

Кинетика диффузии водяного пара в активированном угле

© Д.М. Курмашева, П.О. Капралов, В.Д. Травкин, В.Г. Артёмов, В.И. Тихонов, А.А. Волков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: darya_mk@inbox.ru

(Поступило в Редакцию 2 августа 2013 г.)

Описан экспериментальный метод исследования быстропротекающих процессов сорбции паров воды мелкодисперсными и пористыми материалами. Концентрация газообразных молекул воды детектируется в процессе адсорбции диодно-лазерным спектрометром. Кинетические кривые давления регистрируются во временном окне 10^{-1} – 10^3 с и анализируются в рамках аналогии диффузионного потока с электрическим током в разветвленной RC-цепи. Предлагаемая модель устанавливает связь между измеряемыми кинетическими кривыми и структурными параметрами среды.

Введение

Молекулы воды — неотъемлемые участники всех природных и технологических процессов. Адсорбированные молекулы воды оказывают существенное влияние на свойства любых объектов — от адсорбентов, катализаторов и пленок [1], до электротехнических и строительных материалов [2,3]. С кинетикой сорбции молекул H_2O связаны процессы намокания, набухания, осушения, затвердевания, наполнения, растворимости.

Наиболее распространенными методами изучения адсорбции газов являются объемный и гравиметрический методы [4]. Кинетические процессы адсорбции и диффузии газов всесторонне изучаются экспериментально и теоретически, создано множество моделей [5–8]. Однако до сих пор не существует фундаментальных теоретических обобщений, касающихся именно молекул воды, в кинетических процессах взаимодействия с мелкодисперсными и пористыми средами, так как динамика молекулярных систем сложна для прямого экспериментального наблюдения.

В настоящей работе описываются эксперименты по изучению динамики сорбции водяного пара объемным методом с использованием абсорбционной диодно-лазерной спектроскопии молекул H_2O . Предлагается модель описания экспериментальных кривых зависимости давления от времени $p(t)$ молекул H_2O над адсорбентом, полученных при установлении сорбционного равновесия, основанная на аналогии с релаксационными процессами перетекания заряда $q(t)$ в электрической цепи.

1. Экспериментальная часть

Главная особенность предлагаемого метода — применение в качестве детектора водяного пара селективного по молекулам H_2O ИК-спектрометра на основе перестраиваемого в диапазоне 5392 – 5397 cm^{-1} (1.855 – 1.853 μm) диодного лазера (ДЛ) [9–12]. Исследуемый водяной пар зондируется инфракрасным излу-

чением на частотах резонансного поглощения молекул воды и по коэффициенту поглощения определяется концентрация поглощающих молекул и соответствующее ей давление. Парциальные давления водяного пара в диапазоне от 0.01 до 20 Торг измеряются с точностью 1%.

Схема эксперимента представлена на рис. 1, а. Вакуумная часть состоит из дозирующего измерительного объема $V_1 = 44$ cm^3 с водяным паром, и дозируемого объема с адсорбентом $V_2 = 13.6$ cm^3 , в который пар перепускается. Второй объем термостатируется в диапазоне 0 – $100^\circ C$ с точностью $0.1^\circ C$. Эксперимент состоит в перепускании отмеренной по давлению порции водяного пара из объема V_1 в объем V_2 путем открытия разделительного крана за время менее 0.2 с. При этом в объеме V_1 осуществляется непрерывный мониторинг концентрации молекул воды с временным разрешением 0.3 с посредством ДЛ-спектрометра.

Режимы предварительной обработки пробы подбирались исходя из возможности удаления не менее 95% воды, физически адсорбированной на поверхности образца. Степень дегазации оценивалась по адсорбционной способности пробы до и после обработки в различных

