

Динамические характеристики адсорбентов для адсорбционных насосов рефрижераторов растворения

Р. И. Щербаченко, В. Н. Григорьев

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: grigor'ev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 4 июня 1998 г.

Получены изотермы адсорбции ^4He на синтетических адсорбентах (СКФ, СКТ-3, КАУ, СКТ-6А, УСТ, СКН, СКНП-4) при 4,2 К в интервале давлений $1\text{--}10^{-2}$ мм рт.ст. Изучены зависимости давления в адсорбционных насосах от количества адсорбированного газа в условиях, имитирующих работу насосов в рефрижераторах растворения. Установлено, что при постоянной скорости откачки в интервале $(10^{-6}\text{--}10^{-4})$ моль/с давление в насосе в достаточно широком диапазоне практически не зависит от количества адсорбированного гелия. Полученные характеристики могут быть использованы при конструировании насосов для рефрижераторов растворения.

Отримано ізотерми адсорбції ^4He на синтетичних адсорбентах (СКФ, СКТ-3, КАУ, СКТ-6А, УСТ, СКН, СКНП-4) при 4,2 К в інтервалі тиску $1\text{--}10^{-2}$ мм рт.ст. Вивчено залежності тиску в адсорбційних насосах від кількості адсорбованого газу в умовах, що імітують роботу насосів у рефрижераторах розчинення. Встановлено, що при постійній швидкості відкачки в інтервалі $(10^{-6}\text{--}10^{-4})$ моль/с тиск у насосі в достатньо широкому діапазоні практично не залежить від кількості адсорбованого гелію. Отримані характеристики можуть бути використані при конструюванні насосів для рефрижераторів розчинення.

PACS: 67.70+n, 07.30.Cy

Адсорбционные насосы, довольно широко используемые в вакуумной технике [1], нашли в последнее время новую сферу применения в связи с разработкой рефрижераторов растворения ^3He в ^4He с криогенными циклами циркуляции [2–4]. При этом возник интерес к получению дополнительных сведений о характеристиках таких насосов, обусловленный особенностями их работы в рефрижераторах растворения. В высоковакуумной технике в большинстве случаев массовые потоки при откачке газов невелики, поэтому при конструировании адсорбционных насосов достаточно знать только предельные значения давления при данной степени заполнения адсорбента, т.е. изотермы адсорбции, измеряемые в статическом режиме. Для рефрижераторов растворения не меньшее значение имеют динамические характеристики, определяющие способность в течение длительного времени обеспечивать постоянную скорость откачки при довольно значительных массовых

потоках. Сведения о работе насосов в таких условиях весьма ограничены, а порой и противоречивы (см., например, [5]). Так, в [6] установлено, что скорость откачки насоса сохраняется практически постоянной, пока поглощенное количество гелия менее $\approx 2/3$ равновесной емкости адсорбента, определяемой изотермой адсорбции. В то же время в [7] обнаружено понижение скорости откачки с увеличением заполнения, начиная с самых малых значений. Фактически такой же результат приведен и в более поздней публикации [8].

Для обеспечения устойчивой работы рефрижераторов растворения с криогенным циклом циркуляции необходимо найти условия, при которых скорость откачки насосов в течение достаточно длительного времени может сохраняться постоянной. В противном случае неизбежно произойдет нарушение температурного режима работы рефрижератора или, по меньшей мере, существенно усложнится управление его

Значения параметров A и B уравнения (1) для различных адсорбентов

Адсорбент	ρ , г/см ³	A	B	V_0
		см ³ /г		
СКФ	0,35	719	77,2	628
СКТ-3	0,39	644	77,1	560
КАУ	0,58	437	59,7	361
СКТ-6А	0,49	440	41,0	394
СКН	0,40	613	59,4	546
УСТ	0,64	78	12,5	64
СКНП-4	0,34	579	67,8	502
СКНП-4*	0,34	790	97,2	680

