

УДК 544.723+518.5

ВЛИЯНИЕ НЕСОРБИРУЮЩЕГОСЯ КОМПОНЕНТА НА ДИНАМИКУ СОРБЦИИ ВОДЫ НА КОМПОЗИТНОМ АДСОРБЕНТЕ

А.П. Громов, М.А. Григоренко, И.С. Глазнев, Б.Н. Окунев, В.Л. Зеленко,
Л.И. Хейфец

(кафедра химической технологии и новых материалов; e-mail: gromov-anton@yandex.ru)

Проведена обработка экспериментальных данных по адсорбции воды в присутствии несорбирующегося компонента на композиционном адсорбенте – силикагеле, в поры которого импрегнирован хлористый кальций, для установления разных соотношений парциального давления паров воды и воздуха. Установлено, что механизм массопереноса внутри зерна – кнудсеновская диффузия. Показано, что в системе формируется динамическая структура с повышенной концентрацией неадсорбирующегося компонента у внешней поверхности зерна, создающая внешнедиффузионное сопротивление. Определен коэффициент теплообмена между зерном и газовой фазой.

Ключевые слова: адсорбция, динамика, стефановский поток, композиционный адсорбент.

Композиционные адсорбенты на основе силикагельных матриц, пропитанных гигроскопичными солями, представляют интерес в связи с созданием адсорбционных холодильников с водой в качестве рабочего тела [1, 2]. Отметим ряд преимуществ, которые дает использование композиционных адсорбентов такого типа. Во-первых, несмотря на то, что адсорбционная емкость по воде композита “соль в матрице” меньше, чем адсорбционная емкость чистой соли, она остается значительной и достигает 0,5–0,8 г H₂O на 1 г сухого сорбента при относительной влажности 40–70%, что существенно больше, чем для чистой силикагельной матрицы [2]. Во-вторых, композиционные адсорбенты обладают невысокой температурой регенерации: значительная часть адсорбированной воды (80–90%) может быть удалена путем нагревания сорбента до 70–80°C. Это позволяет использовать для регенерации сорбентов источники тепла с невысоким температурным потенциалом, например теплоту, выбрасываемую в окружающую среду в некоторых технологических процессах. Важным преимуществом этих материалов является существенное изменение сорбции воды в узком диапазоне изменения температуры. Некоторые параметры динамики сорбции воды на таких адсорбентах в отсутствие инертной примеси были определены в работах [3, 4]. Было установлено, что адсорбция в отдельном зерне контролируется кнудсеновской диффузией, и коэффициент теплообмена адсорбента с окружающей средой α_p находится в интервале 50–

80 Вт/(м²·К), что по порядку величины согласуется с экспериментальными данными, полученными на модельных системах [5].

Важная особенность функционирования адсорбционных холодильников, использующих воду в качестве рабочего тела, – низкое парциальное давление пара в интервале температур 5–30°C (первая температура соответствует температуре в испарителе, вторая – в конденсаторе). В силу этого попадание в систему даже небольших количеств несорбирующегося газа, например воздуха, снижает эффективность процесса. В практике эксплуатации тепло- и массообменной аппаратуры известен факт резкого снижения эффективности в присутствии инертного компонента. Например, в процессе конденсации газообразного хлора при прохождении газовой смеси вдоль трубок теплообменника-конденсатора происходит накопление водорода, всегда присутствующего в малых количествах в парах электролитического хлора [6]. Его накопление вызывает снижение как среднего по объему парциального давления хлора, так и в еще большей степени парциального давления у поверхности конденсации. Последнее обусловлено возникающим в процессе конденсации стефановским потоком, сдвигающим инертный водород к поверхности, на которой идет конденсация [7].

В нашей работе предложена математическая модель, позволяющая объяснить снижение скорости адсорбции паров воды в присутствии несорбирующегося компонента на композиционном адсорбенте типа сили-

кагельной матрицы, в которую импрегнирован хлористый кальций.

