

КОНДЕНСАЦИЯ И ИСПАРЕНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА НАНОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

*Кутаров В.В., д-р физ.-мат. наук, **Лапардин Н.И., канд. техн. наук, доцент

*Длубовский Р.М., *Шевченко В.Н.

*Научно-исследовательский институт физики ОНУ им. И.И. Мечникова, г. Одесса

**Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса

Рассмотрено теоретическое описание процессов капиллярного испарения и конденсации в формализме теории подобия для модели щелевидных пор. Для описания адсорбционной ветви петли гистерезиса использовано уравнение Френкеля-Холси-Хилла. Уравнение десорбционной ветви петли гистерезиса получено на основании совместного решения уравнения для изменения потенциала Гиббса с учетом функции связности пор, и уравнением Лапласа, записанного для условий бесконечно вытянутого мениска. Получено уравнение, связывающее относительное давление адсорбата в объемной фазе для десорбционной ветви петли гистерезиса с определяющими параметрами адсорбционной системы.

На примере изотермы адсорбции паров воды на образце нанопористого активного угля марки Фильтрасорб F-300 показана применимость разработанной теории для описания адсорбционного гистерезиса на адсорбентах с порами в виде открытой щели.

Theoretical description of processes of capillary evaporation and condensation in formalism of theory of similarity is considered for the model of slotted pores. For description of adsorption branch of hysteresis loop is used Frenkel-Khol'si-Khill equation. Equation of desorption branch of hysteresis loop was got on the basis of joint decision of equation for the change of Gibbs potential taking into account the function of connectedness of pores, and by of Laplace equation, written in for the terms of infinitely prolate meniscus. Equation, relating relative of adsorbate pressure in a by volume phase for the desorption branch of hysteresis loop with the determining parameters of the adsorption system, was got.

On the example of adsorption isotherm of water steams on the sample of nanoporous active carbon of brand of Fil'trasorb F-300 applicability of the developed theory is rotined for description of adsorption hysteresis on adsorbents with pores as the opened crack.

Ключевые слова: адсорбция, щелевидные поры, конденсация, изотерма, пары воды.

Введение. Исследование явления распределения конденсированной фазы при адсорбции газов и паров в нанопористом пространстве адсорбентов и катализаторов актуально для решения многих задач теории строения, синтеза и практического их использования. Строение внутренней пористой капиллярной структуры реальных адсорбентов отличается большим разнообразием геометрических форм. Особый интерес представляют щелевидные поры, присутствующие в большинстве природных и синтетических адсорбентов.

Для идеальной модельной щелевидной поры принимается, что стенки поры плоские, гладкие и параллельные друг другу. В порах подобного строения поверхность раздела адсорбент — пар не искривлена. В процессе адсорбции при давлении ниже давления насыщения на стенках поры образуется пленка адсорбата по механизму физической адсорбции. Однако капиллярная конденсация не имеет места, так как радиус кривизны плоской поверхности равен бесконечности. После того, как пора целиком заполняется по адсорбционному механизму, в ней образуется цилиндрический мениск. В этом случае капиллярное испарение будет контролироваться этим мениском. Следовательно, следует рассматривать два различных механизма: полислоенная адсорбция в прямом и капиллярное испарение в обратном процессах. Разные механизмы в прямом и обратном процессах определяют природу адсорбционного гистерезиса типа НЗ. В реальных пористых структурах стенки пор в редких случаях строго параллельны, совершенно плоские и гладкие, а ход десорбционного процесса во многом определяется функцией связности пор. Причем связность множества пор незаполненного адсорбента существенно отличается от связности множества пор при их освобождении от конденсата [1]. Четкое разделение конденсации по адсорбционному механизму и капиллярного испарения для щелевидных пор возможно лишь в определенном интервале относительных давлений адсорбата в объемной фазе.

Ранее в работе [2] была решена задача для описания процесса капиллярного испарения на природном материале Шунгит для значений давлений адсорбата в объемной фазе ниже области потери устойчивости пленки адсорбата при учете изменения функции связности для множества пор и изменения их ширины в

процессе адсорбции-десорбции. Целью настоящей работы является теоретическое описание процесса капиллярного испарения для модели щелевидных пор для активных углей.