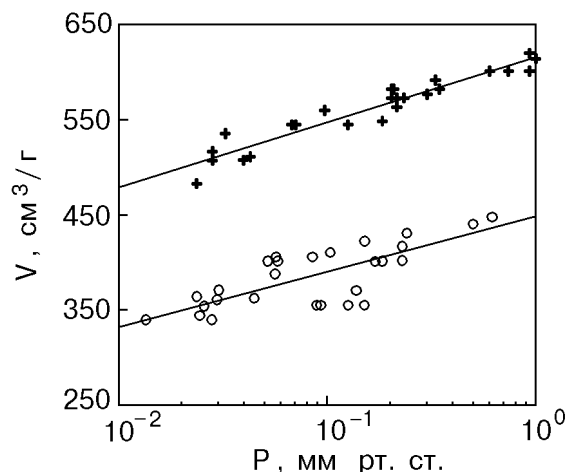


Рис. 1. Изотермы адсорбции ^4He при $T = 4,2$ К синтетическими активированными углями СКН (+) и КАУ (○).

работой. Выяснение этих вопросов и является целью настоящей работы. Кроме того, мы продолжили работу по изучению свойств новых адсорбентов.

Сначала были исследованы изотермы адсорбции ряда новых синтетических адсорбентов. Эксперименты проводились по методике, описанной в [9], при температуре 4,2 К с использованием жидкого гелия в стандартном дюаре, в который погружался исследуемый образец. Давления $P = 1-10^{-2}$ мм рт.ст., соответствующие диапазону рабочих давлений в рефрижераторах растворения, измерялись с помощью терморного вакуумметра, проградуированного для гелия по манометру Мак-Леода. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции ^4He для углей СКН и КАУ при 4,2 К и нормальных условиях.

В пределах разброса данных изотермы адсорбции описываются зависимостью

$$V_a = A + B \lg P. \quad (1)$$

Параметры этой зависимости для изученных образцов содержатся в таблице.

* — данные работы [9].
Кроме значений A и B , соответствующих давлению P в мм рт. столба, в таблице представлены также данные о поглотительной способности адсорбентов V_0 при наиболее характерном давлении в камере испарения рефрижератора растворения $7,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст.

Некоторое различие результатов для СКНП-4 можно объяснить различными партиями этого адсорбента, используемыми нами и в работе [9].

Для дальнейшего исследования были выбраны угли СКН и КАУ. Уголь СКН обладал наилучшей изотермой адсорбции, а для КАУ было характерно самое короткое время установления равновесного давления. Поэтому предполагалось, что в динамическом режиме характеристики адсорбента будут оптимальными,

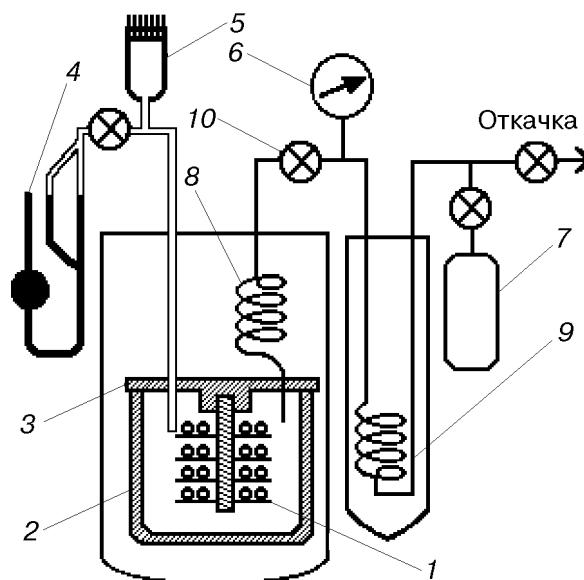


Рис. 2. Конструкция адсорбционного насоса: 1 — адсорбент; 2 — корпус насоса; 3 — крышка; 4 — манометр Мак-Леода; 5 — терморный вакуумметр; 6 — механический манометр; 7 — калиброванный объем; 8 — змеевик; 9 — азотная ловушка; 10 — впускной клапан.

