

Динамические характеристики адсорбентов гелия. Влияние условий теплоотвода

Р.И. Щербаченко, В.Н. Григорьев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: grigor'ev@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 21 ноября 2007 г.

Изучены статические и динамические характеристики адсорбента СКН-1К при 4,2 К в условиях, соответствующих работе адсорбционных насосов в рефрижераторах растворения. Показано, что приклеивание адсорбента к охлажденной поверхности приводит к существенному понижению давления в насосе в динамическом режиме. На основе экспериментальных данных для приклеенного и свободно адсорбента произведена оценка гидродинамического вклада в давление, обусловленное сопротивлением пор адсорбента. Оценка находится в пределах погрешности измерений.

Вивчено статичні та динамічні характеристики адсорбенту СКН-1К при 4,2 К в умовах, що відповідають роботі адсорбційних насосів у рефрижераторах розчинення. Показано, що приклеювання адсорбенту до охолодженої поверхні призводить до істотного зниження тиску у насосі в динамічному режимі. На основі експериментальних даних щодо приклеєного і вільного адсорбентів зроблено оцінку гідродинамічного внеску до тиску, що обумовлено опором пор адсорбенту. Оцінка знаходиться в межах похибки вимірювань.

PACS: **68.43.-h** Хемосорбция/физсорбция: адсорбаты на поверхности;
07.30.Cy Вакуумные насосы.

Ключевые слова: адсорбент He, гидродинамический вклад в давление, адсорбционный насос.

При анализе результатов наших предыдущих исследований адсорбентов, пригодных для использования в рефрижераторах растворения [1,2], было установлено, что эффективность работы адсорбционных насосов в значительной мере определяется интенсивностью их охлаждения, и высказано предположение, что в обычных условиях основной вклад дает теплоотвод по газу. В пользу такого предположения свидетельствует, в частности, установление для всех изученных адсорбентов единой зависимости давления гелия над адсорбентом от скорости напуска газа, нормированной на массу адсорбента. Ясно, что при этом важное значение приобретает разработка и изучение способов принудительного охлаждения адсорбентов. В литературе практически нет сообщений на эту тему. Нам известна только одна публикация, в которой была предпринята попытка оценить влияние на работу насоса различных способов размещения адсорбента [3]. В настоящем сообщении приведены результаты систематических исследований в динамических условиях

свободно расположенных и приклеенных адсорбентов.

Основные эксперименты проведены с адсорбентом СКН-1К при температуре 4,2 К с использованием установки, описанной в [2]. Адсорбент был расположен на медных тарелочках, имеющих надежный тепловой контакт со стенками герметичного контейнера, охлаждаемого жидким гелием. Адсорбент либо приклеивали к тарелочке с помощью клея ПВА, разбавленного спиртом в отношении 1:2, либо размещали свободно в один слой. Проводили измерения зависимости давления в ячейке от количества поглощенного газа в статическом режиме (изотермы адсорбции) и динамическом — при различных скоростях напуска газа в диапазоне 10^{-6} – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/с·г. Давление измеряли с помощью манометра Мак-Леода и проградуированного для гелия термпарного манометра в диапазоне 10^{-3} – 10^{-1} мм рт. ст., характерном для работы адсорбционных насосов в рефрижераторах растворения.

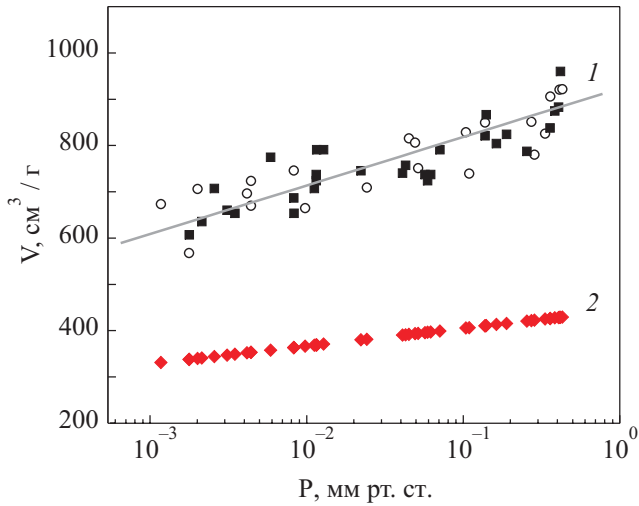


Рис. 1. Изотермы адсорбции для СКН-1К, неприслонный (O) и прислонный (■) (1); для угля БАУ [4] (2).