Теория. Остановимся, коротко, на основных положениях теории процесса капиллярного испарения из щелевидных пор, подробно описанной в работе [2].

Для открытой щелевидной поры постоянной ширины d находящейся в контакте с газом при температуре T и относительном давлении $\phi = p/p_s$, где p и p_s — равновесное давление и давление насыщения адсорбата в объемной фазе, соответственно, изменению потенциала Гиббса dG , соответствующее процессу переноса dN молей вещества из конденсированной фазы в газовую, определится как:

$$dG = (\mu_a - \mu_g) dN + \eta \gamma dA + (\lambda - \lambda_s) p^2 dV, \quad (1)$$

где γ — поверхностное натяжение;

V — мольный объем адсорбата;

dA — изменение величины поверхности раздела фаз;

η — коэффициент связности пор;

λ, λ_s — изотермическая сжимаемость пористого тела и материала каркаса пористого тела, соответственно [3,4].

В первом слагаемом уравнения (1) μ_a — потенциал адсорбированной фазы толщиной t определяется уравнением полислоистой адсорбции Френкеля-Холси-Хилла (ФХХ):

$$\mu_a = \mu_l - F(t), \quad (2)$$

где μ_l — потенциал объемной жидкости при той же температуре, а функция $F(t)$ как:

$$F(t) = bt^{-1/\alpha}, \quad (3)$$

где b и α — параметры уравнения ФХХ рассматриваемой изотермы полислоистой адсорбции.

Функция $F(t)$ определяется для $t > t_k$ — критическая толщина адсорбционной пленки.

Величина потенциала газовой фазы μ_g в условиях равновесия определяется соотношением $\mu_g = \mu_l + RT \ln \phi$.

В термодинамике поверхностных явлений строго показано, что для произвольной поверхности изменение площади поверхности системы при изменении ее объема в условиях равновесия обратно пропорционально среднему радиусу кривизны [5]. Для уравнения (1) это условие запишется в следующем виде:

$$\frac{dA}{dN} = \frac{V_l}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}, \quad (4)$$

где V_l — мольный объем адсорбата;

R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны поверхности.

Рассмотрим произвольную точку P на поверхности мениска, находящуюся на расстоянии $X = d/2 - t$ от середины поры (рис. 1). Потенциал адсорбционной фазы в точке P равен $\mu_a(t)$.

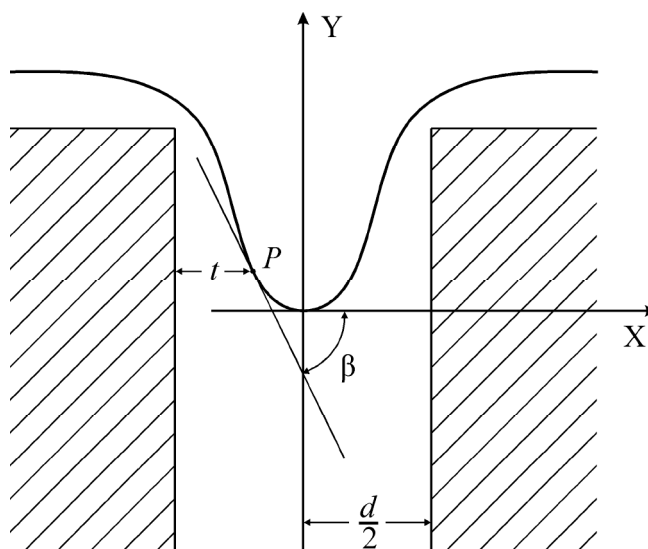


Рис. 1 – Осевое сечение мениска

Для цилиндрического мениска радиус R_2 в формуле (4) бесконечно велик. Кривизна R_1^{-1} в точке P отрицательна и связана с формой кривой, описывающей профиль мениска, уравнением Лапласа :

$$-\frac{1}{R_1} = y'' \frac{1}{[1 + (y')^2]^{3/2}}. \quad (5)$$

В уравнении (5) y — ордината точки P сечения мениска в щелевидной поре. Если в первом приближении не принимать во внимание изменение границ поры, связанное с ее расширением при конденсации и сжатием при испарении, то уравнение (5) с помощью тригонометрической подстановки приводится к виду:

$$-\frac{1}{R_1} = \frac{d}{dX}(\sin\beta), \quad (6)$$

где β — угол, образованный касательной в точке P с осью ординат.