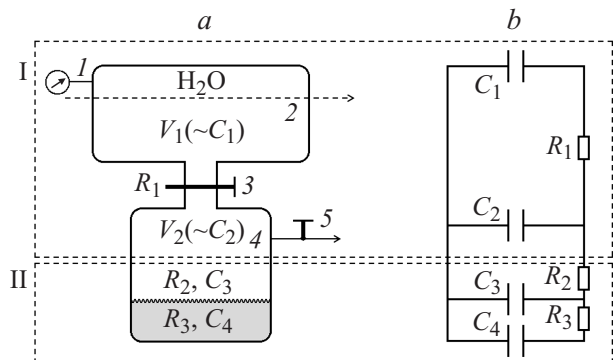


Рис. 1. а — схема эксперимента по сорбции водяного пара: 1 — манометр, 2 — объем с водяным паром, зондируемый лазерным излучением, 3 — разделительный кран, 4 — объем с образцом, 5 — вакуумная откачка; б — эквивалентная RC-цепь. I — аппаратная часть установки, II — адсорбент.

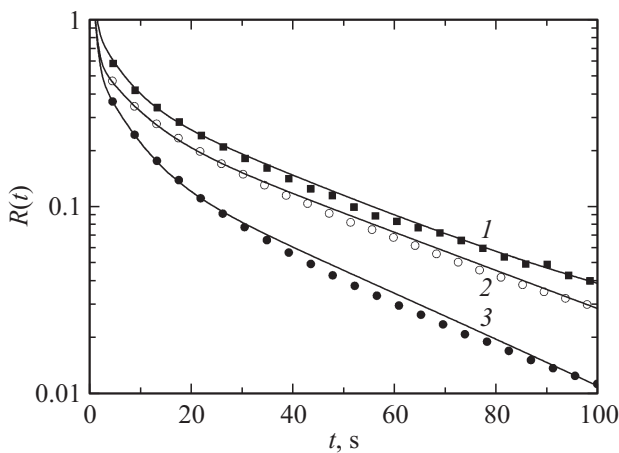


Рис. 2. Временная зависимость давления водяного пара в приведенных координатах при адсорбции на пористо-гранулированном активированном угле в зависимости от температуры: 1 — 296, 2 — 288 и 3 — 283 К. Точки — эксперимент, линии — модель.

режимах. Минимальные время и температура обработки подбирались таким образом, чтобы адсорбционная способность образца менялась незначительно с их дальнейшим увеличением. В настоящей работе при предварительной подготовке адсорбентов применялись отжиг в течение 1 h при 200°C и последующая вакуумная откачка в течение ~ 1 h до давления в вакуумной системе не выше 10 мТорг.

Для проведения экспериментов использовались образцы активированного угля марки ФАС-Э с размером гранул 1.6–2 мм. Навеска адсорбента выбиралась исходя из возможности однослойного покрытия дна дозируемой кюветы. Масса образца составляла $m = 0.42 \pm 0.02$ г. В ходе экспериментов дозируемый объем термостатировался при трех различных температурах: 10, 15 и 23°C с точностью 0.1°C.

Результаты измерений в виде временных зависимостей безразмерных функций $R(t) = 1 - (p_0 - p(t)) / (p_0 - p_b)$, где p_0 — начальное давление, p_b — давление при установившемся равновесии в системе пар-адсорбент, представлены на рис. 2. Кривые демонстрируют монотонный спад с различной скоростью, которая растет с уменьшением температуры. Ранее было показано [11], что экспериментальные кривые хорошо описываются суммой n экспоненциальных функций

$$p(t) = A + \sum_{i=1}^n B_i \exp(t/\tau_i), \quad (1)$$

где A , B_i и τ_i — коэффициенты, определяемые из опыта.

2. Моделирование

Процессы диффузии в средах во многом аналогичны процессам вязкого течения в капиллярах [13], электропроводности и теплопроводности [14,15] и потому

описываются подобными дифференциальными уравнениями. В настоящей работе для моделирования экспериментальных данных используется аналогия между диффузией молекул в пористой среде и электрическим током в разветвленной RC-цепи [16]. Система соединенных пор различного объема и диаметра адсорбента моделируется электрической схемой, состоящей из емкостных и резистивных элементов (рис. 1, б). Релаксация давления в измерительной кювете при этом аналогична уменьшению напряжения (заряда) на конденсаторе C_1 .

