T_{ref}\right)$$
(2.7)

$$Q_{consumed}^{dehy} = F_{consumed}^{reac,dehy} \cdot \Delta H_{r,dehy}^{T} = Q_{in}^{reactor} - \sum_{i}^{component} \left( Q_{i}^{absorbed} \right)$$
(2.8)

gdzie:

 $\Delta H_r^T$ -entalpia reakcji w zadanej temperaturze,

 $\Delta H_r^0$ - entalpia reakcji w temperaturze odniesienia,

 $T_{ref}$ - temperatura odniesienia wynosząca 25°C,

cp<sub>i</sub>- pojemność cieplna w średniej temperaturze,

 $\overline{T}$ - średnia temperautra ,

prod-produkty,

reac- substraty,

 $Q_{consumed}^{dehy}$ - ciepło reakcji odwodnienia,

 $F_{consumed}^{reac,dehy}$  - liczba substratów,

 $\Delta H_{r,dehy}^{T}$ - entalpia reakcji,

 $Q_{in}^{reactor}$ - ciepło dostarczone do reaktora,

 $Q_i^{absorbed}$ - energia pochłonięta przez dany (i) substrat.

Mimo uzależnienia ciepła reakcji odwodnienia od ilości substratów biorących udział w reakcji, pominięto bilans masy adsorbatu, który w procesach wykorzystujących zeolit wydaje się być konieczny.

W pracy [126] uwzględniono energetyczny bilans adsorbentu, za pomocą zależności (2.9).

$$C_{c} \frac{dT_{a}}{dt} = A_{in}h_{c}(T_{z} - T_{a}) + m_{a}\Delta H_{ads} \frac{dX}{dt} + \delta \left[ m_{a} \frac{dX}{dt} + (\varepsilon V_{a} + V_{h}) \frac{d\rho_{v}}{dt} \right] c_{p,v} (T_{evap} - T_{a}) + p \frac{m_{a}}{\rho_{r}} \frac{dX}{dt}$$
(2.9)  
+  $(\varepsilon V_{a} + V_{h}) \frac{dp}{dt}$ 

$$\delta = \begin{cases} 1, dla \ adsorpc ji \\ 0, dla \ pozostałych \ przypadków \end{cases}$$
(2.10)

gdzie:

Cc- efektywna pojemność cieplna złoża adsorbentu, J/K

A<sub>in</sub>- powierzchnia wewnętrzna, m<sup>2</sup>

 $h_c$ - współczynnik przejmowania ciepła przez konwekcję, W/ (m²·K)

 $T_z$ - temperatura obudowy, K

*T<sub>evap</sub>*- temperatura parowania, K

W równaniu 2.9 bilans energetyczny uwzględnia ciepło jawne powstałe w wyniku przepływu par adsorbatu z parownika do adsorbera w fazie adsorpcji  $\left(\delta \left[m_a \frac{dx}{dt} + (\varepsilon V_a + V_h) \frac{d\rho_v}{dt}\right] c_{p,v} (T_{evap} - T_a)\right)$ , energię sprężania fazy zaadsorbowanej  $\left(P \frac{m_a dx}{\rho_r dt}\right)$  oraz energię sprężania par adsorbatu  $\left((\varepsilon V_a + V_h) \frac{dP}{dt}\right)$ .

W badaniach tych określono również bilans masy adsorbatu (2.11).

$$m_a \frac{dX}{dt} + \frac{dm_{w,e}}{dt} = 0 \tag{2.11}$$

gdzie:

 $m_{w,e}$ -masa wody w reaktorze, kg

Z powyższej zależności wynika więc, że zmiana masy zaadsorbowanej wody jest równa zmianie masy wody w całym reaktorze. Ponadto w modelu tym założono, że ciepło właściwe materiału magazynującego jest wartością stałą, podczas gdy jest to wartość, która w zależności od temperatury ma dla zeolitu inną wartość [126]. Bazując na powyższym przeglądzie literaturowym, zauważono, że w celu matematycznego opisania procesu magazynowania ciepła w magazynie zeolitowym, proces ten należy podzielić się na dwa zasadnicze etapy:

- wymianę ciepła między zeolitem a czynnikiem roboczym,
- transport masy wewnątrz zeolitu.

### Rozdział 3 Cel, teza i zakres pracy

#### 3.1 Cel pracy

Celem pracy jest opracowanie i walidacja uproszczonej metody modelowania numerycznego procesów termochemicznych towarzyszących pracy sorpcyjnych magazynów ciepła w dużej skali.

#### 3.2 Teza pracy

Możliwe jest wykorzystanie analogii pomiędzy właściwościami termofizycznymi materiału sorpcyjnego a właściwościami termofizycznymi materiału zmiennofazowego do modelowania pojemności cieplnej materiału magazynującego ciepło.

3.3 Zakres pracy:

- Opracowanie uproszczonej metody modelowania numerycznego zmiennofazowych i sorpcyjnych magazynów ciepła.
- Symulacje numeryczne zjawisk zachodzących w złożu zeolitu w małej skali.
- Symulacje numeryczne magazynu w dużej skali przy pomocy opracowanej uproszczonej metody.
- Eksperymentalna weryfikacja opracowanej metody.
- Porównanie i analiza otrzymanych wyników badań.

## Rozdział 4 Autorska uproszczona metoda modelowania magazynu ciepła wypełnionego materiałem zmiennofazowym lub sorpcyjnym

Przeprowadzony przegląd literatury jest podstawą opracowania autorskiej metody modelowania numerycznego procesu wymiany ciepła w sorpcyjnych i zmiennofazowych magazynach ciepła. W metodzie zastosowano analogię modelowania złoża porowatego magazynującego ciepło, w sposób taki jak w przypadku magazynowania ciepła w materiale zmiennofazowym. Stąd w przypadku złoża porowatego zamiast uwzględniania pojedynczych ziaren, złoże modelowane jest jako monolityczna całość, co przedstawiono na rys. 4.1.



Rysunek 4.1 Proponowana modyfikacja modelowania złoża zeolitu.

Dzięki proponowanej modyfikacji w trakcie modelowania procesu nie ma konieczności szczegółowego definiowania kształtu powierzchni reaktywnej. Prowadzi to do możliwości pominięcia modelowania reakcji chemicznej. Celem wyznaczenia wartości ciepła z reakcji adsorpcji wykorzystuje się metodę interpolowanej efektywnej pojemności cieplnej (IEPC) [127]. Głównym założeniem tej metody jest takie dostosowanie charakterystyki pojemności cieplnej materiału (Cp) w zależności od temperatury (T), aby jak najwierniej odzwierciedlała ona dane uzyskane z pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Wynikiem zastosowania proponowanej metody jest rozkład temperatury i ciśnienia w badanej objętości magazynu ciepła. Dla magazynu sorpcyjnego, w którym rozpatrywana jest też wymiana masy, możliwe też jest określenie stężenia poszczególnych produktów lub substratów w badanej objętości. Parametry te są zmienne w czasie. Istotną zaletą uproszczonej metody jest możliwość analizy pracy magazynu ciepła w skali większej niż laboratoryjna.

Porównanie analogii pomiędzy algorytmem podejścia do modelowania złoża z materiałem zmiennofazowym, proponowaną modyfikacją oraz aktualnie stosowaną metodą modelowania złoża sorpcyjnego przedstawiono na rysunku 4.2.

Na rysunku 4.2a. przedstawiono algorytm modelowania magazynu wypełnionego materiałem zmiennofazowym. Jest to dobrze znana technika, wykorzystana m.in. w pracach [127–129], którą cechuje relatywnie krótki czas obliczeń i dobre odwzorowanie warunków rzeczywistych. Kolorem żółtym wyodrębniono miejsce wykorzystania metody Interpolowanej Efektywnej Pojemności Cieplnej, której wykorzystanie zaproponowano w uproszczonej metodzie modelowania magazynu z materiałem sorpcyjnym (rysunek 4.2b). Przedstawiona na rysunku 4.4b metoda dzięki zastosowaniu uproszczeń cechuje się krótkim czasem obliczeń zachowując przy tym dostateczną dokładność.

Na rysunku 4.2c przedstawiono metodę szczegółową modelowania złoża materiału sorpcyjnego. Pozwala ona na bardzo dokładny opis zjawiska, lecz wiąże się z bardzo długim czasem obliczeń oraz koniecznością zastosowania dużych zasobów obliczeniowych. Stąd metodę szczegółową wykorzystuje się do obliczeń w małej skali, co pozwala na obserwację zjawisk zachodzących w obrębie jednego ziarna zeolitu. Z porównania rysunku 4.2.b i 4.2.c wynika, że metoda uproszczona wymianę masy liczy w jednym kroku, a metoda szczegółowa potrzebuje ich aż czterech.



Rysunek 4.2 Algorytm metody modelowania magazynu ciepła, a) z PCM, b) zeolitowego - autorska uproszczona metoda, c) zeolitowego - szczegółowa metoda.

Punktem wyjścia do opracowania metody jest proces wymiany ciepła w magazynie, który jest złożony i składa się z kilku kluczowych etapów: przekazywania ciepła od czynnika roboczego do ścianki (domena 1), przewodzenie ciepła przez ściankę rury (domena 2) oraz przejmowanie ciepła przez materiał magazynujący (domena 3). Każdorazowo, powierzchniową gęstość strumienia ciepła, przekazanego między domenami definiuje się zależnością (4.1).

$$q = k\Delta T, \tag{4.1}$$

w którym:

k – współczynnik przenikania ciepła W/(m<sup>2</sup>·K),

ΔT – różnica temperatury, K

Czynnikiem determinującym wymianę ciepła między domenami jest różnica temperatur  $\Delta T$ . W procesie magazynowania ciepła mogą występować dwa przypadki: pierwszy to ładowanie magazynu, w którym przepływ ciepła odbywa się od czynnika roboczego przez ściankę do materiału magazynującego, drugi to rozładowanie w którym przepływ ciepła odbywa się w kierunku odwrotnym. Schemat magazynu oraz samego procesu przekazywania ciepła zaprezentowano na rysunku 4.3. Na rysunku 4.3a) przedstawiono uproszczony schemat magazynu ciepła, na którym kolorem szarym oznaczono materiał magazynujący ciepło, a linią czarną przewód z czynnikiem roboczym. Natomiast na rysunku 4.3b) przedstawiono schemat przepływu ciepła między domenami w czasie ładowania (pomarańczowa strzałka) oraz rozładowania (niebieska strzałka) magazynu.

Zgodnie z przedstawionym schematem ilość ciepła zmagazynowana w materiale jest równa różnicy ciepła pomiędzy ciepłem na wlocie i wylocie czynnika roboczego. (4.2).

$$Q_m = Q_{in} - Q_{out}. (4.2)$$



Rysunek 4.3 Schemat badanego procesu wymiany ciepła w magazynie ciepła, a) magazyn z danymi wejściowymi, b) kierunek przepływu ciepła w magazynie.
Ponieważ proces wymiany ciepła pomiędzy czynnikiem roboczym i ścianką oraz przepływ ciepła przez ściankę są powszechnie znane i bardzo dobrze opisane w literaturze, stąd w pracy skupiono się wyłącznie na przenikaniu ciepła przez materiał magazynujący (domena 3). Procesowi temu towarzyszą dodatkowe zjawiska przemiany fazowej lub reakcje chemicznej, które mają wpływ na gęstość, ciepło właściwe oraz współczynnik przewodzenia ciepła materiału magazynującego. Stąd w tej pracy przeprowadzono analizę przejmowania ciepła przez materiał magazynujący, jest to zarówno materiał zmiennofazowy, jak i materiał sorpcyjny. W przypadku materiału zmiennofazowego najistotniejszym jest uwzględnienie wymiany ciepła, natomiast w przypadku materiału sorpcyjnego oprócz wymiany ciepła należy uwzględnić wymianę masy. Stąd w celu przeprowadzenia modelowania procesu magazynowania zdefiniowano dane wejściowe w postaci:

- wymiarów wewnętrznych magazynu,
- ilości i rodzaju materiału magazynującego ciepło,
- sposobu doprowadzenia ciepła przez czynnik roboczy.

W celu wyznaczenia objętościowej gęstości ciepła  $q_v$  magazynowanego w materiale (domena 3) wykorzystano równanie (4.3)[130]:

$$q_{V} = \rho C_{p} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_{p} \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q}, \qquad (4.3)$$

w którym prawa strona równania (4.3) to suma trzech składników. Pierwszy z nich oznacza zmianę temperatury materiału magazynującego w czasie, drugi związany jest z prędkością przepływu tego materiału, trzeci natomiast reprezentuje ciepło odebrane przez materiał ze źródła zewnętrznego.

Zgodnie z równaniem (4.3) w celu obliczenia objętościowej gęstości strumienia ciepła  $q_v$  przekazanego/przejętego do/przez czynnik roboczy konieczna jest znajomość następujących paramentów czynnika roboczego:

- gęstość,
- ciepło właściwe,
- temperatura początkowa,
- początkowa prędkość przepływu.

Gęstość materiału zmiennofazowego zależy od jego stanu skupienia, który jest zależny od temperatury. W celu uproszczenia obliczeń w proponowanej w tej pracy metodzie przyjmuje się, że zależność ta jest liniowa [131].

Ciepło właściwe (Cp) również jest zależne od temperatury (T). Ponieważ w materiałach magazynujących ciepło wartość ciepła właściwego zmienia się dynamicznie, stąd niekorzystnym jest przyjmowanie jedynie wartości średniej. W opracowanej, uproszczonej metodzie przyjęto wartość ciepła właściwego materiału magazynującego w zależności od temperatury. Wektor **u**, uwzględniony w równaniu (4.3) opisuje prędkość przepływu materiału. W przypadku materiału zmiennofazowego zakłada się, że materiał magazynujący nie przemieszcza się stąd wartość **u** przyjęto równą 0.

Ostatnim członem równania (4.3) jest powierzchniowa gęstość strumienia ciepła (**q**), którą wyznaczono z zależności (4.4)

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T. \tag{4.4}$$

Do wyznaczenia tej wielkości niezbędna jest znajomość współczynnika przewodzenia ciepła materiału oraz rozkład temperatury w materiale. W przypadku materiału zmiennofazowego, mogą występować miejsca, w których współczynnik przewodzenia ciepła przyjmuje różne wartości wynikające z tego, czy materiał jest w fazie stałej, czy ciekłej. Stąd też, należy uwzględnić udział masowy poszczególnych faz, co definiuje się równaniem (4.5) [132].

$$\mathbf{q} = -(\Theta_s \lambda_s + \Theta_l \lambda_l) \nabla T. \tag{4.5}$$

Jak wynika z równania (4.5) do obliczenia gęstości strumienia ciepła niezbędna jest znajomość współczynników przewodzenia ciepła w materiale zarówno w fazie ciekłej jak i stałej. Są one najczęściej podawane przez producentów [133], w innym przypadku należy przeprowadzić ich pomiar laboratoryjny.