Экспериментальная установка

Экспериментальные данные были получены в работе [8] методом скачка температуры, подробно описанным в [9]. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Она состоит из двух термостатированных емкостей: измерительная камера объемом 0,14 л и резервуар с газопаровой смесью объемом 30 л. Температура в резервуаре и соединяющих трубках всегда поддерживается на уровне 60°C с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Зерна сорбента размещаются, не касаясь друг друга, в измерительной камере на металлической терморегулируемой подложке, температура которой регулируется с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Измерительную ячейку с адсорбентом и резервуар предварительно нагревали до температуры 60°C и вакуумировали в течение 2 ч с использованием вакуумного насоса ($P \leq 10^{-2}$ мбар). Резервуар наполняли паром из парогенератора до давления 12,4 мбар, после чего соединяли с измерительной камерой и дожидались установления равновесия в изотермической системе, о чем судили по прекращению падения давления в системе. Затем подавали в резервуар воздух через вентиль тонкой регулировки до некоторого общего давления газа в резервуаре, соединяли резервуар с изме-

рительной камерой и 1 ч ждали равномерного распределения воздуха в системе. Поскольку воздух не сорбируется, то по изменению давления в системе не сложно определить равновесный состав газовой фазы.

Для инициирования адсорбционного процесса подложку с сорбентом быстро охлаждали до 35°C. При этом в остальных частях установки, включая резервуар, поддерживали температуру 60°C. О скорости процесса адсорбции судили по уменьшению давления в системе, которое записывали в память компьютера с частотой 1 измерение в секунду. Точность измерения давления составила приблизительно 0,1%

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости давления в системе от времени при разных начальных составах газа в резервуаре [8]. Нижняя кривая соответствует чистому пару. По виду кривых можно судить о скорости адсорбции в системе. Отметим, что содержание уже нескольких процентов несорбирующегося компонента довольно сильно снижает скорость адсорбции.

Математическая модель процесса адсорбции воды с учетом явлений в зернах адсорбента

В моделируемом нами эксперименте адсорбция иницируется быстрым охлаждением металлической подложки, на которой относительно свободно расположены в один слой сферические зерна адсорбента. Ра-

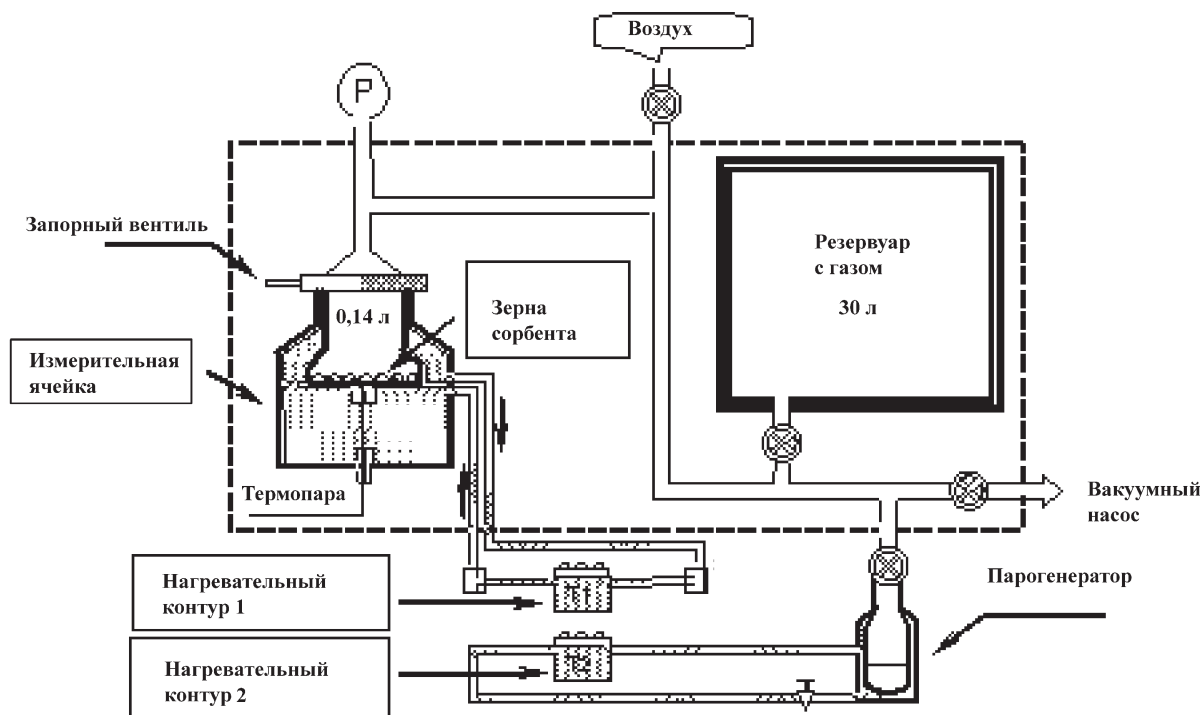


Рис. 1. Установка для измерения кинетики сорбции водяных паров в присутствии воздуха