В простейшем случае схема модельной цепи включает три последовательных RC-элемента. Первый отвечает за аппаратную часть адсорбционной системы, включающую объемы измерительного и перепускного трактов, а также пространства над поверхностью адсорбента, второй моделирует внешнюю поверхность пористого гранулированного адсорбента, третий — внутренние поры адсорбента. На практике часто недостаточно использование одного конденсатора электрической цепи, отвечающего общему объему внутренней системы пор. В этом случае внутренняя пористая структура адсорбента разбивается на несколько объемов, которые последовательно заполняются молекулами воды по мере их продвижения вглубь адсорбента.

Аналитический вид модельной зависимости $U(t)$ напряжения на конденсаторе C_1 , которой ставится в соответствие давление $p(t)$ в измерительной кювете, находится в результате подгонки под эксперимент решения системы дифференциальных уравнений, включающих правила Кирхгофа для токов и напряжений, в соответствии с формулой

$$U(t) = A + \sum_{i=1}^n B_i \exp(\beta_i t), \quad (2)$$

где коэффициенты A , B_i и β_i — функции аргументов C_i и R_i .

Ввиду одинакового вида функций (1) и (2) можно провести аналогию между входящими в них коэффициентами. В нашей модели емкости C соответствует объем V , а проводимости $1/R$ — коэффициент диффузии D . Вводя характерное время релаксации

$$\tau = RC \quad (3)$$

и применяя формулу Эйнштейна–Смолуховского $L^2 = 2D\tau$, где под L понимается диффузионная длина, получаем

$$D = \frac{L^2}{2RC}. \quad (4)$$

При использовании модели (2), выбирается минимальное количество слагаемых n для описания экспериментальных данных. Зависимость (2) с учетом аналогий (3) и (4) и подгонкой параметра τ_i сопоставляется с экспериментом (рис. 2). Подгонка дает значения параметров цепи, из которых прямым расчетом определяются параметры адсорбента. Результаты приведены в таблице.

Параметры, характеризующие диффузию молекул воды в активированном угле, рассчитанные по формулам (3), (4), (6) и (8)

T , К	D_1 , cm^2/s	D_2 , cm^2/s	D_3 , cm^2/s	τ_1 , с	τ_2 , с	τ_3 , с	$\langle d_2 \rangle$, nm	$\langle d_3 \rangle$, nm	Q , kJ/mol	Δ , %
283	100	$3 \cdot 10^{-4}$	$0.78 \cdot 10^{-4}$	$1.35 \cdot 10^{-11}$	13.5	52	326	154	35	± 10
288	100	$3 \cdot 10^{-4}$	$0.63 \cdot 10^{-4}$	$1.35 \cdot 10^{-11}$	14	64.5				
296	100	$4 \cdot 10^{-4}$	$0.78 \cdot 10^{-4}$	$1.35 \cdot 10^{-11}$	9.5	52				

3. Обсуждение результатов

Для правильной оценки количества газа, адсорбированного на поверхности адсорбента, важен учет молекул воды, адсорбированных на стенках измерительного тракта. Предложенная модель позволяет провести этот учет. Масса водяного пара, находящаяся в объеме V_1 , аналогична заряду q_1 конденсатора C_1 . После открытия крана 3 адсорбционной установки происходит перетекание молекул воды в объем V_2 с частичной адсорбцией на стенках системы, причем перепускной тракт, включающий кран 3, в электрической цепи выступает в качестве элемента сопротивления R_1 , а объем V_2 — в качестве конденсатора емкости C_2 (рис. 1). Далее молекулы водяного пара адсорбируются на поверхности пробы, которая обладает некоторой поверхностной „емкостью“, отвечающей C_3 на электрической схеме. Адсорбция и последующая диффузия молекул H_2O ведут к заполнению внутренних пор адсорбента с общим объемом V_4 , который в свою очередь соответствует конденсатору емкости C_4 . Все конденсаторы соединяются через элементы сопротивления R_i , моделирующие ограниченную скорость диффузии и геометрические характеристики среды. Таким образом, эквивалентная RC-цепь дает возможность выделить различные механизмы взаимодействия молекул H_2O с адсорбентом, включая

паразитную адсорбцию на стенках измерительной системы, исключаемую в процессе обработки.