W przypadku materiału sorpcyjnego, powierzchniowa gęstość strumienia ciepła jest zależna od większej liczby zmiennych. Ponieważ zwilżony zeolit podczas sorpcji zawiera zarówno wodę zaadsorbowaną, jak i niezaabsorbowaną oraz powietrze znajdujące się w porach zamkniętych, należy ten fakt uwzględnić zarówno w procesie wyznaczania ciepła właściwego jak i podczas wyznaczania współczynnika przewodzenia ciepła. W zwilżonym materiale zeolitowym obliczenie współczynnika przewodzenia ciepła obejmuje zarówno zeolit ( $\lambda_z$ ), wodę w porach otwartych ( $\lambda_f$ ), oraz powietrze w porach zamkniętych ( $\lambda_i$ ). Zależność, w której uwzględniono te frakcje, a opisującą gęstość strumienia ciepła przedstawiona równaniem (4.6).

$$\mathbf{q} = \left(\theta_Z \lambda_Z + \varepsilon \lambda_f + \theta_i \lambda_i\right) \nabla T, \tag{4.6}$$

w którym  $\theta_z$ ,  $\theta_f$  i  $\theta_i$  oznaczają odpowiednio udział zeolitu, płynu oraz powietrza.

W równaniu (4.6) udział poszczególnych składników stale się zmienia. Dlatego też ich dokładny opis może być problematyczny. Stąd w przypadku rozpatrywania materiału sorpcyjnego możliwe jest opisanie objętościowej gęstości strumienia ciepła za pomocą zależności, w której uwzględnia się procesy zachodzące podczas sorpcji. Ponieważ temperatura złoża podczas adsorpcji wody przekracza 100°C, dochodzi do parowania wody. Stąd w cieple reakcji uwzględniono gęstość strumienia ciepła wynikająca ze zmiany ciśnienia ( $q_{Vp}$ ). Ponadto, adsorbat jest płynem lepkim, stąd uwzględniono

gęstość strumienia ciepła wynikającą z działania siły tarcia. ( $q_{Vvd}$ ). Natomiast gęstość strumienia ciepła adsorpcji ( $q_{Vr}$ ) można przedstawić uwzględniając entalpię reakcji chemicznej. Mimo, że adsorpcja wody na powierzchni zeolitu jest adsorpcją fizyczną, możliwe jest przedstawienie jej jako reakcji chemicznej za pomocą ogólnego wzoru: A+B<=> C, gdzie: A to materiał sorpcyjny, B to woda, C jest produktem reakcji, którym jest uwodniony zeolit. Dlatego też objętościową gęstość strumienia ciepła zmagazynowanego w materiale zeolitowym opisano za pomocą sumy czterech członów zgodnie z zależnością (4.7)

$$q_V = q_{VZ} + q_{Vp} + q_{Vvd} + q_{Vr}, (4.7)$$

w którym człon  $q_{VZ}$  jest ciepłem wyznaczanym na podstawie ciepła właściwego materiału sorpcyjnego ( $C_p$ ). Natomiast  $q_{Vp}$  definiuje się za pomocą zależności (4.8).

$$q_{Vp} = \propto_f T \left( \frac{\partial p}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla p \right), \tag{4.8}$$

gdzie:  $\propto_f$ - współczynnik rozszerzalności cieplnej płynu, 1/K. Natomiast  $q_{Vvd}$  opisuje równanie (4.9).

$$q_{Vvd} = \tau \cdot \nabla \mathbf{u},\tag{4.9}$$

gdzie:  $\tau$ - tensor naprężenia lepkiego, Pa.

Obliczenie ciepła reakcji ( $q_{Vr}$ ) wymaga rozwiązania 0 wymiarowego modelu i zaimplementowania go do każdego ziarna osobno. Rozwiązanie to umożliwia uwzględnienie rozkładu temperatury lub ciśnienia indywidualnie wewnątrz każdego ziarna. Wykorzystanie tak złożonej metody jest możliwe do modelowania procesu w skali mikro, wyklucza natomiast możliwość modelowania w skali makroskopowej. Opisując złoże porowate, należy je podzielić na trzy zasadnicze składowe. Pierwszą jest płyn, drugą jest granica faz płyn-materiał porowaty, natomiast trzecią jest sam zeolit (lity materiał). Podział ten przedstawiono na rysunku 4.3.



Rysunek 4.4 Elementy złoża porowatego

W celu wyznaczenia całkowitej gęstości strumienia ciepła, należy wyznaczyć gęstość strumienia ciepła każdego ze składników tego złoża. Dla płynu (rysunek 4.4) definiuje się ją jako zależną od gęstości i ciepła właściwego oraz od iloczynu porowatości złoża, współczynnika przewodzenia ciepła i gradientu temperatury w płynie zgodnie z równaniem (4.10) [134].

$$q_{Vf} = \rho_f C_{pf} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f C_{pf} \mathbf{u}_f \cdot \nabla T + \nabla \cdot \left(-\varepsilon \lambda_f \nabla T_f\right).$$
(4.10)

Powierzchniową gęstość strumienia ciepła wymienianego na granicy ośrodków ( $\mathbf{q}_{\mathbf{z},\mathbf{f}|_{r=1}}$ ), zapisano w postaci równania (4.11) [134–136].

$$\mathbf{q}_{z,f|_{r=1}} = \frac{1}{r_z} \left( \lambda_z \frac{\partial T_z}{\partial r} \right)_{r=1},\tag{4.11}$$

gdzie: r – promień względny ziarna.

Kolejnym uproszczeniem jest założenie, że strumień ciepła przekazywany w głąb ziarna jest pomijalnie mały. Dodatkowo zeolit nie porusza się, więc wektor **u** podobnie jak w materiale zmiennofazowym wynosi 0. Kluczowym do rozwiązania równania (4.3) jest więc poprawne wyznaczenie ciepła właściwego tego materiału za pomocą analizy DSC. Jednakże w odróżnieniu od modelu, w którym wykorzystuje się materiał zmiennofazowy, wynikiem rozwiązania równania (4.3) jest objętościowa gęstość strumienia ciepła (q<sub>v</sub>), na którą w domenie zeolitu składają się elementy opisane za pomocą poniższego równania (4.12).

$$q_V = -S\mathbf{q}_{\mathbf{z},\mathbf{f}|_{\mathbf{r}=1}} + \varepsilon (q_{Vf} + q_{Vp} + q_{Vvd}), \qquad (4.12)$$

gdzie: S- powierzchnia reaktywna przypadająca na jednostkę objętości złoża, m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>

W równaniu (4.12) pierwszy człon opisuje objętościową gęstość strumienia ciepła wymienionego między płynem a ziarnami, drugi zależny jest od objętościowej gęstości strumienia ciepła zgormadzonego w płynie, objętościowej gęstości strumienia ciepła ( $q_{Vp}$ ) wynikającej ze zmiany ciśnienia oraz objętościowej gęstości strumienia ciepła wynikającego z pracy sił tarcia ( $q_{Vvd}$ ). Człon ten jest skorygowany przez zastosowanie porowatości złoża  $\varepsilon$ , gdyż to właśnie w przestrzeni porów zachodzą zjawiska związane ze zmianą ciśnienia, pracą sił tarcia, a co za tym idzie jest to przestrzeń w której znajduje się płyn.

Poprawność działania autorskiej metody sprawdzono poprzez porównanie wyników symulacji numerycznej z wynikami otrzymanymi w wyniku pomiarów na stanowisku laboratoryjnym. Uproszczony model natomiast przetestowano wykonując obliczenia w małej skali i porównano z wynikami otrzymanymi z rozwiązania modelu szczegółowego.

## Rozdział 5 Badania laboratoryjne właściwości materiału magazynującego ciepło celem wyznaczenia interpolowanej pojemności cieplnej

W poprzednim rozdziale opisano znaczenie interpolowanej efektywnej pojemności cieplnej jako kluczowego parametru do rozwiązania opisanego uproszczonego modelu numerycznego. W celu jej wyznaczenia niezbędne jest wykonanie szczegółowej analizy właściwości materiału magazynującego ciepło, za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz termograwimetrii (TGA). Analiza DSC umożliwi wyznaczenie ciepła przemiany fazowej oraz zakresu temperatury, w którym ten proces przebiega. Określenie tych wielkości jest istotne do wyznaczenia pojemności cieplnej materiału. Z kolei TGA umożliwia wyznaczenie zmiany masy próbki w funkcji temperatury, co jest istotne do oceny stabilności termicznej materiału oraz identyfikacji procesu jego degradacji. Przeprowadzenie tych badań jest kluczowe do zrozumienia zachowania się materiału w warunkach pracy magazynu ciepła, a wyniki badań stanowiły dane wejściowe do dalszych analiz i symulacji numerycznych.

5.1 Metodyka badań

Do wykonania analiz DSC/TGA zastosowano analizator Netzsch STA 449 F3 Jupiter, który wyposażony jest w piec platynowy o zakresie temperatur pracy od 25°C do 1500°C i szybkości ogrzewania próbki do 50 K/min. Urządzenie wyposażone jest w wagę o dokładności ±1 µg oraz termoparę typu S. Stosowanym gazem nośnym jest azot.

W przypadku materiału zmiennofazowego analiza DSC/TGA pozwoliła zarówno na wyznaczenie zakresu temperatury pracy materiału, jak i ciepła przemiany fazowej. W przypadku materiału sorpcyjnego pozwoliła na wyznaczenie ciepła desorpcji oraz zakresu temperatury pracy, w której zachodzi ona najintensywniej. Poprawne badanie DSC/TGA wymaga zastosowania programu temperaturowego (czyli ściśle opisanego cyklu grzania i chłodzenia próbki) umożliwiającego zaobserwowanie analizowanego zjawiska. Ważne jest też określenie temperatury maksymalnej badania, co pozwala na sprawdzenie stabilności termicznej materiału w tej temperaturze. Konieczne jest aby temperatura ta była wyższa niż przewidywana temperatura, w której zachodzi obserwowane zjawisko. Analizator, który wykorzystano do przeprowadzenia badań przedstawiono na rysunku 5.1.



Rysunek 5. 1 Analizator Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

Celem zbadania materiału zmiennofazowego o składzie KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>2</sub>-NaNO<sub>3</sub> (53%-40%-7%), opracowano program temperaturowy PT1. Mimo, że przewiduje się, że przemiana fazowa w materiale tym zachodzi w temperaturze około 150°C, postanowiono sprawdzić, czy materiał ten wciąż będzie stabilny w temperaturze do 350°C. Podczas badań dokładnie mierzony był ubytek masy próbki i ciepło przemiany fazowej. Próbkę materiału zmiennofazowego podgrzano do temperatury 350°C z prędkością 10°C/min, następnie przez 15 minut utrzymywano ją w stałej temperaturze, po tym czasie rozpoczęto jej chłodzenie do temperatury 50°C z szybkością 10°C/min. Celem potwierdzenia stabilności termicznej materiału, za jaką uznaje się możliwość do przemiany fazowej oraz zachowanie pojemności cieplnej, cykl grzania i chłodzenia materiału powtórzono dwukrotnie.

W celu określenia zakresu temperatury pracy zeolitowego magazynu ciepła, w tym także temperatury czynnika ładującego magazyn, zaproponowano przeprowadzenie procesu desorpcji opartego na dwóch programach temperaturowych. Program temperaturowy PT2 oraz program temperaturowy PT3 zostały opracowane dla zwilżonego zeolitu. PT2 opiera się na koncepcji magazynu wykorzystującego wysokotemperaturowe źródło ciepła. Celem było sprawdzenie, czy badany materiał zachowa swoje parametry termiczne w wysokiej temperaurze. Zakres temperatury został ustalony na podstawie wcześniejszych badań TGA/DSC na innych zeolitach

[137] i zmieniał się od 40°C do 800°C. W badaniu próbka zeolitu próbka była podgrzewana od temperatury 40°C z prędkością 10°C/min, a po osiągnięciu temperatury 800°C utrzymywano ją przez 15 minut w stałej temperaturze. Następnie próbkę schładzano do temperatury 40°C z szybkością 10°C/min.

Na bazie badań przeprowadzonych wg PT2 wyznaczono zakres temperatur desorpcji i ograniczono program do 250°C. Temperatura, w której próbka była wygrzewana, została dobrana tak, aby była ona zbliżona do temperatury niezbędnej do całkowitej desorpcji wody, którą określono podczas badań w programie temperaturowym PT2. W związku z tym próbkę podgrzano do temperatury 250°C z prędkością 10°C/min, następnie przez kolejne 10 minut utrzymywano ją w stałej temperaturze, po tym czasie rozpoczęto jej chłodzenie do temperatury 40°C z szybkością 10°C/min. Zarówno szybkość grzania, chłodzenia, jak i temperatura, do której schładzano próbkę, były identyczne jak w programie temperaturowym PT2. W tym programie, podobnie jak w badaniach materiału zmiennofazowego cykl grzanie-wygrzewanie-chłodzenie materiału powtórzono, by sprawdzić, czy materiał zachowuje swoje właściwości cieplne w badanym zakresie temperatur .

Przeprowadzenie dwóch badań zgodnie z odmiennymi programami temperaturowymi na różnych próbkach pozwala na uzyskanie uśrednionych wyników, co jest kluczowe w kontekście analizy złoża. Parametry wejściowe programów temperaturowych zamieszczono w tabeli 5.1.

	PT1	PT2	PT3
Rodzaj badanego materiału	PCM	zeolit	zeolit
Temperatura początkowa i końcowa, °C	50	40	40
Czas trwania segmentu izotermicznego w temperaturze maksymalnej, min	15	15	10
Temperatura maksymalna, °C	350	800	250
Szybkość grzania/chłodzenia, K/min	10	10	10
Liczba cykli	2	1	2
Masa tygla pomiarowego, mg	199,8	200,9	200,9
Masa próbki, mg	49,9	52,3	68,2
Strumień przepływu gazu nośnego i ochronnego, cm³/min	25	25	25

Tabela 5.1. Parametry wejściowe programu temperaturowego.

Jak wynika z przedstawionego w rozdziale 4 opisu, w uproszczonym modelu numerycznym konieczne jest określenie porowatości złoża. W celu jego określenia przeprowadzono badanie, które polegało na wypełnieniu naczynia pomiarowego o znanej objętości zeolitem i napełnieniu go wodą. Podczas pomiarów zastosowano różne techniki upakowania złoża oraz mierzono masę wody, która wypełniła badaną objętość naczynia. Badanie przeprowadzono w dwóch seriach. Serie między sobą różniły się jedynie badaną wymiarami naczynia pomiarowego, a co za tym idzie i objętością złoża. W serii 1 porowatość badano w złożu o średnicy 143 mm i wysokości 16 mm, natomiast w serii 2 w złożu o średnicy 75 mm i wysokości 40 mm.

5.2. Wyniki badań i ich analiza

Wyniki badań TGA/DSC badanych materiałów magazynujących ciepło, otrzymane z analizatora termicznego przedstawiono w postaci wykresów 5.2 – 5.6.





TGA. Linia czerwona reprezentuje zmianę temperatury w czasie badania.

Na rysunku 5.4 linią w kolorze niebieskim przedstawiono uzyskane w ramach poprzednich badań [138] wyniki analizy DSC. Z analizy tej wynika, że przemiana fazowa materiału przebiega w przedziale 137,7°C – 158,9°C, a zachodzi ona najintensywniej w temperaturze 150,6°C (tzw. pik przemiany fazowej). Ciepło przemiany fazowej (pole pod krzywą w kolorze niebieskim) wynosi 122 kJ/kg.

Analizując otrzymane wyniki analizy TGA, oznaczonej na rysunku 5.4 za pomocą zielonej linii, zaobserwowano brak ubytku masy próbki podczas jej ogrzewania, co świadczy o stabilności termicznej materiału w badanym zakresie temperatur.