В работе [2] показано, что уравнения (1), (2) и (4) и (6) приводят к следующему уравнению для расчета величины относительного давления адсорбата в объемной фазе:

$$-\ln x_d = \frac{\eta\gamma V_l + \int_t^d F(t)dt + \gamma p^2 V_l}{RT(d-t)}, \quad (7)$$

где x_d — относительное давление адсорбата в объемной фазе для десорбции.

Формулу (7) следует привести к виду, удобному для практических расчетов. Параметры t и d определяются для давлений адсорбции p_a и десорбции p_d по уравнению ФХХ, которое для удобства расчета изотермы легко преобразовать к виду:

$$t = \frac{\sigma}{a_m} \left(\frac{b}{-\ln x_a} \right)^\alpha, \quad (8)$$

где x_a — относительное давление адсорбата в объемной фазе при адсорбции;

σ — ван-дер-ваальсовский диаметр молекулы;

a_m — двумерная плотность монослоя.

Соотношения (3), (7) и (8) приводят к следующему уравнению для давления десорбции:

$$-\ln x_d = A - B + C \quad (9)$$

где

$$A = \frac{\eta\gamma V_l}{RT\sigma} \left(\frac{a_m}{b^\alpha} \right) \frac{1}{(-\ln x_a)^{-\alpha} - (-\ln x_d)^{-\alpha}}; \quad (10)$$

$$B = \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right) \frac{(-\ln x_a)^{1-\alpha} - (-\ln x_d)^{1-\alpha}}{(-\ln x_a)^{-\alpha} - (-\ln x_d)^{-\alpha}}; \quad (11)$$

$$C = \frac{b^\alpha \lambda p^2 V_l}{a_m RT}. \quad (12)$$

Эксперимент и обсуждение результатов. Для исследования материалов с высокоразвитой нанопористой структурой, наиболее пригоден адсорбционно-структурный метод, первоисточником данных для которого является изотерма адсорбции.

В качестве модельного нанопористого тела с щелевидными взаимосвязанными порами в данной работе был использован активный гранулированный уголь марки Фильтрасорб F-300 производства фирмы Chemveron Carbon. Выбор данного материала в качестве модельного объекта обусловлен наличием достаточно полной информации о геометрическом строении пор данного угля по результатам рентгеноструктурного анализа.

Выбор паров воды в качестве тестирующего адсорбата обусловлен малым значением площади посадочной площадки, что позволяет сканировать капилляры с эффективным диаметром до 0,35 нм.

Адсорбцию паров воды образцами активного угля исследовали в термостатированной при $294,0 \pm 0,2$ К вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами Мак Бена-Бакра. Образцы угля массой $(1,0 - 2,0) \cdot 10^{-4}$ кг предварительно сушили при 383 К, вакуумирование осуществляли с помощью форвакуумного и парамасляного диффузионного насосов в течение 8 часов. Остаточное давление (0,13–0,013 Па) контролировали ионизационно-термопарным вакуумметром ВИТ-2М. Напуск водяных паров производили после достижения образцами постоянной массы. Парциальное давление газа-сорбата регистрировали с помощью U-образного ртутного манометра. Погрешность измерения $\pm 2,6$ Па. Время установления равновесия для образцов активного угля 24 ч. Изменение массы образцов в результате сорбции

и разность уровней U-образного манометра контролировали с помощью катетометра КМ-6. Ошибка измерений не превышала $\pm 2\%$.

Изотерма адсорбции паров воды на образце нанопористого угля Фильтрасорб F-300 с ветвями адсорбции и десорбции представлены на рис. 2.