Скорость напуска гелия измеряли по скорости изменения давления в калиброванном объеме.

На рис. 1 представлены зависимости давления газа в ячейке от количества поглощенного гелия (изотермы адсорбции) для адсорбента СКН-1К и угля БАУ, которые свидетельствуют о заметно более высокой адсорбционной способности СКН-1К. Отметим также, что данные для свободного и прислонного адсорбента в пределах разброса совпадают.

На рис. 2 представлены первичные экспериментальные данные — зависимости давления от количества поглощенного гелия V при различных скоростях напуска газа \dot{V} для неприслонного (а) и прислонного (б) адсорбента. Проведенные ранее эксперименты показали, что подобные зависимости имеют одинаковый вид: область плато при малых заполнениях адсорбента $\gamma = V / V_a$ (V_a — объем поглощенного гелия, соответствующий изотерме адсорбции) и повышение давления при больших. Поэтому в большинстве слу-

чаев измеряли данные только в области плато. Сравнение рис. 2, а и б показывает, что при одинаковых скоростях напуска давление над неприслонным адсорбентом оказывается заметно выше.

Характерной чертой представленных зависимостей является то, что при всех использованных значениях \dot{V} давление над адсорбентом P существенно превышает давление P_a , соответствующее изотерме адсорбции. Такое повышение давления ΔP можно связать с двумя эффектами, возникающими при конечных скоростях напуска газа: увеличением температуры адсорбента T за счет выделения теплоты адсорбции и появлением перепада давления, обусловленного гидродинамическим сопротивлением в узких порах адсорбента. С учетом этого запишем

$$\Delta P = P - P_a = \Delta P_T + \Delta P_h, \quad (1)$$

где $\Delta P_T = \frac{\partial P_a}{\partial T} \Delta T$ — повышение давления за счет роста температуры адсорбента, $\Delta P_h = K \dot{V}$ — перепад давления в порах адсорбента (K^{-1} — эффективная проводимость пор).

Равновесное давление над адсорбентом можно записать в виде

$$P_a = p_0 \exp\left(-\frac{Q_a}{T}\right), \quad (2)$$

где Q_a — теплота адсорбции.

Из (2) при Q_a , не зависящей от температуры, следует

$$\frac{\partial P_a}{\partial T} = \frac{Q_a}{T^2} P_a. \quad (3)$$

Повышение температуры за счет теплоты адсорбции запишем как

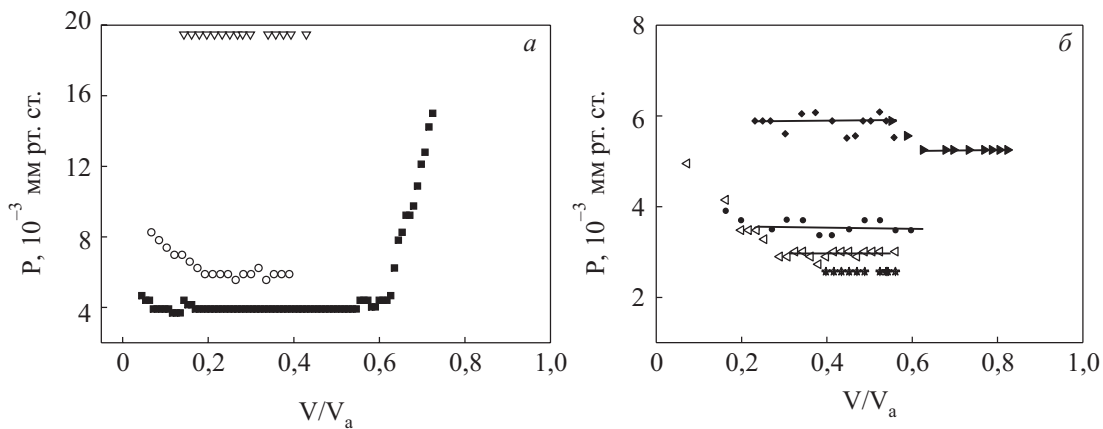


Рис. 2. Зависимость давления в насосе от степени заполнения для различных скоростей напуска \dot{V} , мкмоль/с·г: адсорбент СКН-1К: неприслонный: 7,12 (■), 12,2 (○), 44,8(▼) (а); прислонный: 17,7 (★), 20,9 (◁), 26,9 (●), 39,0 (▶), 43,1 (◆) (б).

$$\Delta T = \frac{\dot{V}Q_a}{\aleph}, \quad (4)$$

где \aleph — эффективный коэффициент теплоотвода от адсорбента.