Для оценки вклада аппаратной части измерительной системы, емкости конденсаторов C_1 и C_2 задаются пропорционально исходным объемам V_1 и V_2 соответственно. А сопротивление резистора R_1 рассчитывается из (3) по формуле

$$R_1 = \tau \frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2}, \quad (5)$$

где характерное время перетекания водяного пара из измерительной кюветы в кювету с адсорбентом $\tau \approx 0.2$ s

Коэффициенты диффузии молекул воды в разветвленной системе пор различного диаметра находим из параметров модельной RC-цепи, подразумевая под L в формуле (4) средний радиус гранул сорбента ($r \approx 0.9$ mm). Сопоставление модели с экспериментом приведено в таблице. Параметр V_i , представляющий собой адсорбционную емкость i -го канала пористой матрицы, отложенный в зависимости от скорости наполнения этого канала, выраженной в коэффициенте диффузии D_i для различных температур, приведен на рис. 3. Из рисунка видно, что с понижением температуры емкость каналов возрастает, а скорость диффузии при этом практически не меняется.

3.1. Оценка теплоты адсорбции

Значения равновесных давлений p_b , полученных при различных температурах, могут быть использованы для нахождения теплоты адсорбции. Предполагая равенство скоростей адсорбции и десорбции в равновесии: $k_1 p_b = k_2 (p_0 - p_b)$, где $k_i \propto 1/\tau$ — константы, и используя уравнение Френкеля для времени нахождения частицы в адсорбированном состоянии: $\tau_a = \tau_0 \exp(Q/RT)$, где $\tau_0 \approx 10^{-13} - 10^{-12}$ s — средний период колебаний адсорбированных молекул, нетрудно показать, что теплота Q определяется выражением

$$Q = R \left(\ln \frac{p_{b2}}{p_{b1}} + \ln \frac{(p_{01} - p_{b1})}{(p_{02} - p_{b2})} \right) \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (6)$$

где p_{01} и p_{02} — значения давлений после расширения водяного пара в пустую кювету, а p_{b1} и p_{b2} — равновесные значения давлений над адсорбентом при температурах T_1 и T_2 соответственно. Значения Q , рассчитанные по формуле (6), приведены в таблице.

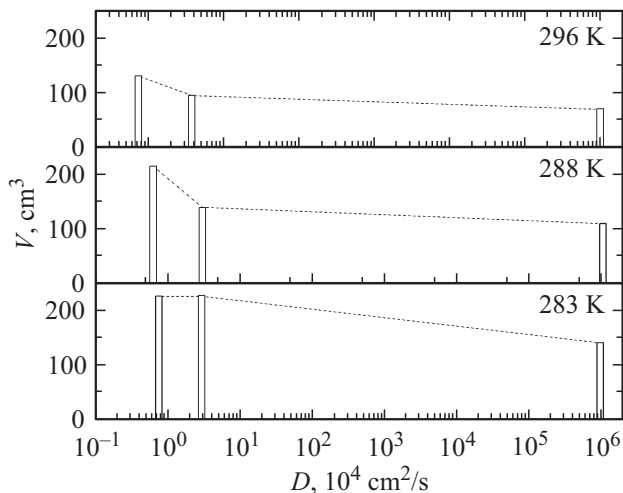


Рис. 3. Гистограммы, отражающие адсорбционные емкости каналов пористо-гранулированного активированного угля и соответствующие коэффициенты диффузии их наполнения молекулами воды (таблица) в зависимости от температуры.

3.2. Оценка размеров пор

Средний диаметр пор d по порядку величины равен средней длине свободного пробега молекул λ в поре.

Средняя диффузионная длина в цилиндрической поре равна

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt}. \quad (7)$$

Здесь $D = v\lambda/3$, где v — средняя скорость молекул воды; $t = N(\tau_p + \tau_a) \approx N\tau_a$, где τ_p — среднее время пролета молекул между стенками поры, τ_a — среднее время нахождения молекулы в адсорбированном состоянии, определяемое формулой Френкеля, N — количество столкновений со стенками.

