

Экспериментальное определение параметров уравнений адсорбции

© А.В. Исаев

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

В статье дано описание экспериментального стенда для изучения процессов адсорбции на вакуумных адсорбентах. Приведены результаты исследования адсорбции воздуха на активированном угле марки СКТ-4 при температурах, превышающих 293 К. Этот режим интересен с точки зрения регенерации адсорбента. Получены значения постоянной адсорбции для уравнения типа Генри двумя методами. Сделан анализ полученных результатов и даны рекомендации по методике проведения экспериментов для обеспечения наибольшей точности.

Ключевые слова: экспериментальный стенд, адсорбент, уравнение Генри, теплота адсорбции, удельная емкость, активированный уголь.

Для определения теплоты адсорбции могут быть использованы различные способы. Наибольшей интерес представляют экспериментальные исследования с использованием метода постоянного объема или метода постоянного потока. На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки.

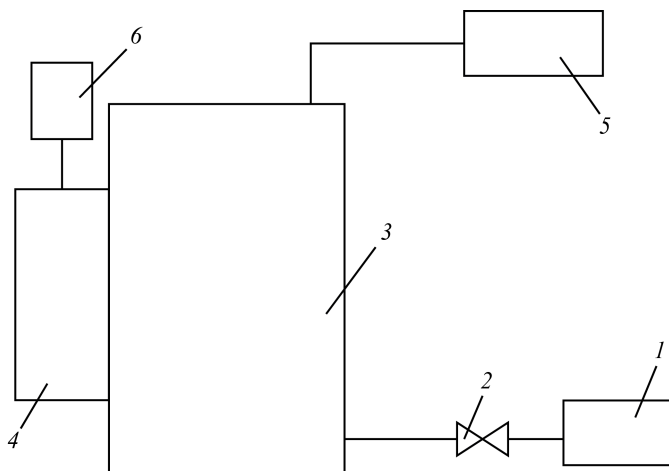


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — механический вакуумный насос; 2 — вентиль; 3 — адсорбционный насос;
4 — калиброванная емкость; 5 — ТЭН; 6 — регулятор расхода газа (РРГ)

Рассмотрим порядок проведения опытов, с применением метода постоянного объема.

С помощью механического насоса 1 проводим вакуумирование адсорбционного насоса 3 до предельно достижимого давления (около 0,1 Па). Далее отсекаем механический насос от адсорбционного с помощью вакуумного вентиля 2. При этом калиброванная емкость 4 отсечена от адсорбционного насоса, и в ней поддерживается атмосферное давление воздуха. После этого соединяем калиброванную емкость с адсорбционным насосом. В результате давление падает за счет подключения дополнительного объема и за счет поглощения воздуха адсорбентом. Далее измеряем температуру с помощью потенциометра и получаем первые показания, соответствующие комнатной температуре. С помощью трансформатора подаем на ТЭН 5 напряжение порядка 50 В и через равные промежутки времени фиксируем температуру и давление, пока температура не достигнет предельных показателей. Затем отключают прогрев и определяют температуру и давление в процессе остывания адсорбента до начального уровня температур. В результате получаем около десяти пар значений температура—давление, по которым будут определяться постоянные адсорбции по методике, которая приведена ниже, причем точность находится в прямой зависимости от числа этих пар. Таким образом, получаем данные как при нагреве адсорбента, так и при его охлаждении, но они имеют различную точность. Это связано с тем, что спай термопары располагается во внутреннем сосуде, который при нагреве имеет более высокую температуру, чем адсорбент, а при отключении нагрева их температуры начинают сравниваться и при достаточно большой выдержке температура адсорбента может быть даже несколько выше, чем во внутреннем сосуде. Поэтому совокупность данных, полученных в режимах остывания и нагрева, дает картину, близкую к реальной.

Данные, полученные экспериментально, позволяют определить значения удельной емкости адсорбента при различных температурах и давлениях.