Подставив (3) и (4) в (1) и, учитывая, что в области плато $P \gg P_a$, получим

$$\frac{P}{\dot{V}} = K + \left(\frac{Q_a}{T}\right)^2 \frac{P_a}{\aleph}. \quad (5)$$

Обратим внимание на то, что и K , и Q_a зависят от степени заполнения адсорбента, причем можно ожидать, что K будет расти по мере увеличения V , поскольку будут заполняться все менее доступные поры, а Q_a уменьшаться. Это обстоятельство способствует постоянству давления по мере возрастания V , однако механизм полного уравнивания гидродинамического и теплового вкладов, обеспечивающий плато на зависимостях $P(V)$, остается не ясным. Выше уже отмечалось, что охлаждение свободно размещенного адсорбента обеспечивается теплоотводом по газу. Поскольку развитая поверхность адсорбентов обеспечивает достаточно высокую теплопередачу на поверхности, то «узким горлом» процесса теплоотвода, по-видимому, является теплопроводность газа \aleph_g и в (5) $\aleph = \aleph_g$. При достаточно низких давлениях, когда длина свободного пробега атомов превышает средний размер пор адсорбента, коэффициент теплопроводности газа приблизительно пропорционален давлению $\aleph_g \approx aP$, и можно записать

$$\frac{P}{\dot{V}_0} = K + \left(\frac{Q_a}{T}\right)^2 \frac{P_a}{aP}, \quad (6)$$

где \dot{V}_0 — скорость напуска для неприклеенного адсорбента.

Для приклеенного адсорбента необходимо дополнительно учесть охлаждение за счет теплопроводности адсорбента. Тогда $\aleph = \aleph_g + \aleph_T$ (\aleph_T — эффективный коэффициент теплопроводности адсорбента), и для приклеенного адсорбента (5) можно записать в виде

$$\frac{P}{\dot{V}_{gl}} = K + \left(\frac{Q_a}{T}\right)^2 \frac{P_a}{\alpha P + \aleph_T}, \quad (7)$$

где \dot{V}_{gl} — скорость напуска для приклеенного адсорбента.

Гидродинамическое сопротивление пор адсорбента, характеризуемое коэффициентом K , может зависеть как от степени заполнения, так и от давления (в кнудсеновской области). Однако его можно считать одинаковым для приклеенного и неприклеенного адсорбента, и это дает возможность с помощью (6) и (7) получить

$$\Delta Z = P \left(\frac{1}{\dot{V}_0} - \frac{1}{\dot{V}_{gl}} \right) = \left(\frac{Q_a}{T} \right)^2 \left[\frac{P_a(T_0)}{\alpha P} - \frac{P_a(T_{gl})}{\alpha P + \aleph_T} \right], \quad (8)$$

где T_0 и T_{gl} — температуры неприклеенного и приклеенного адсорбента, а \dot{V}_0 и \dot{V}_{gl} соответствуют одинаковым давлениям для обоих случаев.

Заметим, что формула (8) получена при условии, что при малом повышении температуры в (2) можно пренебречь изменением предэкспоненциального множителя по сравнению с изменением экспоненты.

На рис. 3 представлены зависимости $P(\dot{V})$, полученные на основании экспериментальных данных, относящихся к области плато. Отметим, что в изученной области скоростей напуска и давлений приклеивание адсорбента обеспечивает более чем пятикратное понижение давления при той же скорости напуска.

Видно, что в пределах разброса зависимости $P(\dot{V})$ являются линейными, и обработка методом наименьших квадратов дает соотношения

$$P \text{ (мм рт. ст.)} = (775 \pm 72) \dot{V} \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С} \cdot \text{Г}} \right) \text{ для свободного адсорбента,}$$

$$P \text{ (мм рт. ст.)} = (144 \pm 8) \dot{V} \left(\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{С} \cdot \text{Г}} \right) \text{ для приклеенного.} \quad (9)$$

Несколько неожиданным оказалось то обстоятельство, что даже для неприклеенного образца зависимость $P(\dot{V})$ оказалась заметно ниже, рассчитанной по универсальной зависимости, найденной в [2]. Возможно, что это свидетельствует о заметно большем вкладе гидродинамического сопротивления в ранее изученных образцах.