Celem zaimplementowania wyników w formie interpolowanej efektywnej pojemności cieplnej uzależniono zbadane ciepło przemiany fazowej od temperatury za pomocą funkcji warunkowej. W funkcji tej uwzględniono też ciepło właściwe materiału w fazie ciekłej i stałej, które podawane jest przez wielu badaczy [139,140]. Zapis matematyczny wspomnianej funkcji przedstawiono za pomocą równania (5.1).

$$C_{p} = \begin{cases} C_{ps} & dla \ T \leq T_{p} \\ \frac{\Delta H}{(T_{k} - T_{p})} & dla \ T_{p} < T < T_{k} \\ C_{pl} & dla \ T \geq T_{k} \end{cases}$$
(5.1)

gdzie:

Δ*H*-różnica entalpii przemiany fazowej, kJ/kg

 $T_p$ -temperatura początku przemiany fazowej, K

*T<sub>k</sub>*-temperatura końca przemiany fazowej, K

Korzystając z wyników analizy DSC i danych literaturowych, dla analizowanego materiału funkcja (5.1) wygląda jak przedstawiono w równaniu (5.2).

$$C_p = \begin{cases} 1,563 & dla \ T < 137,7^{\circ}C \\ 1,563 + \frac{122}{21,2} & dla \ 137,7^{\circ}C < T < 158,9^{\circ}C \\ 1,588 & dla \ T > 158,9^{\circ}C \end{cases}$$
(5.2)

Badania przeprowadzone na zeolicie wykonano według dwóch programów temperaturowych PT2 i PT3. Na podstawie analizy krzywej termograwimetrycznej badań zeolitu 13X przeprowadzonej zgodnie z PT2 (rysunek 5.3), stwierdzono ponad 16% ubytek masy podczas ogrzewania próbki, która była uprzednio nasycona wodą (linia w kolorze zielonym).



Rysunek 5.3 Wyniki analizy termograwimetrycznej (linia zielona) zeolitu 13X badanego wg PT2. Linia czerwona reprezentuje zmianę temperatury w czasie badania.

Zmiana masy próbki zachodzi przed osiągnięciem temperatury 500°C. Dalsze ogrzewanie próbki nie wpływa na zmianę jej masy. Desorpcja wody zachodzi

najintensywniej już po osiągnięciu temperatury 100°C do temperatury 250°C. Następnie intensywność desorpcji znacznie spada. Ten wynik jest zgodny z przebiegiem izoterm adsorpcji zeolitu 13X, gdzie najbardziej intensywna desorpcja wody zachodzi w okolicach temperatury wrzenia, czyli w około 100°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Na rysunku 5.4. przedstawiono krzywą DSC (linia w kolorze niebieskim) uzyskaną z badania przeprowadzonego zgodnie z programem temperaturowym PT2.



Rysunek 5.4 Wyniki analizy DSC (linia niebieska) zeolitu 13X badanego wg PT2. Linia czerwona reprezentuje zmianę temperatury w czasie badania.

Analiza przebiegu wyników DSC (reprezentowanych krzywą w kolorze niebieskim) wskazuje, że wartość ciepła procesu desorpcji wody wynosi 510,5 kJ/kg. Oznacza to ilość ciepła, która musi zostać dostarczona do próbki, aby cała zaadsorbowana woda została uwolniona z zeolitu i uległa odparowaniu. Wiedząc, że izoterma adsorpcji wody w zeolicie jest I typu, to analiza procesu desorpcji pozwala oszacować ilość energii zmagazynowanej w jednostce masy materiału.

Jak wynika z przebiegu krzywej DSC, proces desorpcji rozpoczyna się w temperaturze 70,1°C, a całkowita desorpcja jest osiągana w temperaturze 269,3°C. Maksymalna intensywność procesu obserwowana jest w temperaturze 96,1°C. Na krzywej występują 3 "piki" (odpowiadające najbardziej intensywnej desorpcji) wynikające z przestrzeni porowatej położonej w głąb ziarna.

W kolejnym etapie przeprowadzono badania zeolitu wg programu temperaturowego 3. Na rysunku 5.5 przedstawiono wyniki analizy TGA zwilżonej próbki zeolitu, przebiegającej zgodnie z programem PT3.



Rysunek 5.5 Wyniki analizy termograwimetrycznej (linia zielona) zeolitu 13X badanego wg PT3. Linia czerwona reprezentuje zmianę temperatury w czasie badania.

Na podstawie analizy wyników pomiarów TGA (reprezentowanych krzywą w kolorze zielonym) przedstawionych na rysunku 5.5 zaobserwowano 25% ubytek masy, w czasie ogrzewania próbki zeolitu nasyconego wodą. Próbka wcześniej była ogrzewana do temperatury 250°C. Ubytek masy odpowiada masie wody, która uległa desorpcji. Zmiana masy następuje w czasie pierwszych 30 min, co odpowiada osiągnięciu przez próbkę temperatury 250°C i pozostaniu w niej przez 10 min. Po tym czasie, mimo chłodzenia i ponownego grzania, dalszych zmian masy nie zaobserwowano. Oznacza to, że cała woda została zdesorbowana już podczas pierwszego cyklu programu temperaturowego.

Na rysunku 5.6 przedstawiono krzywą DSC (linia w kolorze niebieskim) otrzymaną w trakcie badania wg. programu temperaturowego 3.

Wartość ciepła desorpcji odczytana z krzywej DSC wynosi 581,2 kJ/kg (rysunek 5.6) i jest zbliżona do tej wynikającej z badań przeprowadzonych według programu temperaturowego PT2. Proces desorpcji rozpoczyna się w temperaturze 65,6°C, a całkowita desorpcja jest osiągana w temperaturze 146,6°C. Maksymalna intensywność procesu obserwowana jest w temperaturze 114,3°C.



Rysunek 5.6 Wyniki analizy DSC (linia niebieska) zeolitu 13X badanego wg PT3. Linia czerwona reprezentuje zmianę temperatury w czasie badania.

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie zakresu temperatury koniecznej do desorpcji wody z badanego materiału pod ciśnieniem atmosferycznym.

Jak wykazały przeprowadzone badania, dwie próbki tego samego materiału posiadają podobne (różnica wynosi około 12%) gęstości magazynowania energii oraz podobny zakres temperatury (96°C – 114°C), w którym desorpcja wody zachodzi najintensywniej. Zestawienie otrzymanych wyników zawarto w tabeli 5.2.

	en permenentente	
Program temperaturowy	PT2	PT3
Ciepło desorpcji, J/g	510,5	581,7
Temperatura początku procesu desorpcji, °C	70,1	65,6
Temperatura procesu desorpcji ("pik"), °C	96,1	114,3
Temperatura końca procesu desorpcji, °C	269,3	146,6
Czas procesu desorpcji, min	50	30
Ubytek masy, %	16,33	25,30
Masa zdesorbowanej wody, mg	8,5	17,3

Tabela 5.2. Zestawienie wyników pomiarów.

Zmierzony za pomocą analizatora DSC zakres temperatury desorpcji wody wynosi 65°C - 150°C, lecz najintensywniej przebiega ona w zakresie 96°C -114°C ("pik" na krzywych DSC). Ciepło tego procesu wynosi około 510-590 kJ/kg. Wykazano, że do pełnej desorpcji wody z zeolitu 13X pod ciśnieniem atmosferycznym wystarczy jeden dwudziestopięciominutowy cykl grzania do temperatury 250°C a następnie wygrzewania w tej temperaturze przez 10 min.

W równaniu efektywnej pojemności cieplnej zeolitu uwzględniono to, że suchy zeolit ma stałą pojemność cieplną niezależną od temperatury, natomiast ciepło właściwe zwilżonego zeolitu zależy od udziału masowego wody i jej ciepła właściwego. Udział wody w zależności od temperatury wyznaczono na podstawie wyników badań TGA (rysunek 5.3 oraz 5.5). Zakres przedziałów temperatury, w których występuje dana pojemność cieplna wyznaczono na podstawie "szerokości pików" w badaniach DSC (rysunek 5.4 i 5.6). Funkcję (5.1) dla badanego zeolitu 13X przedstawiono za pomocą równania (5.3).

$$C_p = \begin{cases} 2920 & dla \ T < 150^{\circ}\text{C} \\ 1880 & dla \ 150^{\circ}\text{C} < T < 350^{\circ}\text{C} \\ 1274 & dla \ 350^{\circ}\text{C} < T < 500^{\circ}\text{C} \\ 880 & dla \ T > 500^{\circ}\text{C} \end{cases}$$
(5.3)

Podane w funkcji zakresy temperatur wynikają z szerokości "pików" na krzywej DSC. Powierzchnia "pod pikami", reprezentuje ciepło niezbędne do desorpcji wody. Wyniki z obu badań uśredniono, ponieważ z zależności od programu temperaturowego oraz badanej próbki zeolitu, kształt "pików" nieznacznie różni się. Z przeprowadzonej analizy DSC wg programu temperaturowego PT2 wynika, że wygrzewanie zeolitu 13X do temperatury 800°C nie powoduje degradacji materiału, dlatego może on być wykorzystany w wyższych temperaturach.

Badania porowatości zeolitu przeprowadzono w dwóch seriach [111,112]. W serii 1 badano złoże o objętości: 256,84 cm<sup>3</sup>, a w i 2: 176,63 cm<sup>3</sup>.

Seria 1		Seria 2		
	Masa wody, g	Porowatość złoża	Masa wody, g	Porowatość złoża
1	157,31	0,61	97,05	0,55
2	158,02	0,62	94,27	0,53
3	155,15	0,60	100,50	0,57
4	151,81	0,59	103,95	0,59

Tabela 5.3. Wyniki pomiaru współczynnika porowatości.

Z przeprowadzonych badań wyznaczono porowatość średnią, która wynosi 0,58 i taką wartość przyjęto w badaniach numerycznych dla złoża upakowanego.

# Rozdział 6 Badania numeryczne procesu magazynowania ciepła

W niniejszym rozdziale został szczegółowo opisany sposób przeprowadzenia badań numerycznych procesu magazynowania ciepła w materiale zmiennofazowym oraz sorpcyjnym. Przeprowadzono badania wykorzystując model numeryczny zmiennofazowego magazynu ciepła oraz model numeryczny magazynu z materiałem sorpcyjnym. W przypadku magazynu z materiałem sorpcyjnym przeprowadzono badania wykorzystując małą objętość kontrolną, wycinek złoża zeolitu oraz magazyn ciepła ze złożem zeolitowym.

6.1. Model zmiennofazowego magazynu ciepła

W celu przeprowadzenia symulacji cieplno-przepływowych zbudowano model 3-D opracowany na podstawie laboratoryjnego magazynu ciepła, szczegółowo opisanego w rozdziale 7 [141]. Geometrię modelu przedstawiono na rys. 6a-c.





b) widok czołowy



c) widok izometryczny Rysunek 6.1 Model 3-D geometrii magazynu ciepła.

Magazyn ciepła składa się z ożebrowanej rury oraz obudowy wypełnionej materiałem PCM (rys. 6.1). Obudowa magazynu miała wymiary zewnętrzne równe 76 mm × 85 mm × 197 mm, średnica zewnętrzna/wewnętrzna rury wynosiła 19/16 mm, długość 197 mm, liczba żeber 56 sztuk, średnica żeber 36 mm, grubość żebra 0,6 mm, a ich rozstaw to 3 mm.

W celu zaimplementowania zachodzących zjawisk fizycznych model podzielono na trzy domeny zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 6.2.



Rysunek 6.2. Model geometrii magazynu ciepła z wyróżnionymi domenami.

Do symulacji przepływu czynnika roboczego wybrano powszechnie stosowany do tego typu symulacji i sprawdzony model turbulencji k-ε. Do opisu wymiany ciepła pomiędzy czynnikiem roboczym a rurę ożebrowaną zastosowano znane modele z literatury [127,137]. Przyjęte warunki brzegowe do rozwiązania modelu oraz właściwości materiału magazynującego ciepło przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1 Właściwości materiału magazynującego [142] oraz przyjęte warunki brzegowe do symulacji.

Parametr	Wartość	Jednostka
Gęstość materiału w fazie stałej	2142	kg/m <sup>3</sup>
Współczynnik przewodzenia ciepła materiału	0,22	W/(m·K)
Ciepło właściwe w fazie ciekłej	1,588	kJ/(kg·K)
Ciepło właściwe w fazie stałej	1,563	kJ/(kg·K)
Czas symulacji	180	min
Krok czasowy	30	S
Prędkość powietrza na wlocie do magazynu	12,44	m/s
Temperatura powietrza na wlocie do magazynu	365	°C
Temperatura początkowa magazynu	25	°C

Do zbudowania i rozwiązania modelu numerycznego magazynu ciepła wykorzystano metodę elementów skończonych zaimplementowaną w programie Comsol Multiphysics. W celu wyboru optymalnej wielkości elementów siatki porównano wartości temperatury materiału zmiennofazowego w reprezentatywnych punktach, dla różnych wariantów siatki. Wartość graniczną zagęszczania siatki przyjęto dla różnicy temperatur między siatkami w wybranych reprezentatywnych punktach wynoszącej  $\Delta T$ =0,005°C. Dodatkowym parametrem wspomagającym wybór siatki była jej skośność. Do wykonania symulacji wybrano siatkę numeryczną o parametrach przedstawionych w tabeli 6.2 i pokazaną na rysunku 6.3.



Rysunek: 6.3 Siatka numeryczna zmiennofazowego magazynu ciepła użyta w symulacjach.

Jak pokazano na rysunku 6.3 siatkę zagęszczono szczególnie w obszarze wymiany ciepła między czynnikiem roboczym a materiałem magazynującym ciepło.

Parametr	Wartość	Jednostka
Kształt	tetraedryczny	-
Wielkość maksymalna	0,0296	mm <sup>2</sup>
Wielkość minimalna	0,00552	mm <sup>2</sup>
Liczba elementów	119 070	-
Minimalna jakość elementu	0,021	-
Średnia jakość elementów	0,481	-

Tabela 6.2 Parametry	siatki	numerycznej.
----------------------	--------	--------------

#### 6.2. Model sorpcyjnego magazynu ciepła

Uproszczony model numeryczny sorpcyjnego magazynu ciepła, w odróżnieniu od modelu z magazynem zmiennofazowym, poza wymianą ciepła i przepływem czynnika roboczego uwzględnia również wymianę masy. Ponieważ metoda uproszczona stanowi zupełnie nowe podejście, przeprowadzono weryfikację poprawności jej działania. W tym celu, zamodelowano pracę magazynu na trzech poziomach wielkości: w małej objętości kontrolnej, wycinku złoża oraz całym magazynie. Do każdego z tych przypadków przeprowadzono walidację, a metody walidacji przedstawiono na schemacie 6.4.



Rysunek 6.4 Schemat metod walidacji modeli numerycznych.

Celem rozwiązania modeli prezentujących objętość kontrolną i wycinek złoża zeolitowego jest wykazanie, że model uproszczony w sposób wystarczający opisuje proces wymiany ciepła oraz masy. Modelem referencyjnym walidacji uproszczonych modeli, są modele szczegółowe.

Rozwiązanie modelu całego magazynu opiera się na metodzie efektywnej pojemności cieplnej. Ze względu na skomplikowanie i przez to długi czas obliczeń nie zaimplementowano tu modelu szczegółowego. Podstawą jego walidacji były wyniki badań przeprowadzonych na stanowisku z laboratoryjnym, sorpcyjnym magazynem ciepła.