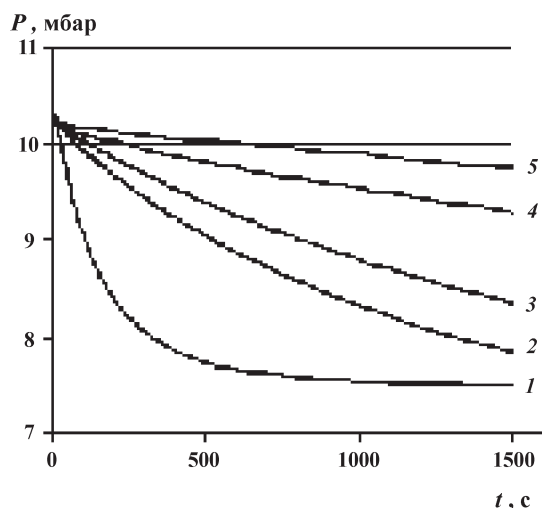


Рис. 2. Экспериментальные зависимости общего давления в системе от времени для разных составов исходной газовой фазы (содержание воздуха в мольных процентах: 1 – 0; 2 – 3,5; 3 – 9; 4 – 32; 5 – 60)

диус зерен и полная масса адсорбента известны. Мы предположили, что достаточно быстро (в сравнении со временем эксперимента) в газовой фазе в окрестности металлической подложки устанавливается температура, равная температуре металлической подложки T_m . Это предположение позволяет свести теплообмен зерна адсорбента с окружением к эффективному теплообмену с газовой фазой.

Понижение температуры зерна приводит к нарушению равновесия в системе и возникновению потока молекул воды из газовой фазы внутрь зерна. Распределение локальной температуры в зерне меняется в результате одновременно протекающих процессов: адсорбции с выделением тепла, теплопроводности по зерну и теплообмена. Из-за поглощения воды адсорбентом в газовой фазе возникает конвективное течение, обусловленное стефановским потоком. Следовательно, изменение концентрации воды на поверхности адсорбента является результатом сложных процессов, протекающих как внутри зерна (диффузия и адсорбция воды, сопровождаемая выделением тепла), так и в газовой фазе (конвективная диффузия обоих компонентов).

Для описания процесса адсорбции из газовой фазы в присутствии несорбирующегося компонента можно модифицировать математическую модель, учитывающую совместный тепло- и массообмен в зерне адсорбента [4]. Запишем уравнения тепло- и массопереноса в зерне адсорбента в присутствии несорбирующегося компонента с учетом массопереноса в газовой фазе.

I. Температурное поле $T(r,t)$ в зерне адсорбента меняется в результате выделения тепла при адсорбции и теплопередачи по твердой фазе:

$$\rho_s c_p(T, N, x) \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_s \Delta H \frac{x}{\mu_{\text{сол}}} \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\lambda}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right),$$

$$0 < r < R_p, \quad (1)$$

где ρ_s – плотность зерна; $c_p(T, N, x)$ – эффективная теплоемкость зерна; $N(T, P_w)$ – равновесная адсорбция, моль H_2O /моль соли при температуре T и давлении пара P_w ; ΔH – теплота адсорбции; x – массовая доля хлорида кальция в адсорбенте; $\mu_{\text{сол}}$ – молярная масса соли; λ – коэффициент теплопроводности адсорбента; R_p – радиус зерна.