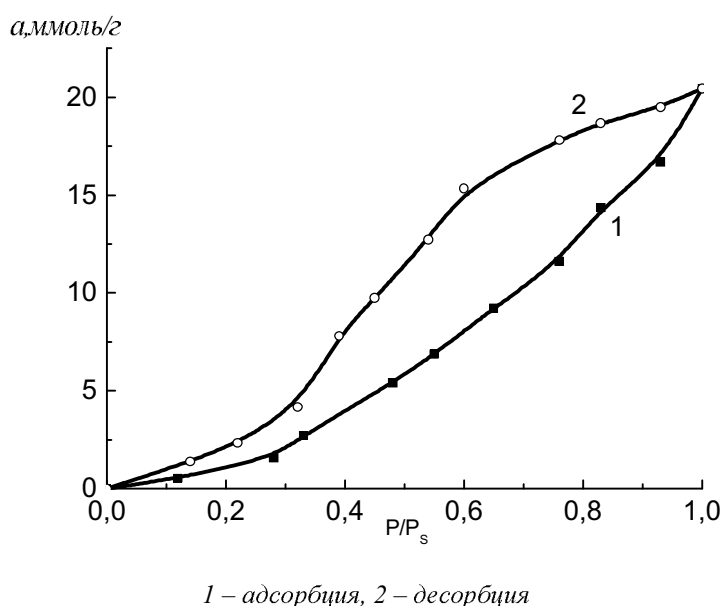


Рис. 2 – Изотерма адсорбции паров воды активным углем Фильтрасорб F-300

По классификации ИТРК эта изотерма относится к изотермам типа III согласно адсорбционной теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [6].

Для анализа экспериментальных данных уравнение (8) представляется в следующем виде:

$$\ln a = \alpha \ln b - \alpha \ln(-\ln x). \quad (13)$$

На рис. 3 анализируемая изотерма представлена в координатах уравнения (13).

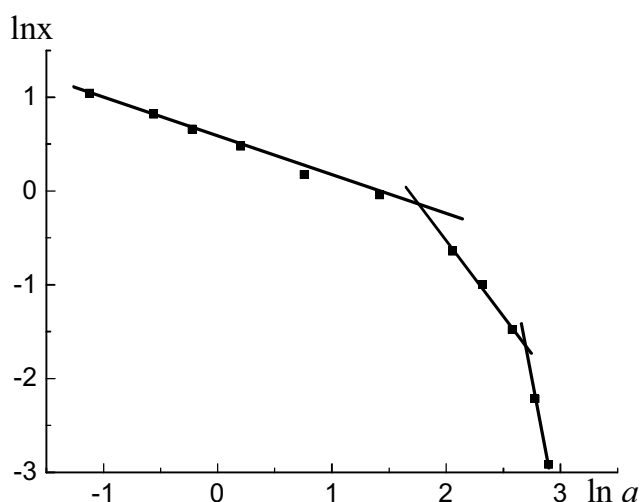


Рис. 3 – Адсорбционная ветвь изотермы паров воды активным углем Фильтрасорб F-300 в координатах уравнения (13)

На рис. 3 можно четко выделить область существования устойчивой пленки конденсата $\leq x \leq 0,8$. При величине относительного давления адсорбата в объемной фазе $x > 0,8$ пленка конденсата теряет устойчивость и в дальнейшем в мезапорах происходит капиллярная конденсация.