После всех подстановок из (7) получаем средний диаметр пор

$$d \approx \lambda = \sqrt{3D\tau_a}. \quad (8)$$

Результаты расчета по (8) представлены в таблице, откуда следует, что для изучения предлагаемым методом доступны поры диаметром $d > 50$ nm — макропоры по классификации [17].

Заключение

Проведены эксперименты и получены релаксационные кривые $p(t)$ адсорбции водяного пара на пористо-гранулированном активированном угле. Предложена модель описания этих кривых, которая базируется на аналогии диффузионных потоков молекул H_2O с электрическими токами в резистивно-емкостной цепи. Модель позволяет оценить характерные размеры пор сорбента и сказать, как быстро и в каком количестве указанные поры заполняются молекулами H_2O .

В ходе измерений получено, что исследованные угли содержат макропоры с характерным размером 150 и 350 nm, которые заполняются молекулами воды в пределах нескольких минут. Установлено, что с понижением температуры все большее количество молекул воды удерживается порами активированного угля, в то время как количество молекул, адсорбированных на поверхности, практически не изменяется. Для изучения процессов заполнения более мелких пор требуются большие времена измерения.

Применение в методе диодно-лазерной диагностики допускает его развитие в сторону малых времен измерений путем использования коротких интервалов сорбции. Это обещает расширение перечня определяемых параметров, доступных для быстрого определения, без необходимости построения равновесных изотерм сорбции. Данные, получаемые по предложенной методике, могут быть использованы для оперативного тестирования широкого класса объектов — от фармацевтических материалов до ионно-обменных мембран и катализаторов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, государственные контракты № 16.740.12.0738 и № 16.740.11.0724.

Список литературы

- [1] Сайко Д.С., Ганжа В.В., Тутов С.А., Арсентьев И.Н., Костюченко А.В., Солдатенко С.А. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 12. С. 86.
- [2] Rastgar N., Rowe D.J., Anthony R.J., Merritt B.A., Kortshagen U.R., Aydil E.S. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117 N 8. P. 4211–4218.
- [3] Zbyšek P., Žumár J., Medved I., Černý R. // Transport in Porous Media. 2012. Vol. 91. N 3. P. 939–954.
- [4] Брунауэр С. Адсорбция газов и паров / Под ред. М.М. Дубинина. М.: Мир, 1948. Т. 1. 783 с.
- [5] Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. NY: John Wiley, 1984. 433 p.
- [6] Malek K., Sahimi M. // J. Chem. Phys. 2010. 132. P. 014310.
- [7] Rudzinski W., Steele W.A., Zgrablich G. Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogenous Solid Surfaces. Elsevier, 1997. 860 p.
- [8] Gorbach A., Stegmaier M., Eigenberger G. // Adsorption. 2004. Vol. 10. N 1. P. 29–46.
- [9] Артёмов В.Г., Капралов П.О., Курмашева Д.М., Тихонов В.И., Волков А.А. // ПТЭ. 2013. № 5 (в печати).
- [10] Артёмов В.Г., Капралов П.О., Тихонов В.И., Волков А.А. // КСФ ФИАН. 2009. № 7. С. 36
- [11] Капралов П.О., Артёмов В.Г., Гусев Г.А., Тихонов В.И., Волков А.А. // Известия РАН. Сер. Физич. 2008. Т. 72. № 12. С. 1791.
- [12] Капралов П.О., Артёмов В.Г., Макуренков А.М., Тихонов В.И., Волков А.А. // ПТЭ. 2008. № 6. С. 123.
- [13] Shikhmurzaev Y.D. Capillary Flows with Forming Interfaces. Hoboken, NJ: Taylor & Francis Ltd, 2007. 477 p.
- [14] Квасников И.А. Введение в теорию электропроводности и сверхпроводимости. М.: Либроком, 2010. 216 с.
- [15] Tritt T.M. Thermal conductivity: theory, properties and applications. NY: KluwerAcademic / Plenum Publishers, 2004. 306 p.
- [16] Hinaje M., Rael S., Noiying P., An Nguyen D., Davat B. // Energies. 2012. Vol. 5. P. 2724–2744.
- [17] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. // Pure Appl. Chem. 1985. Vol. 57. P. 603.