Уравнение массового баланса газа (воздуха) для совокупного объема, состоящего из адсорбционного насоса и калиброванного объема, может быть записано в виде:

$$(V_{\text{к}} + V_{\text{н}}) p + V_{\text{уд}} G_{\text{ад}} + V_{\text{н}} p_{\text{он}} + V_{\text{о ад}} G_{\text{ад}} = V_{\text{к}} p_{\text{атм}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{н}}$ — объем адсорбционного насоса, м³; $V_{\text{к}}$ — калиброванная емкость (0,15 м³); p — давление, Па; $V_{\text{уд}}$ — удельная емкость адсорбента, м³ · Па/кг; $G_{\text{ад}}$ — масса адсорбента в насосе, кг; $p_{\text{атм}}$ — атмосферное давление, Па; $p_{\text{он}}$ — давление в адсорбционном насосе перед соединением с калиброванной емкостью, Па; $V_{\text{о ад}}$ — удельная емкость адсорбента при давлении $p_{\text{он}}$ и комнатной температуре.

Последние два слагаемые определяют количество газа, которое находилось в объеме адсорбционного насоса в момент, предшествующий его соединению с калиброванной емкостью. Их численное значение пропорционально $p_{\text{он}}$, которое имеет величину около 0,1 Па, т.е. на 5–6 порядков ниже, чем p , поэтому при расчете ими можно пренебречь. В результате для удельной емкости определяем следующую зависимость:

$$V_{\text{уд}} = \frac{V_{\text{к}} p_{\text{атм}} - (V_{\text{к}} + V_{\text{н}}) p}{G_{\text{ад}}}. \quad (2)$$

Полученные в результате обработки эксперимента данные позволяют установить связь удельной емкости адсорбента с температурой адсорбента и давлением газа над его поверхностью. Выше было показано, что эта связь, выраженная в аналитической форме, является уравнением типа Генри для области малых заполнений или уравнением Дубинина — Радускевича при больших заполнениях [1, 4]. Если исследуется адсорбция воздуха на активных углях в области нормальных и повышенных температур, когда заполнение не превышает 1...3 %, тогда используем уравнение Генри:

$$V_{\text{уд}} = Bp \exp\left(\frac{Q_{\text{ад}}}{RT}\right). \quad (3)$$

Это уравнение содержит две постоянные, а именно: B , м³/кг, — постоянная адсорбции и $Q_{\text{ад}}$, Дж/моль, — молярная теплота адсорбции, которые нужно определять на основании полученных значений удельной емкости при различных температурах и давлениях. Для этого используем значение удельной емкости, полученное в первом опыте, как наиболее точное, поскольку здесь нагреватель отключен и весь насос находится при комнатной температуре $T_{\text{к}}$, и значение удельной емкости для других температуры (T_2) и давления (p_2). В результате имеем систему из двух уравнений с двумя неизвестными, решая которую, находим B и $Q_{\text{ад}}$:

$$\begin{aligned} V_{\text{уд}1} &= Bp_1 \exp\left(\frac{Q_{\text{ад}}}{RT_{\text{к}}}\right); \\ V_{\text{уд}2} &= Bp_2 \exp\left(\frac{Q_{\text{ад}}}{RT_2}\right). \end{aligned} \quad (4)$$

В том случае, когда адсорбция подчиняется уравнению Дубинина — Радужкевича, необходимо определить постоянные A и V_i^* . Поэтому потребуется система из двух уравнений, которая будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} V_{уд1} &= \frac{W_o}{V_i} \exp \left[-A \frac{T_k}{\beta} \left(\lg \frac{P_s}{P_1} \right) \right]; \\ V_{уд2} &= \frac{W_o}{V_i} \exp \left[-A \frac{T_2}{\beta} \left(\lg \frac{P_s}{P_2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Во второе уравнение подставляются все остальные полученные при нагреве и охлаждении данные по удельной емкости. Таким образом, мы получим около десяти значений для каждой постоянной, по которым определяем их среднее значение.

Порядок проведения опытов с использованием метода постоянного потока следующий (см. рис. 1) [2, 8]. С помощью механического насоса 1 проводим вакуумирование адсорбционного насоса 3 до предельно достижимого давления (около 0,1 Па). Далее отсекаем механический насос от адсорбционного с помощью вакуумного вентиля 2. Используем регулятор расхода газа 6 и подаем в объем адсорбционного блока известный поток газа. Предварительно следует определить коэффициент чувствительности РРГ-9 по воздуху, чтобы затем по табл. 1, произвести пересчет коэффициента чувствительности для других газов [9].

При одном и том же выходном напряжении отношение расхода рабочего газа к расходу градуировочного газа равно отношению их поправочных коэффициентов:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{K_1}{K_2}, \quad (6)$$

где Q_1, Q_2 — расходы газов; K_1 — поправочный коэффициент для рабочего газа; K_2 — поправочный коэффициент для градуировочного газа (для азота $K_2 = 1$).