Начальные и граничные условия к уравнению (1):

1) в начальный момент времени температура постоянна по радиусу зерна и равна температуре газа в системе T_0

$$T(r, 0) = T_0;$$

2) в силу сферической симметрии задачи поток теплоты в центре зерна равен нулю

$$\frac{\partial T(0, t)}{\partial r} = 0;$$

3) на границе зерна происходит теплообмен с газовой фазой с коэффициентом теплообмена α_p

$$\alpha_p (T_f - T(R_p, t)) = \lambda_p \frac{\partial T(R_p, t)}{\partial r}.$$

II. Концентрационное поле паров воды $C_w(r,t)$ в зерне адсорбента меняется в результате диффузии и адсорбции

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{D_w}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_w}{\partial r} \right) - \frac{\rho_s x}{\mu_{\text{сол}} \varepsilon} \frac{\partial N}{\partial t}. \quad (2)$$

где D_w – коэффициент диффузии пара внутри адсорбента.

Начальные и граничные условия к уравнению (2):

1) в начальный момент времени концентрация воды постоянна по радиусу зерна и равна $C_w(r, 0)$

$$C_w(r, 0) = \frac{P_w(0)}{RT_0};$$

2) в силу центральной симметрии задачи поток воды в центре зерна равен нулю

$$\frac{\partial C_w(0, t)}{\partial r} = 0;$$

3) на границе зерна поток пара к зерну из газовой фазы равен потоку пара в глубь зерна.

III. Массой несорбирующегося компонента внутри зерна можно пренебречь в сравнении с его массой в газовой фазе системы.

IV. Диффузионное сопротивление в газовой фазе экспериментальной установки учитывается с помощью уравнений конвективной диффузии по обоим компонентам на некотором характерном для данной экспериментальной установки диффузионном масштабе L

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_w}{\partial t} + \frac{\partial J_w}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial C_a}{\partial t} + \frac{\partial J_a}{\partial z} &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

$0 < z < L.$

Потоки компонентов в газовой фазе состоят из конвективного и диффузионного слагаемых

$$\begin{aligned} J_a &= C_a u - DC_{wa} \frac{\partial x}{\partial z}, \\ J_w &= C_w u + DC_{wa} \frac{\partial x}{\partial z}, \end{aligned}$$

где $x = \frac{C_a}{C_{wa}}$ – мольная доля воздуха в газовой смеси.

Коэффициент взаимной диффузии для бинарной газовой смеси воздух–вода можно вычислить по эмпирической формуле [9]

$$D = \frac{292}{P_w(t) + P_a(t)},$$

где P_i – давление в миллибарах.

Начальные и граничные условия к уравнению (3):

1) в начальный момент состав газовой фазы известен из условий эксперимента;

2) граничные условия к уравнению (3) – “сшивки” массовых потоков пара на поверхности зерна и равенство нулю потока воздуха на поверхности зерна:

$$\begin{aligned} -D_w \frac{\partial C_w}{\partial r} &= J_w, \\ J_a &= 0. \end{aligned}$$

V. Поля концентрации и температура внутри зерна связаны уравнением состояния.

VI. Перечисленные уравнения необходимо дополнить уравнением общего баланса массы воды для всей установки (изменение давления в газовой фазе происходит в результате адсорбции воды в адсорбенте):

$$\frac{P_w(t)V}{RT} + m(t) = \frac{P_w(0)V}{RT} + m(0), \quad (4)$$

где V – объем газового резервуара установки, m – количество молей адсорбированной воды.

VII. Мы полагаем, что внутри зерна существует локальное адсорбционное равновесие, поэтому величина адсорбции в каждой точке зерна $N(r;t)$ зависит от тем-

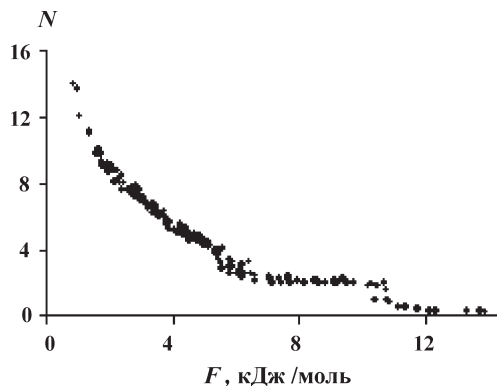


Рис. 3. Универсальная кривая адсорбции воды N (моль воды/моль соли) на композиционном адсорбенте (матрица силикагеля, импрегнированная хлоридом кальция) в зависимости от потенциала

$$\text{Поляни } F = RT \ln \frac{P_s(T)}{P}, \text{ кДж/моль [11]}$$

пературы и парциального давления пара в этой точке. Имеющиеся экспериментальные данные обобщены в работе [11] в виде универсальной функции адсорбции от потенциала Поляни $N(F)$ (рис. 3), где

$$F = RT \ln \frac{P_s(T)}{P}.$$

Результаты расчетов с использованием математической модели (1)–(4)