При обратном движении по десорбционной ветви петли гистерезиса капиллярное испарение контролируется цилиндрическим мениском. Однако область, в которой возможен процесс капиллярного испарения

рения ограничен слева величиной относительного значения давления адсорбата в объемной фазе значением $x \approx 0,6$. Для $x < 0,6$ толщина пленки конденсата, выраженная в величинах ванн-дер-ваальсовского диаметра молекулы (σ) имеют значения $t < 2$. Для пор щелевидной формы, поры с шириной $d \approx 2\sigma$ относятся к микропорам, а фазовое состояние конденсата следует рассматривать как одномерную фазу [6]. Таким образом, применимость уравнения (8) ограничивается интервалом $0,6 < x \leq 0,8$. Параметры уравнения (8) равны $\alpha = 0,48$; $b = 2,1$; $a_m = 6$ ммоль/г. В дальнейших расчетах были приняты следующие значения теплофизических характеристик адсорбата $\sigma = 2,85 \cdot 10^{-10}$ м, $\gamma = 71,2 \cdot 10^{-3}$ н/м, $V_l = 18 \cdot 10^{-6}$ м³/моль [7]. Для того, чтобы по уравнениям (9) рассчитать десорбционную ветвь петли гистерезиса необходимо иметь данные о значении коэффициента связности η . Поэтому, первоначально получим значения η по экспериментальной изотерме. Для этого преобразуем формулы к виду:

$$\eta = \frac{RT\sigma b^\alpha}{\gamma V a_m} \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} M - \ln x_d N \right), \quad (14)$$

где $M = [(-\ln x_a)^{1-\alpha} - (-\ln x_d)^{1-\alpha}]$, $N = [(-\ln x_a)^{-\alpha} - (-\ln x_d)^{-\alpha}]$, $\Psi = \frac{\gamma V}{-\sigma RT \ln x_d}$.

По формуле (14) на основании экспериментальной изотермы (рис. 2) была рассчитана зависимость коэффициента связности пор от ширины поры в области капиллярного испарения (рис. 4).

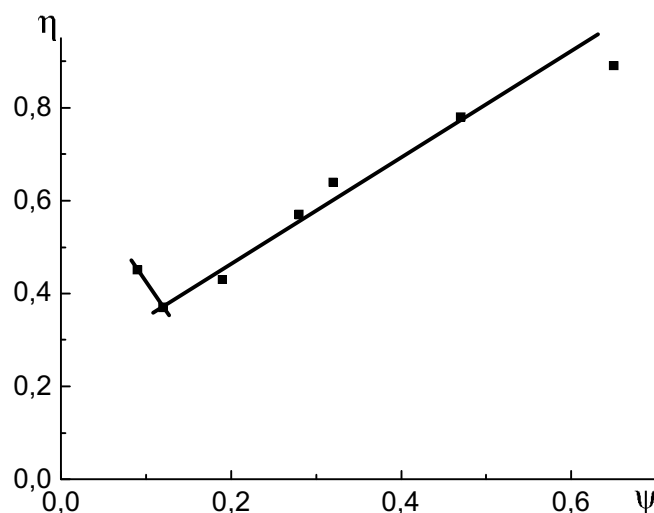


Рис. 4 – Зависимость коэффициента связности от ширины поры ψ

На рис. 4 четко видно линейная зависимость коэффициента связности пор от ширины поры ψ . Крайние правые и левые точки на графике существенно отклоняющиеся от общей зависимости, характеризуют область применимости уравнения для описания десорбционной ветви петли гистерезиса (уравнения (9)–(12)). Как показано в работе [2] величиной C (9) при $T = 300$ К можно пренебречь. С использованием полученных данных по коэффициенту связности уравнение (9) дает возможность рассчитать десорбционную ветвь петли гистерезиса с максимальной относительной ошибкой ± 10 %.

Выводы

Показано, что десорбционная ветвь петли адсорбционного гистерезиса в необратимых процессах конденсации и испарения паров воды на нанопористых адсорбентах однозначно определяется при совместном решении уравнений Лапласа, Кельвина и Френкеля-Холси-Хилла. Стохастическая геометрия пространства пор характеризуется увеличением коэффициента связности с увеличением ширины поры.

Литература

1. Everett D.H. in “Characterisation of Porous Solids” (eds. S.J., Gregg, K.S.W. Sing, H.F.Stoeckli). – 1979. London. – P.229-234.
2. Кутаров В.В. Адсорбционный гистерезис для моделей щелевидных пор / В.В. Кутаров, Ю.И. Тарасевич, Е.В. Аксененко и др. Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85.– № 7. – С.1328-1333.
3. Русанов А.И. Доклады Академии наук (Россия). – 2006. – Т. 406. – С. 776.