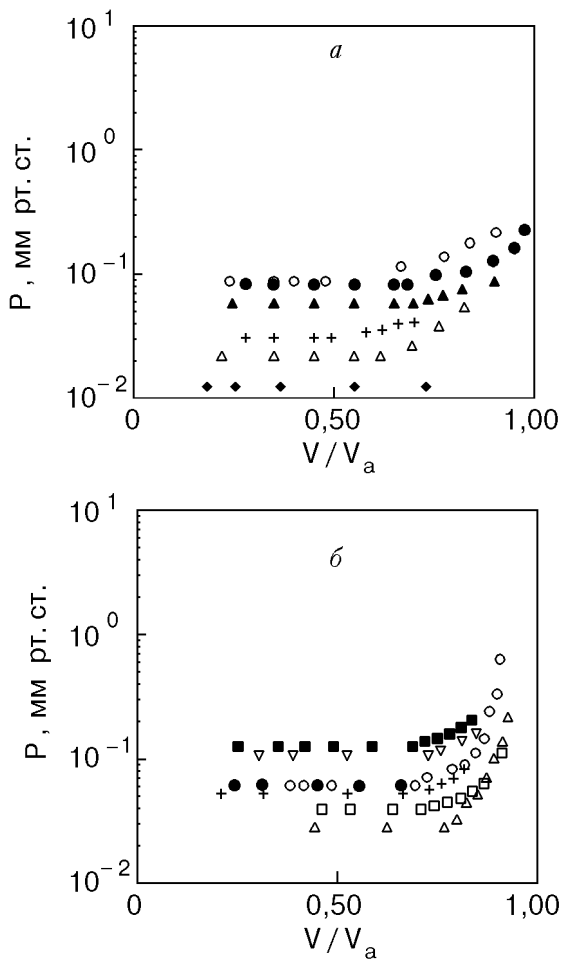


Рис. 3. Зависимость давления от степени заполнения для различных скоростей напуска \dot{V} , мкмоль/с: адсорбент КАУ: 9,6 (◆); 18 (△); 40 (+); 78 (▲); 110 (●); 120 (○) (а); адсорбент СКН: 57 (△); 79 (□); 140 (+); 150 (●, ○) (данные, полученные в разных экспериментах); 230 (▽); 290 (■) (б).

несмотря на сравнительно небольшую адсорбционную способность в равновесных условиях, и уголь КАУ был изучен наиболее подробно.

Измерения проводились с использованием конструкции насоса, представленной на рис. 2. Адсорбент располагался в один слой на тарелочках, насаженных на трубку, расположенную в центре цилиндрического корпуса. Все детали насоса были изготовлены из меди. В большинстве экспериментов использовалось 13 тарелочек, на которых помещалось 8,73 г угля КАУ и 14,35 г угля СКН. Газообразный гелий подавался по трубке, изогнутой в виде спирали 8, находящейся в области жидкого гелия, для того чтобы обеспечить охлаждение поступающего газа. Отдельная трубка использовалась для соединения

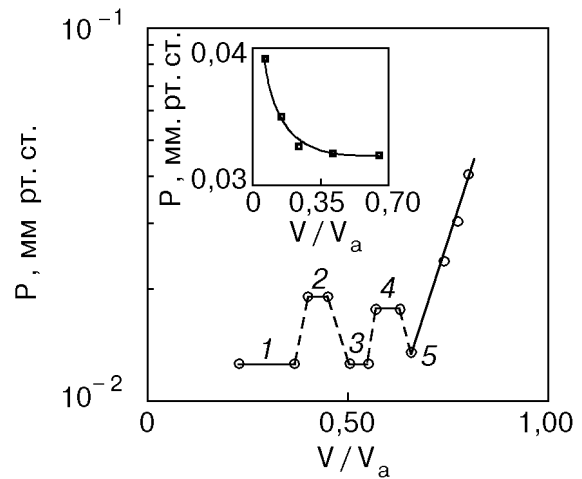


Рис. 4. Зависимость давления в насосе от степени заполнения адсорбента КАУ при ступенчатом изменении потока газа \dot{V} , мкмоль/с: 10 (1); 18 (2); 10 (3); 12 (4); 9,5 (5). На вставке — зависимость давления для силикагеля на начальной стадии эксперимента.

с манометром. Крышка 3 соединялась с корпусом с помощью индиевого уплотнения, обеспечивающего удобную смену образцов.