Нелинейность адсорбционной кривой обуславливает использование итерационных методов при численном решении задач (1)–(4). Дополнительная сложность вызвана присутствием общего слагаемого N/t в дифференциальных уравнениях (1) и (2), что вследствие сильно выраженной нелинейности функции $N(F)$ увеличивает длительность вычислительной процедуры. Мы определяли следующие параметры: эффективный коэффициент теплообмена между зерном адсорбента и газовой фазой α_p (Вт/(м²·К)), эффективный коэффициент диффузии воды в зерне адсорбента D_w (м²/с) и характерный диффузионный масштаб L (м).

Задачу решали минимизацией суммы квадратов отклонений между расчетной и экспериментальной зависимостями давления газа в системе от времени. В качестве примера исследована система с начальным составом газовой фазы, соответствующим 9% -й концентрации воздуха. Хорошее совпадение экспериментальной и теоретической кривой удалось достичь при следующих значениях параметров: $L = 0,42$ м, $\alpha_p = 50$ Вт/(м²·К) и $D_w = 4,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

По порядку величины найденное значение коэффициента диффузии соответствует кнудсеновской диффузии. Чтобы убедиться в правильности этого заключения, проведем сопоставление размеров пор в зерне с

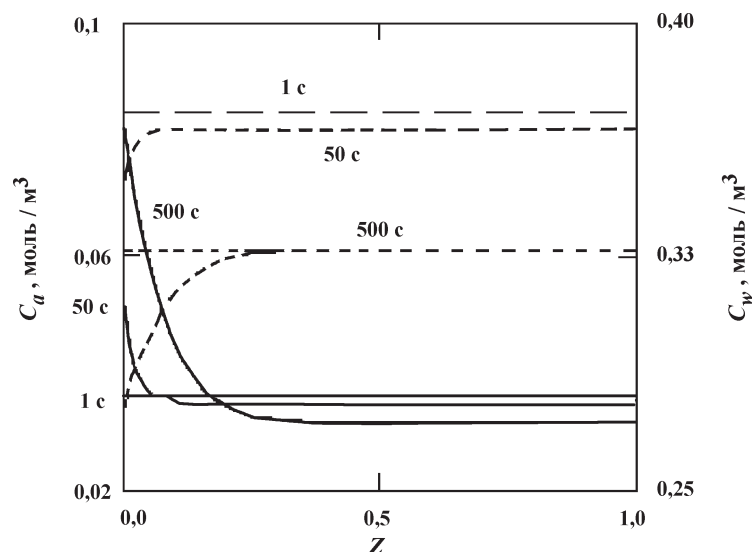


Рис. 4. Профиль распределения воздуха (сплошная линия) и водяного пара (пунктир) в газовой фазе. Начальный состав газа содержит 9% воздуха, 0 – граница между адсорбентом и газовой фазой, 1 – стенка газового резервуара установки

длиной свободного пробега молекул воды в исследуемой системе при характерных значениях давления и температуры. Методом низкотемпературной адсорбции азота на установке “SORPTOMATIC 1990” была исследована структура зерна адсорбента, представляющего собой силикагель, импрегнированный хлоридом кальция 33 мас.%, и выявлено распределение пор по размеру. Оказалось, что радиусы пор r лежат в интервале от 5 до 20 нм с максимальным значением 15 нм. Длину свободного пробега молекул газа λ при температуре 60°C и равновесном давлении в системе порядка 10^3 Н/м² можно оценить в соответствии с [12]:

$$\lambda = \frac{kT}{\pi P \sigma^2 \sqrt{2}} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ м,}$$

где σ – эффективный диаметр молекулы. Сопоставляя средний размер пор и длину пробега молекулы в газовой фазе, мы видим, что длина свободного пробега много больше размера пор, что говорит о кнудсеновском механизме массопереноса в зерне адсорбента. Соответствующий коэффициент диффузии можно оценить в соответствии с [13]:

$$D_k = 9700r \cdot \sqrt{\frac{T}{m_{H_2O}}} \approx 6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{с,}$$

что находится в удовлетворительном согласии с найденным нами из обработки экспериментальных данных значением $D_w = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$.