6.2.1. Model zjawiska adsorpcji w objętości kontrolnej

W części tej zostanie przedstawiony sposób modelowania małej objętości kontrolnej reprezentującej pojedyncze ziarno zeolitu 13X oraz jego najbliższe otoczenie w celu weryfikacji metody uproszczonej za pomocą metody szczegółowej. Szczegółowy model przedstawiający analizę procesu w jednym ziarnie bazuje na danych literaturowych. Opisuje on zarówno transport masy jak i ciepła w czynniku roboczym,

ale i także w objętości ziarna. Ponadto dokładnie opisuje dynamikę procesu adsorpcji powierzchniowej.

6.2.1.1. Szczegółowy model zjawiska adsorpcji w objętości kontrolnej

W modelu szczegółowym przed zamodelowaniem geometrii ziarna należy zdefiniować reakcje zachodzące na powierzchni porów za pomocą modelu 0-D. Do tego celu konieczne jest zapisanie reakcji chemicznej w celu określenia współczynników stechiometrycznych oraz mas molowych produktów i substratów. W badanej pracy wartości współczynników stechiometrycznych substratów wyznacza się na podstawie stosunku masowego końcowego produktu reakcji. Badania opisane w rozdziale 5 oraz przeprowadzony przegląd literaturowy, umożliwiły wprowadzenie założenia, że w produkcie woda stanowi maksymalnie 30% masy. Dlatego też stechiometrycznie reakcja przebiega w następujący sposób:

 $Na_{77}(AlO_2)_{77}(SiO_2)_{115} + 314 H_2O \Leftrightarrow Na_{77}(AlO_2)_{77}(SiO_2)_{115} \cdot 314 H_2O$ 

Ponieważ masa molowa badanego zeolitu 13X wynosi 13 221,34 g/mol, co stanowi 70% ms końcowego produktu, stąd na jeden mol zeolitu przypada 314 moli wody (co stanowi pozostałe 30% ms produktu), tak aby masa końcowego produktu wynosiła 18 887,63 g/mol. Pozostałe warunki brzegowe niezbędne do przeprowadzenia symulacji zestawiono w tabeli 6.3.

<b>T</b> 1 1 / 0	<b>T</b> 1 <b>T</b> 1 <b>T</b>	1		1 1. /
Tabela 6 3	Warunki	hrzegowe	do	obliczeń
Iubelu 0.0	v vui ui liki	Diffeone	uo	obliczen.

Temperatura początku reakcji, K	298,15
Objętość reaktora, dm <sup>3</sup>	29
Pole powierzchni złoża, m <sup>2</sup>	9,3·10 <sup>6</sup>
Molowa gęstość miejsc aktywnych, mol/m²	15,1
Początkowe molowe stężenie suchego zeolitu, mol/dm <sup>3</sup>	50
Początkowe molowe stężenie wody, mol/m <sup>3</sup>	0
Maksymalne molowe stężenie powierzchniowe wody, mol/m <sup>2</sup>	6.10-6
Powierzchnia aktywna zeolitu [143], m²/g	729
Gęstość nasypowa zeolitu, kg/m <sup>3</sup>	660
Średnica ziarna zeolitu, mm	3
Ciepło reakcji, J/g	550
Masa molowa zeolitu, g/mol	13 221
Powierzchniowy strumień ciepła, W/m <sup>2</sup>	277
Prędkość przepływu czynnika roboczego, m/s	1,6·10 <sup>-5</sup>
Temperatura powietrza na wlocie, K	295
Ciśnienie względne na wylocie, Pa	0



Rysunek 6.5 Geometria pojedynczego ziarna zeolitu – oznaczenie powierzchni reaktywnej (kolor zielony).

Na rysunku 6.5 kolorem zielonym oznaczono powierzchnię reaktywną ziarna. To na tej właśnie powierzchni zachodzi egzotermiczna reakcja adsorpcji wody. Oznacza to, że to właśnie ta powierzchnia będzie traktowana jako powierzchniowe źródło ciepła. Przyjęto również kierunek przepływu, który przedstawiono na rysunku 6.6.



Rysunek 6.6 Kierunek przepływu adsorbatu.

Celem przeprowadzenia obliczeń konieczne było zdefiniowanie właściwości materiału porowatego (tabela 6.4)

Gęstość, kg/m³	880
Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, J/(kg·K)	2920
Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	0,2
Porowatość	0,3
Współczynnik dyfuzji, m²/s	13,4

### Tabela 6.4 Właściwości zeolitu 13X [106,118,144].

W celu wykonania obliczeń, przeprowadzono analizę siatki numerycznej. Analiza przebiegała analogicznie jak w modelu opisanym w punkcie 6.1. Parametry zastosowanej siatki przedstawiono w tabeli 6.5 i na rysunku 6.7.

	A A & KM
$ \times \vee \vee$	/
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	
	* * RIA
	LXXX
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	
	XXXX
	$\times$ $\times$ $\times$ $\times$
KIKIKVXXXXXXXXXXX	
	*****
	$\times$
	TX KIZH
	K K K KR
	TKIKK
KIXIXIXIX/X/X/XI	XXXX
	KXXXX
	KXXX
	KLXKSH
	5 JAKS
	TAK
	*7\/\
	XXXX
KIKIKAKKKKK	X-XAXIII
111111111111111111111111111111111111111	
CKTKYKIKIKIKI	XXXX
	EXXXIII
	XXX
	$\wedge \times \times$
• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	

Rysunek 6.7 Siatka numeryczna.

Tabela 6.5. Parametry siatki numerycznej.

Typ siatki	trójkątna
Liczba elementów siatki	1250
Średnia jakość	0,8396
Minimalna jakość elementów	0,2649

Siatka numeryczna została dobrana tak, aby szczególnie zwiększyć jej gęstość na granicy ziarno-powietrze.

6.2.1.2 Uproszczony model zjawiska adsorpcji w objętości kontrolnej

Kolejnym etapem było wykorzystanie uproszczonej metody obliczeń opisanej w rozdziale 4. W celu przeprowadzenia symulacji konieczne jest zdefiniowanie materiału zeolitowego jako złoża upakowanego, którego ziarna są kulami o średnicy 3 mm. Pomiędzy ziarnami (oraz w objętości porów) przepływać będzie wilgotne powietrze. W związku z tym, że zarówno geometria ziarna jak i porów zostanie opisana za pomocą równań, geometrię maksymalnie uproszczono, co przedstawiono na rysunku 6.8. Model ma kształt cylindra o promieniu 1,7 mm i wysokości 2,4 mm. Zdefiniowano przepływ, którego kierunek jest zgodny z oznaczeniem przedstawionym na rysunku 6.9.





Kluczowym elementem w obliczeniach wymiany ciepła było wykorzystanie metody efektywnej pojemności cieplnej, bazującej na wynikach DSC opisanych w rozdziale 5. Warunki brzegowe, przedstawione w tabeli 6.3, są identyczne z warunkami brzegowymi w modelu szczegółowym oraz uproszczonym. Parametry zeolitu, który w tym wypadku traktowany jest już jako złoże przedstawiono w tabeli 6.6 [106,118].

Tabela 6.6 Przyjęte właściwości zeolitu.

Gęstość złoża, kg/m³	660
Współczynnik przewodności cieplnej, W/(m·K)	0,2
Porowatość złoża	0,5
Porowatość zeolitu	0,3
Przepuszczalność złoża, m <sup>2</sup>	1,21.10-8

W celu wykonania obliczeń, przeprowadzono analizę siatki numerycznej. Analiza przebiegała analogicznie jak w modelu opisanym w punkcie 6.1. Końcowo zastosowano siatkę numeryczną o parametrach przedstawionych w tabeli 6.7 i na rysunku 6.10.

Tabela 6.7. Parametry siatki numerycznej

Typ siatki	trójkątna
Liczba elementów siatki	2324
Średnia jakość	0,874
Minimalna jakość elementów	0,2431

Rysunek 6.10 Siatka numeryczna.

#### 6.2.2. Model zjawiska adsorpcji wycinka złoża zeolitu

W modelu wycinka złoża analizowana jest objętość o wymiarach 10 mm × 10 mm. Ponieważ w objętości takiej mieści się więcej niż 1 ziarno, modelu szczegółowym, rozpatrzono dwie skrajne możliwości upakowania ziaren w złożu. Natomiast w modelu uproszczonym, zgodnie z opisem w rozdziale 4 rozpatrywano jedynie objętość badaną jako całość złoża o zadanych parametrach.

6.2.2.1 Szczegółowy model zjawiska adsorpcji wycinka złoża zeolitu

Początkowym etapem modelowania było zaprojektowanie geometrii wycinka złoża zeolitowego magazynu ciepła w postaci kostki o wymiarach 10 mm × 10 mm. Zaproponowano dwa sposoby ułożenia ziaren, które pokazano na rysunku 6.11.



a) wariant 1, b) wariant 2.

W każdym z fragmentów zeolitu, upakowano ziarna o średnicy 3 mm. Celem opisania zjawisk zachodzących w analizowanym modelu wyróżniono w nich dwie domeny: zeolitu oraz czynnika roboczego. Wyróżnione domeny przedstawiono na rysunku 6.12.



Rysunek 6.12 Wyróżnione domeny. Po lewej: domena 1 – reaktywnej powierzchni zeolitu Po prawej: domena 2 – zwilżonego powietrze.

Za pomocą domeny 1 opisano zwilżony materiał porowaty, który stanowi powierzchnię reakcji chemicznej. Generowane w reakcji ciepło jest przekazywane do domeny 2, opisującej zwilżone powietrze. Uwzględniono w niej nie tylko odbiór ciepła z ziaren zeolitu, ale i przepływ zwilżonego powietrza pomiędzy nimi (zgodnie z rysunkiem 6.13).



a) wariant 1 upakowania ziaren, b) wariant 2 upakowania ziaren Rysunek 6.13 Kierunek przepływu powietrza.

W celu wykonania obliczeń, przeprowadzono analizę siatki numerycznej. Analiza przebiegała analogicznie jak w modelu opisanym w punkcie 6.1. W wyniku analizy wybrano siatkę numeryczną o parametrach przedstawionych w tabeli 6.8 i na rysunku 6.14.

	wariant 1	wariant 2
Тур	mieszany	mieszany
Liczba elementów	114 939	252 339
Średnia jakość elementów	0,6746	0,665
Minimalna jakość elementów	0,06002	0,04813

Tabela 6.8 Parametry siatki numerycznej.





Siatka numeryczna została dobrana w sposób taki, aby szczególnie zwiększyć jej gęstość na powierzchni reakcji chemicznej. Analiza wykazała, że zwiększanie liczby elementów siatki ponad wskazane w tabeli 6.8, nie poprawia już w sposób znaczący jej jakości.

6.2.2.2 Uproszczony model zjawiska adsorpcji na małym wycinku złoża zeolitu

Kolejnym etapem było uproszczenie obliczeń i zdefiniowanie materiału zeolitowego nie tylko jako materiału porowatego, ale przede wszystkim jako złoża upakowanego. Ustalono, że ziarna złoża są kulami o średnicy 3 mm. Pomiędzy ziarnami (oraz z objętości porów) przepływać będzie wilgotne powietrze. W związku z tym, że zarówno geometrię ziarna jak i porów opisano za pomocą równań matematycznych, stąd też model złoża uproszczono i przedstawiono w postaci kostki sześciennej o boku długości 10 mm (rysunku 6.15).



Rysunek 6.15 Geometria uproszczonego model złoża.

W przedstawionej na rysunku 6.15 geometrii modelu złoża uwzględniono zarówno przepływ płynu przez złoże porowate jak i wymianę ciepła i masy między złożem i czynnikiem roboczym.

W celu wykonania obliczeń, przeprowadzono analizę siatki numerycznej. Analiza przebiegała analogicznie jak w modelu opisanym w punkcie 6.1.Wybraną w wyniku analizy siatkę numeryczną przedstawiono na rysunku 6.16 a jej parametry zestawiono w tabeli 6.9.



Rysunek 6.16 Siatka numeryczna.

Tabela 6.9. Param	netry siatk	i numerycznej
	J	J J

Typ siatki	mieszany
Liczba elementów siatki	49 129
Średnia jakość	0,7021
Minimalna jakość elementów	0,1254

6.2.3 Uproszczony model zjawiska adsorpcji w zeolitowym magazynie ciepła

Pierwszym etapem modelowania było zaprojektowanie geometrii magazynu. Opracowany model numeryczny geometrii magazynu przedstawiono na rysunku 6.17.



Rysunek 6.17 Geometria modelu zeolitowego magazynu ciepła widok a) izomeryczny, b) z przodu, c) z boku, d) z góry.

Na rysunku 6.17 uwzględniono zbiornik wypełniony zeolitem oraz rurę, wewnątrz której płynie czynnik roboczy. Zbiornik miał wymiary 1200 mm × 300 mm × 180 mm, a jego ścianki zewnętrzne były izolowane termicznie. Wzdłuż dwóch ścian bocznych rozłożone były otwory, którymi podawano wodę do złoża.

Do zaimplementowanej geometrii przypisano domeny, które umożliwią przeprowadzenie obliczeń na dalszym etapie badań. Wyróżnione domeny przedstawiono na rysunku 6.18.



Rysunek 6.18 Domeny magazynu. a) domena 1, b) domena 2.

Domena 1 opisuje przepływ powietrza za pomocą modelu turbulencji k-ε. Model ten zapewnia odpowiednią dokładność obliczeń przy jednoczesnym zachowaniu

krótkiego czasu obliczeń. W tej domenie przypisano proces wymiany ciepła między domeną 1 i 2. Właściwości przepływającego powietrza zaimportowano z biblioteki programu Comsol. Jako wartości początkowe przyjęto temperaturę powietrza na wlocie do magazynu równą 25°C oraz prędkość równą 20 m/s. Wartości przyjęto na podstawie badań laboratoryjnych opisanych w kolejnym rozdziale.

Domena 2 opisuje transport ciepła, za pomocą zależności opisanych w rozdziale 4. Dodatkowym elementem jaki tu uwzględniono jest źródło ciepła, którym są wloty wody, oznaczone na rysunku 6.19.



Rysunek 6.19 Rozmieszczenie źródeł ciepła.

Źródła ciepła rozmieszczone są w miejscach, w których w warunkach rzeczywistych zlokalizowane są dysze doprowadzające wodę do magazynu.

Sposób transportu ciepła jest następujący: ciepło przepływa od źródła przez zeolit, a następnie przekazywane jest do czynnika roboczego, jakim jest powietrze przepływające w rurach. Strumień dostarczanego ciepła obliczono tak, aby był on proporcjonalny do doprowadzanego strumienia wody.

Współczynnik przewodzenia ciepła złoża ( $\lambda$ ), uzależniono od temperatury za pomocą zależności (6.1), którą wyznaczono na podstawie badań [145,146].

$$\lambda = 0,0101 + T \cdot 6 \cdot 10^{-5}, \tag{6.1}$$

W celu wykonania obliczeń, przeprowadzono analizę siatki numerycznej. Analiza przebiegała analogicznie jak w modelu opisanym w punkcie 6.1. W wyniku analizy do obliczeń zastosowano siatkę numeryczną o parametrach przedstawionych w tabeli 8.5 i pokazana na rysunku 8.20**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** 

Typ siatki	tetraedralna
Liczba elementów siatki	489 684
Średnia jakość	0,7017
Minimalna jakość elementów	0,1311

Tabela 6.10 Parametry siatki numerycznej.