Расход газа определяется по следующей зависимости:

$$Q = \mu K_1 U. \quad (7)$$

Значение коэффициента чувствительности μ определялось по воздуху на специально созданном для этой цели экспериментальном стенде. Полученные значения коэффициента лежали в интервале от $1,6 \cdot 10^{-2}$ до $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с} \cdot \text{В}$. Также был определен коэффициент чувствительности по гелию — $1,26 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с} \cdot \text{В}$.

Таблица 1

Газ	Химическая формула	Поправочный коэффициент, K_1	Пропускная способность регулятора расхода различных газов по отношению к азоту, %
Азот	N_2	1,00	100
Воздух	—	1,00	—
Аммиак	NH_3	0,73	113
Аргон	Ar	1,45	87
Арсин	AsH_3	0,67	—
Диоксид углерода	CO_2	0,74	79
Сероуглерод	CS_2	0,60	—
Оксид углерода	CO	1,00	—
Четыреххлористый углерод	CCl_4	0,31	—
Четырехфтористый углерод (фреон-14)	CF_4	0,42	—
Хлор	Cl_2	0,86	—
Диборан	B_2H_6	0,44	—
Дихлорсилан	SiH_2Cl_2	0,40	53
Фтороформ (фреон-23)	CHF_3	0,50	—
Фреон-13	$CClF_3$	0,38	—
Фреон-115	C_2ClF_3	0,24	—
Четыреххлористый германий	$GeCl_4$	0,27	—
Гелий	He	1,454	203
Водород	H_2	1,01	263
Хлористый водород	HCl	1,00	271
Метан	CH_4	0,72	—
Оксид азота	NO	0,99	—
Диоксид азота	NO_2	0,74	—
Кислород	O_2	1,00	95
Фосфин	PH_3	0,76	—
Силан	SiH_4	0,60	87
Четыреххлористый кремний	$SiCl_4$	0,28	—
Шестифтористая сера	SF_6	0,26	—
Трихлорсилан	$SiHCl_3$	0,33	—

С помощью вакуумметров фиксируем зависимость давления в объеме блока от времени. Далее определяем удельную емкость, соответствующую данной температуре адсорбента и давлению.

$$V_{уд1} = \frac{Qt - V_n(p_1 - p_2)}{G}, \quad (8)$$

где t — время повышения давления от p_1 до p_2 ; G — масса адсорбента.

При помощи ТЭНа производим нагрев адсорбента до более высокой температуры, вновь снимаем кривую повышения давления при заданном потоке газа и получаем второе уравнение

$$V_{уд2} = \frac{Qt - V_n(p_1 - p_2)}{G}. \quad (9)$$

Подставляя значения удельной емкости в уравнения (4) или (5), определяем постоянные уравнений адсорбции Генри или Дубинина — Радушкевича.

Для определения постоянных адсорбции в области криогенных температур базовой температурой считается температура адсорбента при охлаждении жидким азотом, а другая температура, более низкая, достигается путем вакуумирования пространства над жидким азотом в сосуде, на поверхности которого размещен адсорбент [5, 6].

Таким образом, исследованиями может быть охвачен широкий диапазон температур как в докритической, так и в послекритической зоне.

На вышеописанной вакуумной установке исследовалась адсорбция воздуха на активированном угле марки СКТ-4. Исследования проводились по методу постоянного объема в диапазоне температур от 297 до 330 К и давлений от 20 до 30 кПа. На рис. 2 приведены кривые зависимости давления над адсорбентом от температуры.

Из графика следует, что ветвь нагрева идет ниже ветви охлаждения, т. е. наблюдается явно выраженный гистерезис, связанный с инерционностью тепловых процессов, когда нагрев и охлаждение адсорбента происходит медленнее, чем это фиксирует термомпара. Рассогласование температур при охлаждении и нагреве не превышает 5 °С.