В экспериментах измерялись зависимости давления в насосе P от количества адсорбированного гелия при постоянной скорости напуска. Скорость напуска \dot{V} варьировалась в диапазоне $(10^{-6}-10^{-4})$ моль/с. Некоторые из полученных зависимостей представлены на рис. 3. Видно, что практически во всех случаях в начальной стадии давление в насосе не зависит от количества адсорбированного газа, причем плато наблюдается при малых скоростях напуска до $0,9V_a$ (V_a соответствует изотерме адсорбции при данном давлении). При увеличении скорости напуска протяженность плато уменьшается. (Отметим, что данные, соответствующие подъему давления, носят лишь качественный характер, поскольку в этих условиях не всегда удавалось обеспечить постоянную скорость напуска).

На рис. 4 представлены аналогичные зависимости, полученные в условиях, когда в ходе эксперимента скорости напуска изменялись ступенчатым образом. Видно, что и в этих условиях также наблюдается плато на зависимости $P(V)$. В наших экспериментах плато существует для всех изученных адсорбентов, что качественно согласуется с данными работы [6]. В настоящее время не представляется возможным однозначно объяснить отсутствие плато в экспериментальных данных, описанных в [7,8]. Это вряд ли может быть связано с большими скоростями откачки, поскольку косвенные оценки

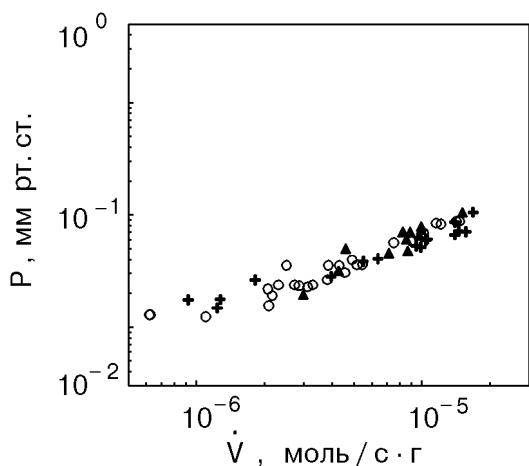


Рис. 5. Зависимость давления в насосе в области плато от скорости напуска газа на единицу массы образца. СКНП-4 (\blacktriangle); КАУ – (\circ); СКН – ($+$)

свидетельствуют о том, что в обоих случаях использовались \dot{V} порядка 10^{-4} моль/с (точные данные в обеих статьях не приведены). Поэтому, скорее всего, отсутствие плато связано с особенностями конструкции насосов; можно, в частности, ожидать, что многослойное расположение адсорбентов влияет неблагоприятно на характеристики насосов. В этой связи стоит упомянуть также, что данные, приведенные в [8], относятся к более низкому, чем в нашем случае, давлению $P = 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. (в [7] $P \sim 10^{-2}$ мм рт.ст.).

Любопытная особенность наблюдалась в начальной стадии эксперимента. В этих условиях, как правило, имело место понижение давления в насосе при увеличении количества адсорбированного гелия, особенно заметное при малых скоростях напуска. Это обстоятельство иллюстрируется на вставке рис. 4, где представлена начальная стадия эксперимента с силикагелем при скорости напуска 10^{-6} моль/с. Такое поведение, по-видимому, может быть объяснено тем, что адсорбированный гелий способствует улучшению охлаждения адсорбента.

По данным, представленным на рис. 3, была построена наиболее существенная для практического использования зависимость давления, обеспечиваемого насосом в области плато, от скорости откачки (рис. 5). Кроме данных для КАУ и СКН на рисунке нанесены также точки, полученные в аналогичных экспериментах с уже использовавшимся в рефрижераторе растворения [4] адсорбентом СКНП-4. Для учета различия масс исследованных образцов по оси абсцисс на рис. 5 отложена скорость откачки, отнесенная к массе

образца. (Предварительные эксперименты с меньшим количеством адсорбента показали, что в области плато при одинаковых давлениях \dot{V} пропорционально массе.) Оказалось, что в таких координатах полученная зависимость в пределах разброса экспериментальных точек является универсальной для всех трех адсорбентов и практически линейна.

Сравнительно слабый рост давления при увеличении скорости откачки, вероятно, связан с тем, что возрастание тепловыделения при адсорбции компенсируется увеличением теплопроводности газа. По-видимому, теплопроводность газа является основным механизмом отвода теплоты адсорбции, что и обеспечивает универсальность найденной зависимости в условиях, когда скорость откачки адсорбента определяется интенсивностью его охлаждения.