Rysunek 8.20. Siatka numeryczna, widok: a) izomeryczny, b) z przodu, c) z boku, d) z góry.

Siatka została dobrana, tak, aby szczególnie zwiększyć jej gęstość na granicy zeolitścianka rury-czynnik roboczy. Analiza doboru siatki wykazała, że dalsze zwiększanie liczby elementów siatki nie poprawia już w sposób znaczący jej jakości, a znacząco przyczynia się do wydłużenia czasu obliczeń.

# Rozdział 7 Badania laboratoryjne procesu magazynowania ciepła

W tym rozdziale przedstawiono stanowisko do badań oraz metodologię badań laboratoryjnych procesu magazynowania ciepła w materiałach zmiennofazowych oraz sorpcyjnych. Wykonano pomiary rozkładu temperatury w materiale magazynującym ciepło na dwóch stanowiskach laboratoryjnych. Na podstawie przeprowadzonych badań możliwe będzie sprawdzenie dokładności obliczeń przeprowadzonych według zaproponowanej w rozdziale 4 metody.

7.1 Stanowisko laboratoryjne ze zmiennofazowym magazynem ciepła

W pierwszym etapie badań laboratoryjnych przeprowadzono pomiary dynamiki procesu ładowania i rozładowania magazynu na modelu fizycznym magazynu ciepła wypełnionym materiałem zmiennofazowym. Badania polegały na rejestracji i analizie zmian temperatury materiału magazynującego ciepło oraz na wlocie i wylocie czynnika roboczego, podczas 4 cykli ładowania/rozładowania magazynu ciepła. Materiałem magazynującym ciepło była mieszanina soli HITEC (NaNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub> oraz KNO<sub>3</sub> w proporcji 7:40:53). Na rysunku poniżej przedstawiono schemat ideowy magazynu.



Rysunek 7.1 Schemat ideowy stanowiska laboratoryjnego ze zmiennofazowym magazynem ciepła: 1- nagrzewnica powietrza.

Na rysunku 7.1 przestawiającym schemat ideowy stanowiska. Na schemacie znajduje się magazyn ciepła wypełniony materiałem zmiennofazowym. Wewnątrz niego umieszczono 6 termopar. Na schemacie oznaczono też rurę ożebrowaną, którą przepływa czynnik roboczy, jakim jest powietrze. Powietrze ogrzewane jest za pomocą nagrzewnicy powietrza (numer 1 na schemacie). Na wlocie i wylocie czynnika

roboczego znajdują się termopary. Wewnątrz magazynu ciepła wypełnionego mieszaniną soli znajdowała się ożebrowana rura wykonana ze stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej 40 mm i grubości ścianki 5 mm. Średnica żeber wynosiła 100 mm, a ich gęstość upakowania to 15 żeber na 100 mm rury. Przez rurę przepływał czynnik roboczy, którym było powietrze o regulowanej w szerokim zakresie temperaturze. Stanowisko zaprojektowane zostało tak, aby możliwe było zastosowanie jako czynnika roboczego również wody, co jest korzystne w przypadku badań niskotemperaturowych materiałów zmiennofazowych. Zdjęcia stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 7.2.



Rysunek 7.2. Magazyn ciepła wypełniony materiałem zmiennofazowym.

Wymiary zewnętrzne przedstawionego na rysunku 7.2 magazynu ciepła wynosiły 400 mm × 200 mm × 200 mm. Obudowę magazynu wykonano ze stali nierdzewnej. W celu zmniejszenia strat ciepła do otoczenia wewnątrz zastosowano izolację o współczynniku przewodzenia ciepłą  $\lambda$ = 0,031 W/mK oraz o grubości 50 mm.

Do badań wykorzystano następującą aparaturę kontrolno-pomiarową: termiczny przepływomierz masowy do gazów umieszczony przed nagrzewnicą powietrza (Leister Mistral 6) oraz 6 termopar typu J o zakresie pomiarowym -40°C – 750°C i czułości 55 $\mu$ V/°C. Zgodnie z normą PN-EN 60584 termopara ta w założonym zakresie temperatury mierzy z dokładnością ±2,5°C (lub 0,0075 T). Sposób i miejsca zamontowania termopar na stanowisku przedstawiono na rysunku 7.1 (pomarańczowe punkty).

#### 7.2 Stanowisko laboratoryjne z sorpcyjnym magazynem ciepła

Wykonano badania dynamiki procesu rozładowania magazynu na modelu fizycznym magazynu ciepła wypełnionym materiałem sorpcyjnym. Badania polegały na rejestracji i analizie zmian temperatury w materiale magazynującym ciepło oraz na wlocie i wylocie czynnika roboczego podczas rozładowania magazynu ciepła. Do tego celu wykorzystano stanowisko badawcze, którego najważniejszymi elementami były: magazyn ciepła, nagrzewnica powietrza, generator pary wodnej, pompa próżniowa i aparatura kontrolno-pomiarowa. Schemat ideowy stanowiska przedstawiono na rysunku 7.3.



Rysunek 7. 3 Schemat ideowy stanowiska, 1- nagrzewnica powietrza, 2 - układ odprowadzania pary, 3 – pompa próżniowa, 4 – generator pary, punktami w kolorze pomarańczowym oznaczono punkty pomiarowe.

Jako materiał magazynujący zastosowano zeolit 13X. Wewnątrz magazynu znajdowała się rura ożebrowana wykonana ze stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej 40 mm i grubości ścianki 5 mm. Jej długość, sposób ożebrowania i rodzaj wykorzystanego materiału mają za zadanie zwiększyć intensywność wymiany ciepła między zeolitem a czynnikiem roboczym przepływającym w rurach. Intensywność wymiany ciepła jest bardzo istotna, ponieważ zeolit ma stosunkowo mały współczynnik przewodzenia ciepła. Średnica zastosowanych żeber wynosiła 80 mm, a ich gęstość upakowania to 20 żeber na 100 mm długości rury. Przez rurę przepływał czynnik roboczy, którym było powietrze o regulowanej w szerokim zakresie temperaturze, umożliwiającej odparowanie wody podczas procesu regeneracji złoża. Prędkość przepływu stabilizowana była przez układ regulacji podłączony do nagrzewnicy (Leister Mistral 6). Strumień objętości powietrza mierzony był przez termiczny przepływomierz masowy do gazów. W celu obniżenia temperatury odparowania wody ze złoża, a tym samym ułatwienia procesu desorpcji, magazyn wyposażono w pompę próżniową, której zadaniem było utrzymanie podciśnienia w zbiorniku równego 50 kPa. Wartość ciśnienia dobrano w oparciu o krzywą desorpcji wody, uwzględniając możliwości techniczne stanowiska. Pomiar ciśnienia w złożu odbywał się za pomocą manometru z rurką Bourdona pracującego w zakresie -1÷1,5

bar. Magazyn był podłączony do generatora pary, który dostarczał wodę do procesu rozładowania. Stanowisko zaprojektowane zostało tak, aby możliwe było zastosowanie wody zamiast pary wodnej. Konstrukcja ta ma na celu poszerzenie zakresu możliwości badawczych stanowiska. W celu równomiernego rozprowadzona wody w objętości złoża, zbiornik wyposażono w system wymiennych dysz.

Zdjęcia stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 7.4.



Stanowisko laboratoryjne

Rysunek 7. 4 Zdjęcie stanowiska badawczego.

Przedstawiony na rysunku 7.4 magazyn miał następujące wymiary zewnętrzne: 1300 mm × 400 mm × 280 mm. Obudowę magazynu wykonano z ze stali nierdzewnej 304. W celu zapewnienia właściwej izolacji termicznej wewnątrz zastosowano izolację o współczynniku  $\lambda$ = 0,031 W/mK oraz o grubości 50 mm. Wnętrze magazynu obudowano skrzynią stalową o wymiarach 1200 mm × 300 mm × 180 mm.

Na stanowisku zamontowano następującą aparaturę kontrolno-pomiarową: 6 termopar typu J o zakresie pomiarowym -40°C – 750°C i czułości 55 $\mu$ V/°C. Zgodnie z normą PN-EN 60584 termopara ta w założonym zakresie temperatury mierzy z dokładnością ±2,5°C (lub 0,0075 · T). Termopary umieszczono na wlocie i wylocie powietrza z magazynu, pozostałe 4 umiejscowiono wewnątrz złoża zeolitowego. Każda z termopar umieszczonych z złożu posiadała 4 punkty pomiarowe rozłożone na jej długości. Sposób i miejsca zamontowania termopar na stanowisku przedstawiono na rysunku 7.5.



Rysunek 7. 5 Zdjęcia umiejscowienia i oznaczenia termopar.

Na rysunkach oznaczono termopary A-D oraz przedstawiono w jakiej odległości od końca termopary znajdują się punkty pomiarowe. Schematycznie punkty pomiarowe przedstawiono na rysunku 7.6.



Rysunek 7.6 Rozmieszczenie termopar oraz dysz doprowadzających wodę do magazynu ciepła a) widok z boku, b) widok z góry.

Termopary oznaczono (jak pokazano na rysunku 7.6 jako A, B, C i D (linia pomarańczowa), a punkty pomiarowe (czerwone punkty na schemacie) rozmieszczone na długości: 1100 mm, 850 mm, 600 mm i 350 mm oznaczono odpowiednio jako 1, 2, 3, 4. Niebieskie punkty oznaczają miejsca, w których umiejscowione są dysze doprowadzające wodę do magazynu.

Celem przeprowadzenia badań konieczne było zadanie parametrów początkowych pracy magazynu ciepła. Przedstawiono je w tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Parametry początkowe.			
Strumień powietrza wlotowego, dm³/s	200		
Temperatura powietrza na wlocie, °C	40		
Strumień pary, cm³/min	25		
Czas dopuszczania pary, min	80		

Do przeprowadzenia badań dobrano czas podawania pary w sposób taki, aby zwilżenie złoża w stanie końcowym wynosiło około 30% masowych. Zadany końcowy poziom zwilżenia złoża, jak wynika z badań TGA, świadczyć będzie o całkowitym nasyceniu złoża wodą.

### Rozdział 8 Wyniki badań i ich analiza

W rozdziale tym przeprowadzona została weryfikacja uproszczonego modelu numerycznego, która polegała na porównaniu wyników obliczeń otrzymanych z modelu uproszczonego z wynikami obliczeń z modelu szczegółowego oraz z wynikami badań eksperymentalnych przeprowadzonych na stanowiskach szczegółowo opisanych w rozdziale 7. Celem przeprowadzonego porównania jest ocena jakości obliczeń za pomocą metody uproszczonej.

8.1 Zmiennofazowy magazyn ciepła

Przeprowadzone według opisu zawartego w rozdziale 7 badania pozwoliły na walidację modelu numerycznego zmiennofazowego magazynu ciepła. Badania polegały na pomiarze temperatury w wybranych punktach pomiarowych zlokalizowanych na podstawie stanowiska laboratoryjnego (rys. 7.1) oznaczonych od A1 do A6 (rys. 8.1).



Rysunek 8.1 Model zmiennofazowego magazynu ciepła z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.
Wyniki pomiarów temperatury w wyznaczonych punktach pomiarowych przedstawiono na wykresach 8.2a i 8.2b w postaci charakterystyk. Na wykresach punktami oznaczono wyniki pomiarów otrzymane na stanowisku laboratoryjnym (litera L), natomiast linią ciągłą wyniki obliczeń wyznaczone z modelu numerycznego (litera M).



b) Zmiana temperatury w czasie w punktach pomiarowych A2, A4 i A6 Rysunek 8.2 Pomiar temperatury w czasie w poszczególnych punktach pomiarowych.

Czas, min

Zarówno na rysunku 8.2a jak i 8.2b widać, że odchylenie wyników symulacji od wartości zmierzonych wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, aż do maksymalnie 20°C po 100 min ładowania. Nie stwierdzono znaczących różnic między charakterystyką przebiegu temperaturowego termopar ułożonych dalej od rury od tych położonych bliżej. W obu przypadkach temperatura wzrasta od około 120-140°C do około 250°C w czasie 100 min ładowania. Analiza odchylenia wyników zmian

temperatury w poszczególnych punktach pomiarowych w czasie wykazała, że największe odchylenie wynosi 15%.

### 8.2. Sorpcyjny magazyn ciepła

### 8.2.1 Model jednego ziarna

W tym rozdziale przedstawiono porównanie wyników obliczeń numerycznych z uproszczonego modelu adsorpcji na pojedynczym ziarnie z wynikami obliczeń z modelu szczegółowego. Celem tej analizy była ocena jakości obliczeń zaproponowanego modelu uproszczonego. Do obliczeń przyjęto czas trwania symulacji równy 5 min. Po przeprowadzeniu serii symulacji, wyniki zestawiono i porównano rozkład temperatury, ciśnienia, udział zeolitu nasyconego wodą i rozkład prędkości przepływu czynnika roboczego.

W pierwszej kolejności przeprowadzono analizę rozkładu temperatury w analizowanej objętości kontrolnej. Wyniki przedstawiono na rysunku 8.3.





Rysunek 8.3 Rozkład temperatury wewnątrz ziarna w czasie 0-5 min po lewej (a-c) model szczegółowy, po prawej (d-f) model uproszczony.

Jak wynika z rys. 8.3 w całym czasie nasycania ziarna wodą temperatura wewnątrz ziarna i w jego najbliższym otoczeniu jest jednolita. Zarówno w przypadku modelu uproszczonego jak i szczegółowego rozkład temperatury jest jednolity w całej objętości przez czas trwania sorpcji. Aby potwierdzić zgodność tych dwóch modeli, na rysunku 8.4 zestawiono pomiar temperatury w czasie na wylocie z badanej objętości.



Rysunek 8.4 Charakterystyka średniej temperatury powietrza na wylocie.

Analiza pomiarów temperatury przedstawionych na rysunku 8.4 wykazuje, że wyniki w modelach są zgodne. Brak jest znaczących różnic między charakterystykami. Przeanalizowano również porównanie rozkładu prędkości przepływu wilgotnego

powietrza w otoczeniu ziarna, co przedstawiono na rysunku 8.5.



Rysunek 8.5 Prędkość przepływu czynnika roboczego przez objętość kontrolną, m/s.

W modelu uproszczonym (rys. 8.5b) inaczej niż w szczegółowym modelu (rys. 8.5a) największą prędkość przepływu obserwuje się w osi badanej objętości. Wynika, to z tego, że w badanej objętości brak jest fizycznej przeszkody, jaką mogłoby być było ziarno, przez co zwolnienie i zaburzenie przepływu mogło zostać jedynie opisane równaniami. Porównanie średniej prędkości czynnika roboczego na wylocie wykazało że są one jednakowe dla obu porównywanych modeli.

Ostatnim etapem analizy jest porównanie zmiany stężenia zwilżonego zeolitu w badanej objętości kontrolnej. Przebieg tych zmian w czasie przedstawiono na rysunku 8.6.





Rysunek 8.6 Przebieg zmian ilości zwilżonego zeolitu w badanej objętości dla modelu szczegółowego (a-c) i modelu uproszczonego (d-f).