С учетом (9) можно получить

$$\Delta Z = (6,3 \pm 1,5) \cdot 10^2 \frac{\text{ММ РТ. СТ.}}{\text{МОЛЬ}}.$$

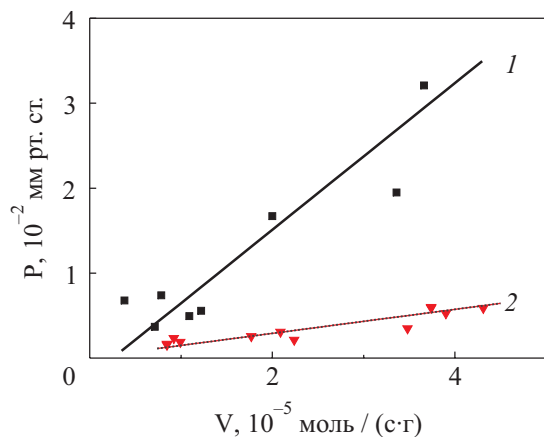


Рис. 3. Зависимость давления на плато от скорости напуска газа: для неприклеенного (1) и приклеенного (2) адсорбента.

Найденное постоянство ΔZ , являющееся фактически следствием линейности зависимостей $P(\dot{V})$, находится в кажущемся противоречии с (8). Однако его можно устранить, если предположить, что приклеивание оказывается достаточно эффективным для того, чтобы в использованном диапазоне P и \dot{V} обеспечить выполнение условий $\aleph \gg aP$ и $P_a(T_{gl}) \approx P_a(4,2 \text{ K})$, а для непрклеенного адсорбента выполняется условие $P_a(T_0) \approx P$.

С учетом отмеченных обстоятельств можно по полученным данным оценить величину K , записав (6) в виде $P/\dot{V}_0 = K + \Delta Z$. Отсюда получаем

$$K = (1,4 \pm 2,2) \cdot 10^2 \frac{\text{мм рт. ст.} \cdot \text{с} \cdot \text{г}}{\text{моль}},$$

т.е. в данном случае гидродинамический вклад в повышение давления в динамических условиях находится в пределах точности измерений и составляет не более трети от ΔP в случае свободного адсорбента. В то же время не исключено, что для приклеенного адсорбента этот вклад является достаточно существенным.

Мы провели также эксперименты с углеродной тканью «Днепр» (активированный углеродный волокнистый материал — АУВМ). Однако в этом случае приклеивание не привело к существенному улучшению динамических характеристик. Причина этого пока не ясна, но также может быть следствием большого гидродинамического вклада.

Таким образом, в настоящей работе изучены характеристики СКН-1К в равновесных и динамических условиях.

Установлено, что адсорбционная способность этого адсорбента существенно выше, чем у активированного угля и других изученных ранее адсорбентов.

Подтверждено предположение, что для свободно расположенного адсорбента основным способом охлаждения является теплоотвод по газу.

Показано, что приклеивание адсорбента к охлажденной подложке обеспечивает достаточно эффективное охлаждение и более чем в 5 раз понижает давле-

ние в динамических условиях. Оценка гидродинамического вклада в повышение давления в динамических условиях, обусловленного сопротивлением потоку пор адсорбента, на основе полученных экспериментальных данных показала, что он находится в пределах погрешности измерений.

Работа выполнена при поддержке грантов CRDF (проект 2853), УНТЦ (проект 3718) и МОН Украины М 226.

1. V.N. Grigor'ev and R.I. Shcherbachenko, *Cryogenics* **32**, 211 (1992).
2. Р.И. Щербаченко, В.Н. Григорьев *ФНТ* **24**, 1105 (1998).
3. N. Wiedeman and E. Smolik, *Proceed 11-Intern. Cryog. Eng. Conference*, Brighton, UK (1968), p. 59.
4. М.Ф. Федорова, *Препринт ФТИ АН УССР*, Харьков (1962).

Dynamic characteristics of helium adsorbents. The influence of heat removal

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

The static and dynamic characteristics of adsorbent SKN-1K are studied at 4.2 K in conditions corresponding to the adsorption pumping in dilution refrigerators. It is shown that gluing the adsorbent to the cooled surface decreases essentially the pressure in the dynamic regime of the pump. Using the experimental data of glued and free adsorbent, the estimation is made for hydrodynamic contribution in the pressure due to resistance of adsorbent pores, demonstrating that contribution to be within accuracy of measurement.

PACS: **68.43.-h** Chemisorption/physisorption: adsorbates on surfaces;
07.30.Cy Vacuum pumps.

Keywords: adsorbent He, hydrodynamic contribution in the pressure, adsorption pumping.