В результате обработки полученных данных по вышеприведенной методике были определены постоянные термического уравнения адсорбции типа Генри. Средняя теплота адсорбции составила 20 430 Дж/моль, а постоянной адсорбции — $2,72 \cdot 10^{-6}$ м³/кг. Была проведена оценка среднего квадратичного отклонения от средних величин, которая показала, что для теплоты адсорбции оно составляет

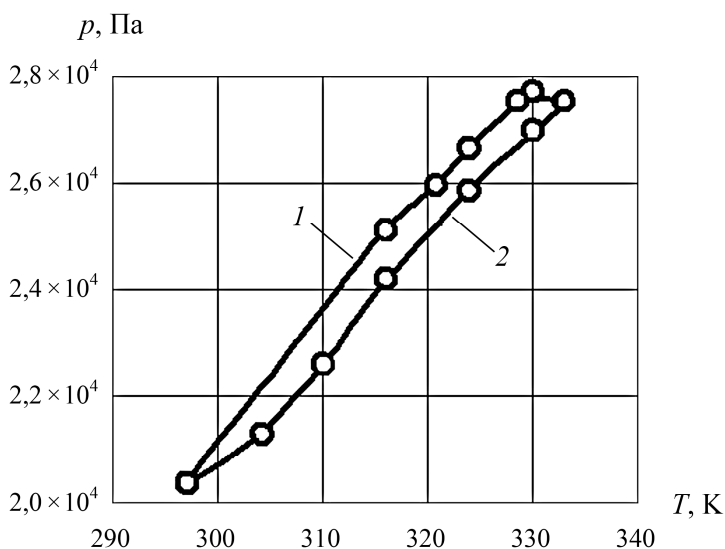


Рис. 2. Зависимость давления в адсорбционном блоке и калиброванном объеме от температуры:

1 — режим охлаждения; 2 — режим нагрева; о — экспериментальные точки

2600 Дж/моль, что не превышает 13% от среднего значения. Для постоянной адсорбции среднее квадратичное отклонение составило $2,11 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$ (чуть менее 78% от среднего значения). К такой большой ошибке привели первые два замера в режиме нагрева, которые выполнялись в течение первых 40 мин от начала включения нагревателя, когда адсорбент еще не успел нагреться, а термопара уже горячая. Поэтому замеры следует начинать спустя 30...40 мин после включения нагревателя, тогда среднее квадратичное отклонение снижается в 2–3 раза.

Для проверки приведенных выше результатов, полученных в динамических условиях, были проведены эксперименты в стационарных условиях нагрева. На нагреватель подавалось постоянное напряжение и фиксировался рост температуры и давления до момента наступления стабилизации. Конечные температура и давление подставлялись в систему уравнений (8) — p_2 и T_2 соответственно. В этом случае отсутствует фактор тепловой инерционности, характерный для динамического метода, когда показания термопары опережают действительную температуру адсорбента или отстают от нее. Поэтому полученные значения теплоты адсорбции и постоянной адсорбции должны быть более точными. В результате проведенных экспериментов были получены графические зависимости температуры и давления от времени нагрева (рис. 3, 4).

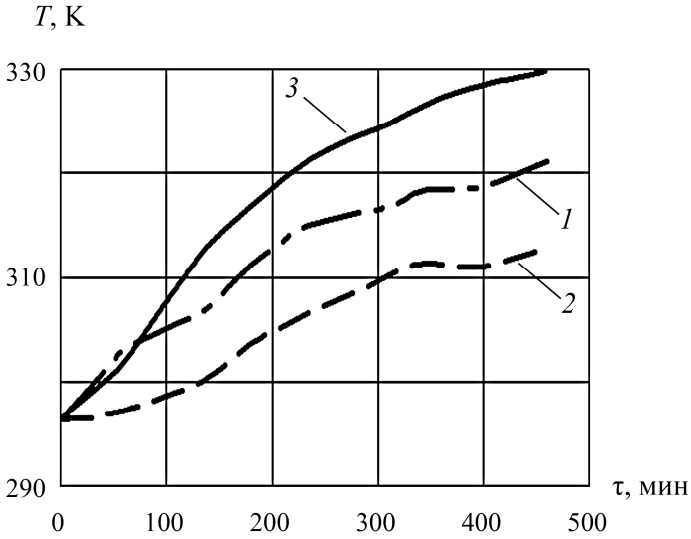


Рис. 3. Зависимость температуры от времени нагрева при различных напряжениях на ТЭНе:

1 — $U = 31$ В; 2 — $U = 21$ В; 3 — $U = 37$ В

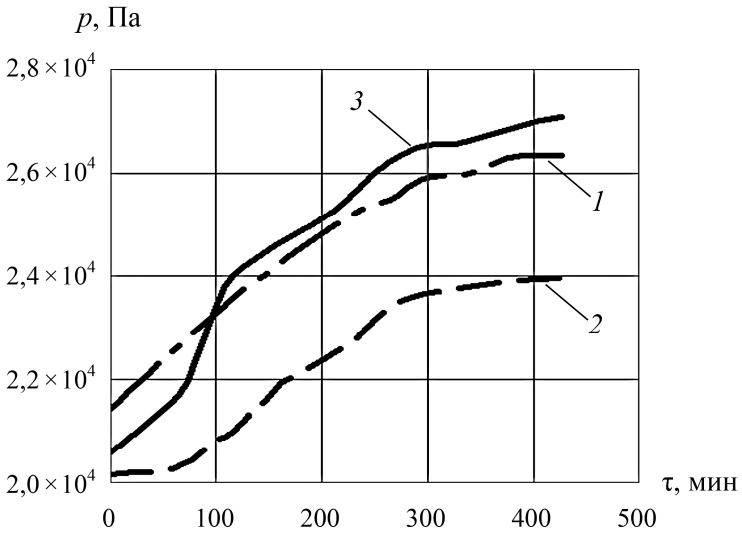


Рис. 4. Зависимость давления от времени нагрева при различных напряжениях на ТЭНе:

1 — $U = 31$ В; 2 — $U = 21$ В; 3 — $U = 37$ В

Обработка результатов экспериментов, приведенных на графиках, по формулам (4) дала средние значения констант уравнения Генри. Для теплоты адсорбции получено значение 17 400 Дж/моль, что на 15% ниже, чем определено динамическим методом. Что же касается постоянной адсорбции, то для нее найдено значение $1,4 \cdot 10^{-5}$ кг/м³, что в 5 раз превышает значение, полученное динамическим методом. Такое большое расхождение может быть связано с тем, что стабилизация температуры и давления не была достигнута. Это привело к снижению теплоты адсорбции, что компенсировалось ростом постоянной адсорбции. Так, например, если взять $Q_{ад} = 20\,430$ Дж/моль, как в динамическом эксперименте, то постоянная адсорбции будет равна порядка $0,4 \cdot 10^{-5}$ кг/м³, что близко к значению динамического метода. Таким образом, в течение 7 ч стабилизация не достигается, и для получения надежных результатов требуется увеличить время выдержки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. Москва, Мир, 1984, 306 с.
- [2] Де Бур Я. *Динамический характер адсорбции*. Москва, 1963, с. 290.
- [3] Брунауер С. *Адсорбция газов и паров. Том 1. Физическая адсорбция*. Москва, Гос. изд-во иностр. лит., 1948, 754 с.
- [4] Дубинин М.М., Плаченев Т.Г., ред. *Цеолиты их синтез, свойства и применение*. Сб. научных трудов 2-го Всесоюзного совещания по цеолитам, 1965, 396 с.
- [5] Малков М.П. и др. *Справочник по физико-техническим основам криогеники*. Москва, Энергоатомиздат, 1985, 432 с.
- [6] Исаев А.В., Кряковкин В.П. О бездренажном хранении криогенных жидкостей. *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология ООО НТЦ ТАТА*. г. Саров, 2008, № 6.
- [7] Исаев А.В., Кряковкин В.П. К вопросу о расчете адсорбционных ловушек. *14 НТК Вакуумная наука и техника*. Москва, МИЭМ, 2007.
- [8] Исаев А.В., Кряковкин В.П. *Влияние встроенных адсорбционных насосов на оценку негерметичности. Проблемы криогенной техники*. Сб. науч. тр. НПО Криогенмаш, 1988.
- [9] Как работает регулятор расхода газа (PPG)
http://www.massflow.ru/info/techinfo/misc/thermal_MFM/
- [10] Исаев А.В., Очков А.А., Кряковкин В.П. К расчету суммарной поглощательной способности криоадсорбционных вакуумных насосов. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*, 2013, № 2 (часть 2).

Статья поступила в редакцию 31.05.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Исаев А.В. Экспериментальное определение параметров уравнений адсорбции. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 5. URL: <http://engjournal.ru/catalog/machin/vacuum/751.html>

Исаев Александр Вадимович — канд. техн. наук, доцент кафедры «Вакуумная и компрессорная техника» МГТУ им. Н.Э. Баумана. e-mail: zhenkong46@yandex.ru