Z analizy rysunku 8.6a wynika, że w modelu szczegółowym ilość zwilżonego zeolitu rośnie najszybciej w środku ziarna. Zewnętrzne powierzchnie ziarna wiążą się z wodą na końcu. Analizując rysunek 8.6b. zauważyć można, że rozkład zwilżonego zeolitu w całej badanej objętości jest w modelu uproszczonym zdecydowanie bardziej jednolity, niż ma to miejsce w modelu szczegółowym. Celem stwierdzenia, czy w badanych modelach różnice te są znaczące porównano ilość moli zwilżonego zeolitu w badanej objętości, co przedstawiono na rysunku 8.7.



Rysunek 8.7. Zestawienie zmian liczby moli zwilżonego zeolitu w badanej objętości w czasie.

Porównanie przebiegu stężenia zwilżonego zeolitu w badanej objętości pozwala zauważyć, że mimo pozornie różnych charakterystyk jego zmian w czasie zakres zmian oscyluje na poziomie 10<sup>-9</sup> mola. Oznacza to, że model uproszczony w dobrym stopniu oddaje przebieg reakcji opisany w modelu szczegółowym, gdyż rząd otrzymanych wyników jest ten sam.

8.2.2 Model wycinka złoża

W tym rozdziale przedstawiono porównanie wyników obliczeń numerycznych z uproszczonego modelu adsorpcji na wycinku złoża zeolitu z wynikami obliczeń z modelu szczegółowego. Celem tej analizy, podobnie jak w poprzednim rozdziale, jest ocena jakości obliczeń zaproponowanego modelu uproszczonego. Do obliczeń przyjęto czas trwania symulacji równy 5 min. Porównano dokładność obliczeń oraz czas potrzebny do wykonania obliczeń. Po przeprowadzeniu serii symulacji wyniki obliczeń zestawiono i porównano rozkład temperatury, ciśnienia, stężenie zwilżonego zeolitu i rozkład prędkości przepływu czynnika roboczego.

W pierwszym etapie przeprowadzono analizę rozkładu temperatury wycinka złoża, co przedstawiono na rysunku 8.8. Na rysunku 8.8. przedstawiono rozkład temperatur w modelu szczegółowym (kolumna 1 i 2) i uproszczonym (kolumna 3) w całym czasie



symulacji. Rys. 8.8.a,b,c pokazują wzrost temperatury w czynniku roboczym dla wariantu 1, rys. 8.8. d,e,f dla wariantu 2 oraz rys. 8.8. g,h,i modelu uproszczonego.

Rysunek 8.8 Rozkład temperatury wewnątrz badanej objętości w 1, 3 i 5 min symulacji dla wariantu 1 (a-c), wariantu 2 (e-f) oraz modelu uproszczonego (g-i).

Z rysunku 8.8 wynika, że w całym czasie nasycania ziarna wodą, temperatura wewnątrz ziarna i w jego najbliższym otoczeniu jest jednolita. Analiza rysunku 8.9 potwierdza, że rozkład temperatury w badanej objętości silnie zależy od upakowania złoża. Mimo to zaobserwować można, że rozkład temperatury wewnątrz badanej objętości z modelu uproszczonego jest zbliżony do tego z modelu szczegółowego w wariancie 2. Celem potwierdzenia tej obserwacji zestawiono przebieg temperatury

czynnika roboczego na wylocie z badanej objętości wyznaczony z trzech badanych modeli, co przedstawiono na rysunku 8.9.



Rysunek 8.9 Przebieg średniej temperatury czynnika roboczego na wylocie z badanej objętości.

Z rysunku 8.9, wynika że przebieg temperatury czynnika roboczego na wylocie z badanej objętości mieści się w zakresie pomiędzy wartościami uzyskanymi z symulacji uwzględniających upakowanie 1 i 2. Pozwala to przyjąć, że uproszczony model definiuje złoże upakowane w sposób mieszany, tzn, nie zakłada upakowania maksymalnego, czy minimalnego, a średnie.

Kolejnym krokiem analizy, jest zbadanie wyników obliczeń rozkładu prędkości czynnika roboczego. Opisany rozkład prędkości przepływu wilgotnego powietrza w otoczeniu ziarna przedstawiono na rysunku 8.10.

Z analizy rysunku 8.10 wynika, że we wszystkich przypadkach wartość prędkości przepływu czynnika roboczego wynosi około 1,5-1,6·10<sup>-7</sup>m/s. Zgodnie z założeniami, wartość prędkości przepływu czynnika roboczego wewnątrz ziarna jest o kilka rzędów niższa niż przepływ dookoła ziarna. Widoczna jest różnica między prędkościami przepływu między ziarnami w upakowaniu 1 i 2 jednakże w obu przypadkach przepływ pozostaje wciąż rzędu  $10^{-7} \frac{m}{s}$ .



Rysunek 8.10 Rozkład prędkości przepływu czynnika roboczego, m/s.

Celem weryfikacji różnic w rozkładach prędkości przedstawionych na rysunku 8.10, porównano średnią prędkość czynnika roboczego na wylocie z badanej objętości w badanych modelach, co przedstawiono na rysunku 8.11.



Rysunek 8.11 Porównanie średniej prędkości czynnika roboczego na wylocie.

Jak można zauważyć na rysunku 8.11 średnia wartość prędkości czynnika roboczego na wylocie w modelu uproszczonym jest o 3% mniejsza niż wynikająca z modelu z upakowaniem 1 i o 6% mniejsza niż wynikająca z modelu z upakowaniem 2.

Ostatnim etapem jest analiza zmiany udział molowy zwilżonego zeolitu w badanej objętości. Przebieg zmian stężenia wody na wylocie z badanej objętości w czasie przedstawiono na rysunku 8.12.



Rysunek 8.12 Porównanie średniego udziału zeolitu nasyconego wodą na płaszczyźnie w osi pionowej ziaren dla modelu z upakowaniem 1 i 2.

Analiza rysunku 8.12 pozwala jednoznacznie stwierdzić, że w zależności od upakowania również stężenie zeolitu nasyconego wodą, a przez to ilość zaadsorbowanej wody może się znacznie różnić.

Czas obliczeń w przypadku wariantu 1 upakowania wynosił 10 min, a w przypadku wariantu 2 22 min. Czas obliczeń modelu uproszczonego wynosił 11 minut. Dla rozpatrywanej objętości model uproszczony pozwala już na porównywalny lub nawet i dwukrotnie krótszy czas obliczeń niż model szczegółowy.

## 8.2.3 Model magazynu ciepła

W tym rozdziale przedstawiono porównanie rozkładu temperatury w magazynie ciepła wynikającego z obliczeń numerycznych uproszczonego modelu adsorpcji w magazynie ciepła z wynikami pomiarów ze stanowiska laboratoryjnego. Celem tej analizy, jest dalsza ocena jakości obliczeń, opisanego w rozdziale 4, modelu uproszczonego. Do obliczeń przyjęto czas trwania symulacji równy 20 min.

Początkowo temperatura w materiale zeolitowym była jednolita w całej objętości, ponieważ, źródłem ciepła w modelu był porowaty materiał sorpcyjny oraz założono równomierny rozkład wody adsorbowanej na zeolicie. Na rysunku 8.13 przedstawiono przebieg zmian temperatury czynnika roboczego po czasie 1, 10 i 20 minut.



Rysunek 8.13 Rozkład temperatury czynnika roboczego w wybranych punktach czasu symulacji dynamicznej.

Temperatura czynnika roboczego na wlocie jest stała i wynosi 40°C, natomiast na wylocie wzrasta od 40 do 143°C w ciągu 20 minut. W celu porównania wyników obliczeń numerycznych z wynikami badań laboratoryjnych zestawiono zmiany

temperatury otrzymane z symulacji numerycznych z uzyskanymi z badań laboratoryjnych, co przedstawiono na rysunku 8.14.



e) wylot czynnik roboczego

Rysunek 8.14 Przebieg temperatury w badanej objętości a) termopara A, b) termopara B, c) termopara C, d) termopara D, e) wylot czynnika roboczego.

Na rysunku 8.14. zestawiono wynik przebiegu temperatur z symulacji (linia ciągła) z tymi otrzymanymi w wyniku badań laboratoryjnych (linia punktowa). Ponadto pomiary laboratoryjne wskazują na różny przebieg rozkładu temperatury w zależności od punktu pomiarowego, a wartości obliczone są jednolite w zakresie danej termopary. Aby ocenić dokładność symulacji, obliczono odchylenie od wartości mierzonej każdego obliczonego punktu w czasie 20 min symulacji. Obliczono, że odchylenie to mieści się w zakresie 4-15%.

Dzięki zastosowanym uproszczeniom, możliwe było przeprowadzenie symulacji dynamicznej całego magazynu sorpcyjnego w zaledwie 28 h, przy umiarkowanym zapotrzebowaniu na zasoby obliczeniowe. Wykonanie tego zadania z wykorzystaniem pełnego modelu z reakcją było niemożliwe ze względu na niewspółmiernie większe wymagania dot. mocy obliczeniowej i pamięci

# Rozdział 9 Podsumowanie i wnioski

Celem naukowym dysertacji było opracowanie autorskiej uproszczonej metody modelowania numerycznego procesu wymiany ciepła sorpcyjnych W i zmiennofazowych magazynach ciepła. W zaproponowanej przez Autorkę pracy metodzie zastosowano analogię modelowania złoża porowatego magazynującego ciepło, w sposób taki jak w przypadku magazynowania ciepła w materiale zmiennofazowym. Stąd w przypadku złoża porowatego zamiast uwzględniania pojedynczych ziaren, złoże modelowane jest jako monolityczna całość. Dzięki proponowanej modyfikacji w trakcie modelowania procesu wymiany ciepła nie ma konieczności szczegółowego definiowania kształtu powierzchni reaktywnej. Prowadzi to do możliwości pominięcia modelowania reakcji chemicznej. Dzięki temu do wyznaczenia wartości ciepła z reakcji adsorpcji wykorzystuje się metodę interpolowanej efektywnej pojemności cieplnej (IEPC). Głównym założeniem tej metody jest takie dostosowanie charakterystyki pojemności cieplnej materiału (Cp) w zależności od temperatury (T), aby jak najwierniej odzwierciedlała ona dane uzyskane z pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Aby osiągnąć ten cel, metoda IEPC zakłada wyznaczenie funkcji warunkowej, która opisuje ciepło właściwe jako funkcję temperatury, zamiast przyjmowania wartości średniej. Wynikiem zastosowania proponowanej metody jest rozkład temperatury i ciśnienia w badanej objętości magazynu ciepła. W przypadku magazynu sorpcyjnego, w którym rozpatrywana jest też wymiana masy, możliwe jest określenie stężenia poszczególnych produktów lub substratów w badanej objętości. Parametry te są zmienne w czasie. Istotną zaletą tej metody jest możliwość analizy pracy magazynu ciepła w skali większej niż laboratoryjna. W szczegółach metodę opisano w rozdziale 4.

Zaproponowaną metodę sprawdzono wykorzystując badania numeryczne oraz fizyczne na stanowisku laboratoryjnym, którego głównym elementem był magazyn ciepła wypełniony materiałem sorpcyjnym – zeolitem 13X oraz magazyn wypełniony materiałem zmiennofazowym.

Przebieg badań numerycznych wraz z otrzymanymi wynikami opisano w rozdziale 5. W ramach tych symulacji zbadano:

- procesy ładowania zmiennofazowego magazynu ciepła, wypełnionego solą o składzie: NaNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub> i KNO<sub>3</sub> w proporcji 7:40:53,
- procesy adsorpcji wody w objętości zeolitu wynoszącej 22 mm<sup>3</sup>,
- procesy adsorpcji wody w wycinku złoża zeolitu o objętości 1cm<sup>3</sup>,

• procesy adsorpcji wody w sorpcyjnym magazynie ciepła, wypełnionym zeolitem 13X.

Wyniki przedstawiono w formie charakterystyk, które poddano analizie. Istotne jest, że zaproponowaną uproszczoną metodę porównano z metodą modelowania sorpcji w małej objętości. W ramach tych prac przeprowadzono symulacje numeryczne wykorzystujące modelowanie reakcji chemicznej do opisu efektu cieplnego i wymiany masy podczas reakcji adsorpcji, w tym:

- proces adsorpcji wody w objętości kontrolnej zeolitu wynoszącej 22 mm<sup>3</sup>,
- proces adsorpcji wody w wycinku złoża zeolitu o objętości 1cm<sup>3</sup>.

Weryfikacja poprawności działania metody w modelu opisującym proces adsorpcji w małym wycinku złoża zeolitu wykonano poprzez przeprowadzenie analizy zmian temperatury, prędkości przepływu czynnika roboczego oraz stężenia zwilżonego zeolitu porównując model uproszczony z modelem szczegółowych wykorzystującym dwa teoretycznie skrajne warianty upakowania złoża.

W kolejnej części pracy przeprowadzono weryfikację opracowanej uproszczonej metody na stanowiskach laboratoryjnych wyposażonych w zmiennofazowy oraz sorpcyjny magazyn ciepła. Weryfikacja metody polegała na porównaniu otrzymanych wyników rozkładu temperatur w objętości materiału magazynującego ciepło wynikającego z symulacji oraz z badań na stanowisku laboratoryjnym. Porównano m.in wyniki pomiarów przebiegu temperatury otrzymanymi z badań na stanowisku laboratoryjnym z wynikami symulacji numerycznej, stwierdzając ich dobrą zgodność. Oznacza to, że zaproponowana metoda z wystarczającą dokładnością opisuje analizowany proces.

Na podstawie przeprowadzonych prac badawczych wyciągnięto następujące wnioski:

- uproszczona metoda umożliwia przeprowadzenie obliczeń pracy magazynu ciepła w dużej skali,
- w wyniku obliczeń otrzymuje się rozkład temperatury, strumień przepływu czynnika roboczego oraz rozkład masy adsorbatu, adekwatny do otrzymanego z metody szczegółowej,
- odchylenie obliczeń rozkładu temperatury w magazynie ciepła za pomocą opracowanej metody, w porównaniu do pomiarów w magazynie laboratoryjnym było niższe od 15%,
- otrzymane wyniki prac potwierdzają założoną w pracy tezę, że możliwe jest wykorzystanie analogii pomiędzy właściwościami termofizycznymi materiału sorpcyjnego a właściwościami termofizycznymi materiału zmiennofazowego do modelowania pojemności cieplnej materiału magazynującego ciepło.

Zaproponowana w pracy uproszczona metoda modelowania numerycznego procesu wymiany ciepła w sorpcyjnych i zmiennofazowych magazynach ciepła posiada duży potencjał badawczy i aplikacyjny, stąd w kolejnych latach prace nad nią będą kontynuowane. Przewiduje się m.in. sprawdzenie możliwości jej wykorzystania do analizy pracy magazynów ciepła wypełnionymi innymi materiałami, np.: hydratami soli.