4. Русанов А.И., Куни Ф.М. // Журн. общей химии. – 2007. – Т. 77. – С. 404.
5. Смирнов Б.М. Успехи физ. наук. – 1987. – Т. 152. – Вып.1. – С. 133.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
7. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1971.

УДК 532.133:536.71

ДАВЛЕНИЕ КИПЕНИЯ И ВЯЗКОСТЬ СМЕСИ СМАЗОЧНОГО МАСЛА ISO 68 И ХЛАДАГЕНТА R410A

Лапардин Н.И., канд. техн. наук, доцент
Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса

Давление кипения и вязкость смеси синтетического полиолэфирного смазочного масла ISO 68 и хладагента R410A были измерены в диапазоне температур от 233 до 373 К, при давлениях от 0,1 до 5,5 МПа, и массовой концентрации масла от 30 до 90 %. Предложены корреляционные уравнения, которые с достаточной точностью описывают давление кипения и вязкость в указанном диапазоне температур и состава смеси.

Vapor pressure and viscosity of the mixture of the lubrication oil ISO 68 with the refrigerant R410A have been measured over a temperature range from 233 to 373 K, a pressure range from 0,1 to 5,5 MPa, and a range of oil mass composition from 30 to 90 %. Correlation equations provided sufficiently accurate description of vapor pressure and viscosity in the indicated range of temperature and composition are proposed.

Ключевые слова: смеси, температура, давление, вязкость, хладагент, смазочное масло.

Введение. Хладагент R410A представляет собой зетропную смесь R32/R125 с массовыми долями 50/50 % и является озонобезопасным, свободным от хлора холодильным агентом, относящимся к группе гидрофторуглеродов. Окончательный выбор альтернативного хладагента должен проверяться на совместимость с оборудованием и конструктивным исполнением всей системы, тем не менее, существуют рекомендации по использованию R410A

- в герметичных, полугерметичных и негерметичных поршневых компрессорах низкотемпературного торгового оборудования;
- в негерметичных поршневых компрессорах высокой холодопроизводительности в торговом и промышленном холоборудовании;
- в полугерметичных, негерметичных поршневых, а также винтовых компрессорах воздушных кондиционеров.

Еще один аспект применения новых экологически безопасных хладагентов при проектировании холодильных компрессоров с высокими энергетическими показателями связан с использованием новых смазочных масел. В соответствии с требованиями, предъявляемыми к холодильным компрессорам и системам, они должны смешиваться и растворяться в альтернативных хладагентах и обладать в смесях с ними достаточной величиной вязкости даже при значительном повышении температуры. Синтетические смазочные масла, в том числе полиолэфирные, отвечают этим требованиям и могут быть использованы в различных типах выпускаемых промышленностью компрессоров, а сведения о свойствах смесей смазка-хладагент становятся весьма важными и крайне необходимыми. Этим определяется актуальность проведения исследований термодинамических и транспортных свойств как раздельно масла и хладагента, так и смеси масло-хладагент.

Настоящая работа является продолжением исследований свойств смесей синтетических смазочных масел с хладагентами серии R400 [1-4] и посвящена измерениям парожидкостного равновесия и вязкости смеси смазочного масла ISO 68 с хладоном R410A. Особое внимание было уделено разработке корреляционных уравнений, основанных на полученных экспериментальных данных, и передающих термическую и концентрационную зависимость давления кипения и вязкости маслехладоновых смесей.

Экспериментальные методы и результаты измерений. Для получения данных о фазовом равновесии жидкость-пар (P - T - x) была использована ячейка постоянного объема, размещавшаяся в термостате. Ячейка заправлялась определенным количеством масла и хладагента таким образом, чтобы паровое пространство при этом было минимальным. К ней присоединялся цифровой преобразователь давления, с помощью которого определялось давление кипения. Температура измерялась образцовым платиновым термометром сопротивления. Валовая концентрация определялась по массе компонентов, а масса нахо-