Подчеркнем, что зависимости $P(\dot{V})$ оказываются практически совпадающими, несмотря на то, что изотермы адсорбции КАУ существенно отличаются от изотерм адсорбции СКНП-4 и СКН (см. рис. 1). Это обстоятельство подтверждает высказанную во введении точку зрения о том, что изотерма адсорбции не является достаточной характеристикой качества адсорбентов при использовании их в насосах рефрижераторов, а также свидетельствует в пользу предположения о наличии корреляции между быстротой установления равновесного давления в адсорбенте и способностью обеспечить высокую скорость откачки. При этом роль адсорбционной способности отнюдь не исключается, поскольку именно она определяет необходимое количество адсорбента.

Полученные зависимости дают основу для количественных расчетов адсорбционных насосов, используемых в низкотемпературных рефрижераторах растворения и испарения. Разумеется, для обеспечения надежности расчетов необходимо провести исследование в более широком диапазоне параметров и, прежде всего, скоростей откачки, выяснить роль конструктивных особенностей насосов, способы улучшения охлаждения адсорбентов и т.п. Интересно также исследовать степень универсальности зависимости $P(\dot{V})$. Мы надеемся продолжить изучение этих вопросов и поиск новых адсорбентов. Данная работа выполнена с использованием обычного гелия, в то время как в рефрижераторах, как правило, применяется ^3He . Можно надеяться, что, как это было установлено при сравнительном изучении изотерм адсорбции

^3He и ^4He [10,11], отличие окажется чисто количественным, но это требует дальнейшей проверки.

1. А. Н. Волкевич, *Высоковакуумные адсорбционные насосы*, Машиностроение, Москва (1973).
2. V. A. Mikheev, V. A. Maidanov, and N. P. Mikhin, *Cryogenics* **14**, 190 (1984).
3. В. Е. Сивоконь, В. В. Доценко, Л. А. Погорелов, В. И. Соболев, *ФНТ* **19**, 444 (1993).
4. В. А. Майданов, Н. П. Михин, Н. Ф. Омелаенко, Э. Я. Рудавский, А. С. Рыбалко, В. К. Чаговец, В. А. Михеев, П. Мохандас, Б. Р. Кавн, Дж. Сондерс, *ФНТ* **20**, 672 (1994).
5. Б. И. Веркин, В. Н. Григорьев, В. Г. Иванцов, В. А. Коваль, Э. Я. Рудавский, А. А. Голуб, Н. М. Звягина, *Методы получения и измерения низких и сверхнизких температур*, Наукова думка, Киев, (1987).
6. W. Wiedeman and E. Smolic, *Proc. 11-th Int. Cryog. Eng. Conf.*, Brighton, UK (1968), p. 59.
7. Р. Г. Амамчан, С. В. Фаворская, С. Т. Болдарев, *Тез. докл. XXI Всесоюзн. совещ. по физ. низк. температур.*, Харьков (1980), ч. IV, с. 220.
8. В. Г. Колобродов, Л. В. Карнаевич, Т. К. Григорова, А. Н. Скоморохов, *ФНТ* **19**, 331 (1993).
9. Л. С. Дикина, В. Г. Иванцов, Н. Т. Картель, В. Н. Лукашов, В. А. Майданов, В. А. Михеев, *ФНТ* **15**, 532 (1989).
10. P. Roubean, G. Nigohossian, and D. Avenel, *Proc. Colloque. Int., «Le Vide et le Froid»*, Grenoble, France (1969), p. 49.
11. C. Menetrier and P. Roubean, *Rev. Phys. Appl.* **14**, № 2, 131 (1979).

Dynamic characteristics of adsorbents for adsorption pumps of dilution refrigerators

R. I. Shcherbachenko and V. N. Grigor'ev

The data have been obtained on absorption isotherms of ^4He in synthetic adsorbents at temperature of 4.2 K in pressure range $1\text{--}10^{-2}$ torr. The dependencies of pressure on adsorbed gas amount are studied in adsorbent pumps under conditions simulating the pump work in dilution refrigerators. It is found that, at a constant pumping rate in the range ($10^{-6}\text{--}10^{-4}$) mole/s, the pressure in the pumps is practically independent of adsorbed helium amount, in a fairly wide pressure range. The characteristics obtained can be used to design and to develop pumps for dilution refrigerators.