# Bibliografia

- Backe S, Zwickl-Bernhard S, Schwabeneder D, Auer H, Korpås M, Tomasgard A.
  Impact of energy communities on the European electricity and heating system decarbonization pathway: Comparing local and global flexibility responses. Appl Energy 2022;323. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119470.
- [2] Bandyopadhyay B, Banerjee M. Decarbonization of cooling of buildings. Solar Compass 2022;2. https://doi.org/10.1016/j.solcom.2022.100025.
- [3] Cole W, Antonysamy A, Brown P, Sergi B, Mai T, Denholm P. How much might it cost to decarbonize the power sector? It depends on the metric. Energy 2023;276. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127608.
- [4] EEA. Decarbonising heating and cooling a climate imperative. EEA Briefing 2023.
- [5] EUROSTAT. Energy statistics an overview. 2019.
- [6] Yolcan OO. World energy outlook and state of renewable energy: 10-Year evaluation. Innovation and Green Development 2023;2. https://doi.org/10.1016/j.igd.2023.100070.
- [7] IRENA. Power to heat and cooling: Status. International Renewable Energy Agency 2023. https://www.irena.org/Innovation-landscape-for-smartelectrification/Power-to-heat-and-cooling/Status (accessed July 29, 2024).
- [8] Chen R, Xu P, Yao H. Decarbonization of China's regional power grid by 2050 in the government development planning scenario. Environ Impact Assess Rev 2023;101. https://doi.org/10.1016/j.eiar.2023.107129.
- [9] Guillot V, Siggini G, Assoumou E. Interactions between land and grid development in the transition to a decarbonized European power system. Energy Policy 2023;175. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2023.113470.
- [10] Meraj ST, Yu SS, Rahman MS, Hasan K, Hossain Lipu MS, Trinh H. Energy management schemes, challenges and impacts of emerging inverter technology for renewable energy integration towards grid decarbonization. J Clean Prod 2023;405. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137002.
- [11] Godall C. How much electricity will the UK need as it switches to electric heating and cars? CARBON COMMENTARY 2022. https://www.carboncommentary.com/blog/2022/2/11/how-much-electricitywill-the-uk-need-as-it-switches-to-electric-heating-and-cars (accessed November 30, 2023).
- [12] Watson SD, Crawley J, Lomas KJ, Buswell RA. Predicting future GB heat pump electricity demand. Energy Build 2023;286. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2023.112917.

- [13] Hernández H, Molina C. Analyzing energy poverty and carbon emissions in a social housing complex due to changes in thermal standards. Energy for Sustainable Development 2023;77:101347.
- [14] Zhao J, Kangyin D, Xiucheng D. How does energy poverty eradication affect global carbon neutrality? Renewable and Sustainable Energy Reviews 2024;191:114104.
- [15] Eurostat. Energy statistics an overview. Eurostat 2023. https://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php?title=Energy\_statistics\_-\_an\_overview#Primary\_energy\_production (accessed August 19, 2024).
- [16] Europejska Agencja Środowiska. SYGNAŁY EEA 2017Kształtowanie przyszłości energii w Europie: czysta, inteligentna i odnawialna energia. Sygnały EEA 2017.
- [17] IEA. Renewables 2022. Reporte 2022.
- [18] Zhuo Z, Zhang N, Xie X, Li H, Kang C. Key Technologies and Developing Challenges of Power System with High Proportion of Renewable Energy. Dianli Xitong Zidonghua/Automation of Electric Power Systems 2021;45. https://doi.org/10.7500/AEPS20200922001.
- [19] Haas R, Duic N, Auer H, Ajanovic A, Ramsebner J, Knapek J, Zwickl-Bernhard S. The photovoltaic revolution is on: How it will change the electricity system in a lasting way. Energy 2023;265. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126351.
- [20] Masson G, Kaizuka I. Trends in Photovoltaic Applications. 2021.
- [21] Pierre-Louis K. Almost every country in the world can power itself with renewable energy. Popular Science 2017. https://www.popsci.com/the-world-can-power-itself-with-renewable-energy/ (accessed November 27, 2023).
- [22] IEA, IRENA, UNSD, World Bank, WHO. Access to Electricity. Tracking SDG 7: The Energy Progress Report 2020 2020.
- [23] EA, IRENA, UNSD, World Bank WHO. Tracking SDG 7: The Energy Progress Report. Iea 2022.
- [24] IEA. World Energy Outlook 2017 Special Report: Energy Access Outlook. 2017.
- [25] Smith KR, Bruce N, Balakrishnan K, Adair-Rohani H, Balmes J, Chafe Z, Dherani M, Hosgood HD, Mehta S, Pope D, Rehfuess E. Millions dead: How do we know and what does it mean? Methods used in the comparative risk assessment of household air pollution. Annu Rev Public Health, vol. 35, 2014. https://doi.org/10.1146/annurev-publhealth-032013-182356.
- [26] Clean Cooking Alliance S. India overview 2020. https://www.cleancookingalliance.org/country-profiles/focus-countries/5india.html. (accessed August 28, 2023).

- [27] Furszyfer Del Rio DD, Lambe F, Roe J, Matin N, Makuch KE, Osborne M. Do we need better behaved cooks? Reviewing behavioural change strategies for improving the sustainability and effectiveness of cookstove programs. Energy Res Soc Sci 2020;70:101788. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.erss.2020.101788.
- [28] Amegah Adeladza K. QRJJJK. Household Air Pollution from Solid Fuel Use and Risk of Adverse Pregnancy Outcomes: A Systematic Review and Meta-Analysis of the Empirical Evidence. PLoS One 2014;9.
- [29] Lakshmi PVM, Virdi NK, Sharma A, Tripathy JP, Smith KR, Bates MN, Kumar
  R. Household air pollution and stillbirths in India: Analysis of the DLHS-II
  National Survey. Environ Res 2013;121:17–22. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.12.004.
- [30] Smith K.R. SJM, RI, BN. Indoor air pollution in developing countries and acute lower respiratory infections in children. Thorax 2000;55:518–32.
- [31] Hollands AF, Daly H. Modelling the integrated achievement of clean cooking access and climate mitigation goals: An energy systems optimization approach. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2023;173. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113054.
- [32] World Health Organization K.R. Global Health Observatory data repository. 2018.
- [33] Mahmoudi A, Fazli M, Morad MR. A recent review of waste heat recovery by Organic Rankine Cycle. Appl Therm Eng 2018;143. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.07.136.
- [34] Davies G, Boot-Handford N, Curry D, Dennis W, Ajileye A, Revesz A, Maidment
  G. Combining cooling of underground railways with heat recovery and reuse.
  Sustain Cities Soc 2019;45:543–52.
  https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.11.045.
- [35] Papapetrou M, Kosmadakis G, Cipollina A, La Commare U, Micale G. Industrial waste heat: Estimation of the technically available resource in the EU per industrial sector, temperature level and country. Appl Therm Eng 2018;138. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.043.
- [36] Sarbu I, Sebarchievici C. A comprehensive review of thermal energy storage. Sustainability (Switzerland) 2018;10. https://doi.org/10.3390/su10010191.
- [37] Li Z, Lu Y, Huang R, Chang J, Yu X, Jiang R, Yu X, Roskilly AP. Applications and technological challenges for heat recovery, storage and utilisation with latent thermal energy storage. Appl Energy 2021;283. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116277.

- [38] Kang C, Liu J, Zhang N. A New Form of Energy Storage in Future Power System: Cloud Energy Storage. Dianli Xitong Zidonghua/Automation of Electric Power Systems 2017;41:2–8 and 16. https://doi.org/10.7500/AEPS20170601011.
- [39] Zhang S, Li Y, Du E, Fan C, Wu Z, Yao Y, Liu L, Zhang N. A review and outlook on cloud energy storage: An aggregated and shared utilizing method of energy storage system. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2023;185:113606. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113606.
- [40] Zafar R, Mahmood A, Razzaq S, Ali W, Naeem U, Shehzad K. Prosumer based energy management and sharing in smart grid. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018;82:1675–84. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.018.
- [41] Vérez D, Borri E, Zsembinszki G, Cabeza LF. Thermal energy storage co-benefits in building applications transferred from a renewable energy perspective. J Energy Storage 2023;58:106344. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106344.
- [42] Kant K, Pitchumani R. Advances and opportunities in thermochemical heat storage systems for buildings applications. Appl Energy 2022;321:119299. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119299.
- [43] Odukomaiya A, Woods J, James N, Kaur S, Gluesenkamp KR, Kumar N, Mumme S, Jackson R, Prasher R. Addressing energy storage needs at lower cost via on-site thermal energy storage in buildings. Energy Environ Sci 2021;14:5315–29. https://doi.org/10.1039/D1EE01992A.
- [44] Wang S, Hoes PJ, Hensen JLM, Adan OCG, Donkers PAJ. A design optimization method for solar-driven thermochemical storage systems based on building performance simulation. J Energy Storage 2023;72. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108354.
- [45] Baraniuk C. The plan to make a giant hot water bottle underground. BBC 2023. https://www.bbc.com/news/business-65098792 (accessed June 28, 2024).
- [46] Alva G, Lin Y, Fang G. An overview of thermal energy storage systems. Energy 2018;144:341–78. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.037.
- [47] Singh AK, Rathore PKS, Sharma RK, Gupta NK, Kumar R. Experimental evaluation of composite concrete incorporated with thermal energy storage material for improved thermal behavior of buildings. Energy 2023;263:125701. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125701.
- [48] Pandey AK, Hossain MS, Tyagi V V, Abd Rahim N, Selvaraj JA /L., Sari A. Novel approaches and recent developments on potential applications of phase change materials in solar energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2018;82:281–323. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.043.

[49] Nazir H, Batool M, Bolivar Osorio FJ, Isaza-Ruiz M, Xu X, Vignarooban K, Phelan P, Inamuddin, Kannan AM. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. Int J Heat Mass Transf 2019;129:491–523.

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.09.126.

- [50] Sharshir SW, Joseph A, Elsharkawy M, Hamada MA, Kandeal AW, Elkadeem MR, Kumar Thakur A, Ma Y, Eid Moustapha M, Rashad M, Arıcı M. Thermal energy storage using phase change materials in building applications: A review of the recent development. Energy Build 2023;285. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2023.112908.
- [51] Abhat A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. Solar Energy 1983;30. https://doi.org/10.1016/0038-092X(83)90186-X.
- [52] Goel V, Dwivedi A, Kumar R, Kumar R, Pandey AK, Chopra K, Tyagi V V. PCMassisted energy storage systems for solar-thermal applications: Review of the associated problems and their mitigation strategies. J Energy Storage 2023;69. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107912.
- [53] Tietze T, Szulc P, Smykowski D, Sitka A, Redzicki R. Application of phase change material and artificial neural networks for smoothing of heat flux fluctuations. Energies (Basel) 2021;14. https://doi.org/10.3390/en14123531.
- [54] Zeng Z, Zhao B, Wang R. High-power-density packed-bed thermal energy storage using form-stable expanded graphite-based phase change composite. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2023;182. https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113373.
- [55] He Y, Tao YB, Ye H. Periodic energy transmission and regulation of photovoltaicphase change material-thermoelectric coupled system under space conditions. Energy 2023;263. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125916.
- [56] Darkwa J, Calautit J, Du D, Kokogianakis G. A numerical and experimental analysis of an integrated TEG-PCM power enhancement system for photovoltaic cells. Appl Energy 2019;248. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.04.147.
- [57] Bayrak F, Oztop HF, Selimefendigil F. Experimental study for the application of different cooling techniques in photovoltaic (PV) panels. Energy Convers Manag 2020;212. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112789.
- [58] Chinnasamy V, Heo J, Jung S, Lee H, Cho H. Shape stabilized phase change materials based on different support structures for thermal energy storage applications–A review. Energy 2023;262. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125463.
- [59] Tancabel J, Aute V, Klein E, Lee CY, Hwang Y, Ling J, Muehlbauer J, Radermacher R. Multi-scale and multi-physics analysis, design optimization, and experimental validation of heat exchangers utilizing high performance, non-

round tubes. Appl Therm Eng 2022;216. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118965.

- [60] Xu M, Hanawa Y, Akhtar S, Sakuma A, Zhang J, Yoshida J, Sanada M, Sasaki Y, Sasmito AP. Multi-scale analysis for solidification of phase change materials (PCMs): Experiments and modeling. Int J Heat Mass Transf 2023;212. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.124182.
- [61] Andrzejczyk R, Saqib M, Kowalcyzk T, Ali HM. Study on effective front region thickness of PCM in thermal energy storage using a novel semi-theoretical model. International Communications in Heat and Mass Transfer 2023;146. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2023.106901.
- [62] Kong W, Wang G, Englmair G, Nielsen ENN, Dragsted J, Furbo S, Fan J. A simplified numerical model of PCM water energy storage. J Energy Storage 2022;55. https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105425.
- [63] Sui X, Liu H, Du Z, Yu S. Developing a TRNSYS model for radiant cooling floor with a pipe-embedded PCM layer and parametric study on system thermal performance. J Energy Storage 2023;71. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108024.
- [64] Mohammadnejad F, Hossainpour S. A CFD modeling and investigation of a packed bed of high temperature phase change materials (PCMs) with different layer configurations. J Energy Storage 2020;28. https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101209.
- [65] Zhu M, Nan W, Wang Y. Analysis on the thermal behaviour of the latent heat storage system using S-CO2 and H-PCM. Renew Energy 2023;208. https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.03.041.
- [66] Gau C, Viskanta R. Melting and solidification of a pure metal on a vertical wall. J Heat Transfer 1986;108. https://doi.org/10.1115/1.3246884.
- [67] Trp A. An experimental and numerical investigation of heat transfer during technical grade paraffin melting and solidification in a shell-and-tube latent thermal energy storage unit. Solar Energy, vol. 79, 2005. https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.03.006.
- [68] Brent AD, Voller VR, Reid KJ. Enthalpy-porosity technique for modeling convection-diffusion phase change: Application to the melting of a pure metal. Numerical Heat Transfer 1988;13. https://doi.org/10.1080/10407788808913615.
- [69] Hong BH, Zhou ZY, Huang XY, He JW, Cai Y, Wang WW, Zhao FY. A comprehensive investigation of PCM based annular thermoelectric generator for energy recovery: Energy conversion characteristics and performance evaluation. Appl Therm Eng 2023;228. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.120474.

- [70] Bouzennada T, Mechighel F, Ismail T, Kolsi L, Ghachem K. Heat transfer and fluid flow in a PCM-filled enclosure: Effect of inclination angle and midseparation fin. International Communications in Heat and Mass Transfer 2021;124. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2021.105280.
- [71] Bouzennada T, Mechighel F, Filali A, Ghachem K, Kolsi L. Numerical investigation of heat transfer and melting process in a PCM capsule: Effects of inner tube position and Stefan number. Case Studies in Thermal Engineering 2021;27. https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101306.
- [72] Yang H, Li M, Wang Z, Ren F, Yang Y, Ma B, Zhu Y. Performance optimization for a novel two-stage thermoelectric generator with different PCMs embedding modes. Energy 2023;281. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.128307.
- [73] Al Hajaj Z, Ziad Saghir M. Numerical study on the influence of embedded PCM tubes on the energy storage properties of the geothermal energy pile. International Journal of Thermofluids 2023;20. https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100416.
- [74] Cihan E, Berent HK, Demir H, Öztop HF. Entropy analysis and thermal energy storage performance of PCM in honeycomb structure: Effects of materials and dimensions. Thermal Science and Engineering Progress 2023;38. https://doi.org/10.1016/j.tsep.2023.101668.
- [75] Nandy A, Houl Y, Zhao W, D'Souza NA. Thermal heat transfer and energy modeling through incorporation of phase change materials (PCMs) into polyurethane foam. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2023;182. https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113410.
- [76] Ding Z, Wu W, Leung M. Advanced/hybrid thermal energy storage technology: material, cycle, system and perspective. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2021;145. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111088.
- [77] Korhammer K, Druske M-M, Fopah-Lele A, Rammelberg HU, Wegscheider N, Opel O, Osterland T, Ruck W. Sorption and thermal characterization of composite materials based on chlorides for thermal energy storage. Appl Energy 2016;162:1462–72. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.037.
- [78] Chao J, Xu J, Bai Z, Wang P, Wang R, Li T. Integrated heat and cold storage enabled by high-energy-density sorption thermal battery based on zeolite/MgCl2 composite sorbent. J Energy Storage 2023;64. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107155.
- [79] Alkhulaifi YM, Mokheimer EMA. Thermodynamic Assessment of Using Water as a Refrigerant in Cascade Refrigeration Systems With Other Environmentally Friendly Refrigerants. J Energy Resour Technol 2022;144. https://doi.org/10.1115/1.4050959.

- [80] Wang DC, Xia ZZ, Wu JY, Wang RZ, Zhai H, Dou WD. Study of a novel silica gel-water adsorption chiller. Part I. Design and performance prediction. International Journal of Refrigeration 2005;28. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2005.03.001.
- [81] Solmuş I, Kaftanoĝlu B, Yamali C, Baker D. Experimental investigation of a natural zeolite-water adsorption cooling unit. Appl Energy 2011;88. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.04.057.
- [82] Jänchen J, Ackermann D, Stach H, Brösicke W. Studies of the water adsorption on Zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat. Solar Energy 2004;76. https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.07.036.
- [83] Henninger SK, Habib HA, Janiak C. MOFs as adsorbents for low temperature heating and cooling applications. J Am Chem Soc 2009;131. https://doi.org/10.1021/ja808444z.
- [84] Lu Z. Experimental and theoretical performance analysis of the silica gel, LiCl with water, methanol multifunction adsorption system. Int J Energy Res 2019;43. https://doi.org/10.1002/er.4850.
- [85] Xu J, Li T, Yan T, Wu S, Wu M, Chao J, Huo X, Wang P, Wang R. Ultrahigh solardriven atmospheric water production enabled by scalable rapid-cycling water harvester with vertically aligned nanocomposite sorbent. Energy Environ Sci 2021;14. https://doi.org/10.1039/d1ee01723c.
- [86] Zhang H, Yuan Y, Yang F, Zhang N, Cao X. Inorganic composite adsorbent CaCl2/MWNT for water vapor adsorption. RSC Adv 2015;5. https://doi.org/10.1039/c5ra05860k.
- [87] Ding B, Xu C, Liao Z, Ye F. Study on long-term thermochemical thermal storage performance based on SrBr2-expanded vermiculite composite materials. J Energy Storage 2021;42. https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103081.
- [88] Aneke M, Wang M. Energy storage technologies and real life applications A state of the art review. Appl Energy 2016;179. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.097.
- [89] Labik LK, Kwakye-Awuah B, Sefa-Ntiri B, Abavare EKK, Nkrumah I, Williams C. Electricity Generation Using a Hybridized Zeolite Adsorption Heat Pump and Heat Engine. Applied Physics Research 2020;12. https://doi.org/10.5539/apr.v12n4p75.
- [90] N'Tsoukpoe KE, Liu H, Le Pierrès N, Luo L. A review on long-term sorption solar energy storage. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2009;13. https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.05.008.

- [91] Kerscher F, Spliethoff H. Alkali removal with mineral sorbents Part I: Sorption capacity and reaction kinetics. Powder Technol 2021;390. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.05.074.
- [92] Yang MK, Han Y, Zou EB, Chen W, Peng XW, Dong BC, Sun CY, Liu B, Chen GJ. Separation of IGCC syngas by using ZIF-8/dimethylacetamide slurry with high CO2 sorption capacity and sorption speed but low sorption heat. Energy 2020;201. https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117605.
- [93] Li J, Wilkinson JL, Boxall ABA. Use of a large dataset to develop new models for estimating the sorption of active pharmaceutical ingredients in soils and sediments. J Hazard Mater 2021;415. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125688.
- [94] Zhang Y, Dong H, Wang R, Feng P. Air humidity assisted sorption thermal battery governed by reaction wave model. Energy Storage Mater 2020;27. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.01.012.
- [95] Schmidt M, Gutierrez A, Linder M. Thermochemical energy storage with CaO/Ca(OH)2– Experimental investigation of the thermal capability at low vapor pressures in a lab scale reactor. Appl Energy 2017;188. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.023.
- [96] Zhao R, Wen D, Lai Z, Li W, Ye M, Zhuge W, Zhang Y. Performance analysis and optimization of a novel cooling plate with non-uniform pin-fins for lithium battery thermal management. Appl Therm Eng 2021;194. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117022.
- [97] van Alebeek R, Scapino L, Beving MAJM, Gaeini M, Rindt CCM, Zondag HA. Investigation of a household-scale open sorption energy storage system based on the zeolite 13X/water reacting pair. Appl Therm Eng 2018;139. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.092.
- [98] Johannes K, Kuznik F, Hubert JL, Durier F, Obrecht C. Design and characterisation of a high powered energy dense zeolite thermal energy storage system for buildings. Appl Energy 2015;159. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.109.
- [99] Tian Y, Liu X, Xu Q, Luo Q, Zheng H, Song C, Zhu Z, Gao K, Dang C, Wang H, Xuan Y. Bionic topology optimization of fins for rapid latent heat thermal energy storage. Appl Therm Eng 2021;194. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117104.
- [100] Dahash A, Ochs F, Tosatto A, Streicher W. Toward efficient numerical modeling and analysis of large-scale thermal energy storage for renewable district heating. Appl Energy 2020;279. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115840.

- [101] Cabeza LF, Solé A, Barreneche C. Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage. Renew Energy 2017;110. https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.09.059.
- [102] Ding Z, Wu W. A hybrid compression-assisted absorption thermal battery with high energy storage density/efficiency and low charging temperature. Appl Energy 2021;282. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116068.
- [103] Zajączkowski Bartosz, Adamczyk Anna. Długoterminowe magazynowanie energii cieplnej w oparciu o zjawiska adsorpcji i desorpcji, . Chłodnictwo i Klimatyzacja 2016.
- [104] Charmas B. astosowanie metod termicznych i kalorymetrycznych do badania wybranych układów porowatych. Postępowanie habilitacyjne. Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, 2015.
- [105] Kozlov AN, Shamansky VA, Donskoy IG, Penzik M V., Keiko A V. A DSC signal for studying kinetics of moisture evaporation from lignocellulosic fuels. Thermochim Acta 2021;698. https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178887.
- [106] Piotr Kubica. Badanie wpływu cząstek materiałów porowatych na transport gazów w membranach heterogenicznych. 2016.
- [107] Sayılgan ŞÇ, Mobedi M, Ülkü S. Effect of regeneration temperature on adsorption equilibria and mass diffusivity of zeolite 13x-water pair. Microporous and Mesoporous Materials 2016;224:9–16. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.041.
- [108] Doelle H-J, Riekert L. Kinetics of Sorption, Desorption, and Diffusion in Zeolites. Angewandte Chemie International Edition in English 1979;18:266–72. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.197902661.
- [109] Baliś Andrzej. Hybrydowe materiały polimerowo-nieorganiczne na bazie mezoporowatych cząstek krzemionkowych ze stałym rdzeniem wielofunkcyjne nośniki i mikroreaktory. Praca doktorska. Uniwersytet Jagielloński, 2019.
- [110] Politechnika Warszawska WCZ technologii nieorganicznej i ceramiki. Projektowanie ceramicznych tworzyw porowatych n.d.
- [111] Tong S, Fan T, Zeng W, Zhang D, Kao C-Y, Liu Y, Min Y, Epstein A. Formation of tunable three-dimensional networks of graphene hydrogel via covalent bond. Synth Met 2014;196:27–32. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2014.07.010.
- [112] Ojuva A. Processing and performance of zeolites for efficient carbon dioxide separation. 2015.
- [113] Kim J, Jung T, Cho D-W, Yoo C-Y. Comprehensive evaluation of 3A, 4A, 5A, and 13X zeolites for selective 1-octene adsorption over n-octane. Journal of Industrial

andEngineeringChemistry2022;110:274–85.https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.03.003.2022;110:274–85.

- [114] Lim K, Kim J, Lee J. Comparative study on adsorbent characteristics for adsorption thermal energy storage system. Int J Energy Res 2019;43:4281–94. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.4553.
- [115] Liu G, Ling F, van der Mark E, Zhang X, Knezev A, Verberk J, Meer W, Medema G, Liu W-T, Dijk J. Comparison of Particle-Associated Bacteria from a Drinking Water Treatment Plant and Distribution Reservoirs with Different Water Sources. Sci Rep 2016;6:20367. https://doi.org/10.1038/srep20367.
- [116] Roberts J, Wypych P, Frew I, Hastie D. Research and Development of Airborne Dust Control Techniques, 2016.
- [117] First EL, Gounaris CE, Wei J, Floudas CA. Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach. Phys Chem Chem Phys 2011;13:17339–58. https://doi.org/10.1039/C1CP21731C.
- [118] Gangil S, Mewar C, Jha R, Kumar J, Malviya L, Modhera B. Performance of 13X Zeolite for Volatile Organic Compound Adsorption by Pressure Swing Adsorption. INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY 2014:14–41.
- [119] Wang Y. Measurements and Modeling of Water Adsorption Isotherms of Zeolite Linde-Type A Crystals. Ind Eng Chem Res 2020;59:8304–14. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06891.
- [120] Rönsch S, Eichler J, Schmidt S. Modeling and Simulation of a Zeolite Heat Storage with Binderless Zeolites. Chem Eng Technol 2023;46:2141–53. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ceat.202200545.
- [121] Feng C, E J, Han W, Deng Y, Zhang B, Zhao X, Han D. Key technology and application analysis of zeolite adsorption for energy storage and heat-mass transfer process: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2021;144. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110954.
- [122] Moradi H, Azizpour H, Hadizadeh Saroghi H, Esmaeili A, Rezamandi N. Prediction of water adsorption isotherm on 13X zeolite in different temperatures and investigating the effect of non-framework cations using dynamic simulation. Applied Surface Science Advances 2023;18:100522. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100522.
- [123] Jänchen J, Stach H. Adsorption properties of porous materials for solar thermal energy storage and heat pump applications. Energy Procedia, vol. 30, 2012. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.11.034.

- [124] Kirchsteiger H, Daborer-Prado N. Data-driven Modelling of Thermal Solid Sorption Storage Systems. Renewable Energy and Environmental Sustainability 2021;6. https://doi.org/10.1051/rees/2021026.
- [125] Carro A, Chacartegui R, Ortiz C, Becerra JA. Analysis of a thermochemical energy storage system based on the reversible Ca(OH)2/CaO reaction. Energy 2022;261. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125064.
- [126] Fernandes MS, Brites GJVN, Costa JJ, Gaspar AR, Costa VAF. A thermal energy storage system provided with an adsorption module – Dynamic modeling and viability study. Energy Convers Manag 2016;126. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.032.
- [127] Pytlik B, Smykowski D, Szulc P. The Impact of Baffle Geometry in the PCM Heat Storage Unit on the Charging Process with High and Low Water Streams. Energies (Basel) 2022;15. https://doi.org/10.3390/en15249349.
- [128] Szulc Piotr and Smykowski D and TT and WK. Modelling of Thermal and Flow Processes in a Thermal Energy Storage Unit with a Phase-Change Material. In: Rusiński Eugeniusz and Pietrusiak D, editor. Proceedings of the 14th International Scientific Conference: Computer Aided Engineering, Cham: Springer International Publishing; 2019, p. 795–805.
- [129] Smykowski Daniel and Tietze T and SP and WK. Numerical Modelling of Thermal and Mechanical Properties of Construction Elements in a Heat Storage Unit with Phase Change. In: Rusiński Eugeniusz and Pietrusiak D, editor. Proceedings of the 14th International Scientific Conference: Computer Aided Engineering, Cham: Springer International Publishing; 2019, p. 678–87.
- [130] COMSOL Multiphysics. Theory for Heat Transfer in Fluids. COMSOL Manual 2023.
- [131] Tenpierik M, Wattez, Turrin M, Cosmatu TE, Tsafou S. Temperature Control in (Translucent) Phase Change Materials Applied in Facades: A Numerical Study. Energies (Basel) 2019;12:3286. https://doi.org/10.3390/en12173286.
- [132] Tom Allen. Simulation of solidification and cooling of a casting product using COMSOL Multiphysics. M.Sc. Degree project in Energy Sciences. Lund University, 2019.
- [133] Rubitherm Technologies GmBH. Data sheet: RT80HC. Techdata 2023.
- [134] COMSOL. Packed Bed of Pellets. Comsol Software n.d. https://doc.comsol.com/6.0/doc/com.comsol.help.heat/heat\_ug\_theory.07.20.ht ml (accessed May 28, 2024).
- [135] COMSOL. Theory for the Reactive Pellet Bed. Comsol Software n.d. https://doc.comsol.com/5.6/doc/com.comsol.help.chem/chem\_ug\_chemsptrans. 08.023.html (accessed May 28, 2024).

- [136] COMSOL. Pellets (Porous Medium). Comsol Software n.d.
- [137] Smykowski D, Lichota J. Thermal analysis of RT-82 paraffin, hydrated sodium sulphide and 4A zeolite,. Rynek Energii 2017;4:84–90.
- [138] Pytlik B, Smykowski D, Szulc P. Symulacje procesu ładowania zmiennofazowego akumulatora ciepła oraz eksperymentalna weryfikacja modelu numerycznego. Zeszyty Energetyczne 2020;7:71–90.
- [139] Vignarooban K, Xu X, Arvay A, Hsu K, Kannan AM. Heat transfer fluids for concentrating solar power systems – A review. Appl Energy 2015;146:383–96. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.125.
- [140] Ali HM. Phase change materials based thermal energy storage for solar energy systems. Journal of Building Engineering 2022;56:104731. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104731.
- [141] Smykowski D, Sitka A, Szulc P, Tietze T, Redzicki R. Badanie wpływu składu materiału pcm na jego właściwości termofizyczne z wykorzystaniem pomiarów DSC–TGA oraz laboratoryjnego akumulatora ciepła. Rynek Enenrgii 2022;3:33– 28.
- [142] Rubitherm Technologies GmbH. Data sheet: RT64HC 2020. https://www.rubitherm.eu/media/products/datasheets/Techdata\_-RT64HC\_EN\_09102020.PDF (accessed November 24, 2023).
- [143] Cortés F, Chejne Janna F, Carrasco-Marín F, Moreno-Castilla C, Perez-Cadenas A. Water adsorption on zeolite 13X: Comparison of the two methods based on mass spectrometry and thermogravimetry. Adsorption 2010;16:141–6. https://doi.org/10.1007/s10450-010-9206-5.
- [144] Parravano C, Baldeschwieler JD, Boudart M. Diffusion of Water in Zeolites. Science (1979) 1967;155:1535–6. https://doi.org/10.1126/science.155.3769.1535.
- [145] Wijayanta AT, Ooga S, Hironaka S, Xue B, Fukai J. Waste heat for regeneration of a packed bed of zeolite particles. Int J Heat Mass Transf 2023;203:123798. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.123798.
- [146] Feng C, E J, Han W, Deng Y, Zhang B, Zhao X, Han D. Key technology and application analysis of zeolite adsorption for energy storage and heat-mass transfer process: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2021;144:110954. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110954.