На рис. 4 показано формирование во времени динамической структуры – зоны с повышенной концентрацией несорбирующегося компонента и пониженной концентрации пара. Снижение парциального давления паров воды у поверхности зерна ведет к снижению интенсивности процесса адсорбции. Накопление несорбирующегося компонента вблизи поверхности адсорбента обусловлено возникающим конвективным потоком в газовой фазе, направленным к поверхности адсорбента. При этом масса воздуха в газовой фазе остается постоянной, в то время как масса воды в газовой фазе монотонно убывает.

На рис. 5 показана динамика поглощения влаги отдельным зерном сорбента при разных временных ин-

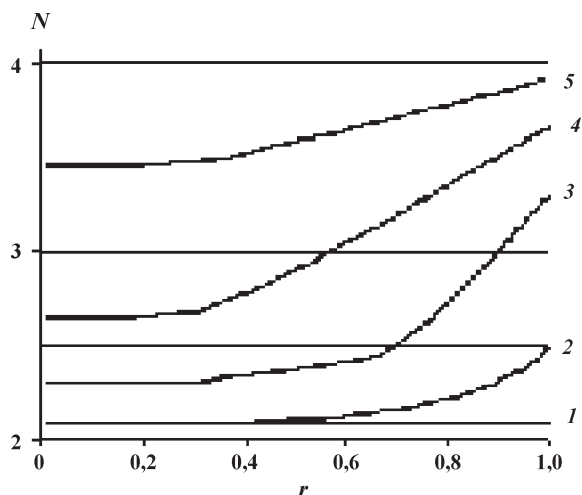


Рис. 5. Профили влагосодержания в зерне адсорбента (0 – центр зерна; 1,0 – граница между адсорбентом и газовой фазой); в начальном составе газ содержит 9% воздуха. Время, с: 1 – 1, 2 – 50, 3 – 200, 4 – 500, 5 – 1000

тервалах в виде профилей влагосодержания в зерне адсорбента в разные моменты времени. Распределение воды по зерну адсорбента меняется сначала равномерно, что соответствует начальному равновесному состоянию системы, затем происходит постепенное развитие неравномерности, когда внешние слои зерна адсорбента насыщаются влагой более интенсивно. При больших интервалах времени распределение влаги в зерне вновь стремится к равномерному распределению, соответствующему конечному стационарному состоянию системы. Влагосодержание в зерне увели-

чивается примерно с 2 моль H_2O /моль $CaCl_2$ до 4 моль H_2O / моль $CaCl_2$.

Таким образом, на основе экспериментальных данных по адсорбции воды в присутствии несорбирующегося компонента определены коэффициент Кнудсеновской диффузии воды в зерне адсорбента и коэффициент теплообмена между зерном и газовой фазой. Показано, что снижение скорости адсорбции в присутствии несорбирующегося компонента обусловлено возникновением внешнедиффузионного сопротивления переносу молекул воды к поверхности зерна.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 08-08-90016 и № 08-08-00808а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aristov Yu.I.* // J. Chem. Engin. Japan. 2007. **40**. P. 1242.
2. *Аристов Ю.И., Васильев Л.Л., Накоряков В.Е.* // Инж.-физ. журн. 2008. 80. С. 19.
3. *Аристов Ю.И., Глазнев И.С., Френи А., Рестучча Д.* // Кинетика и катализ. 2006. **47**. С. 793.
4. *Okunev B.N., Gromov A.P., Heifets L.I., Aristov Yu.I.* // Int. J. Heat&Mass Transfer. 2008. **51**. P. 246.
5. *Guillemot J.J., Gurgel J.M.* // Proc. Int. Solar Energy Conf. of Amer. Soc. Mech. Engn. Miami, Florida, April 1990. P. 69.
6. *Файнштейн С.Я.* Жидкий хлор. М., 1972.
7. *Воротилин В.П., Хейфец Л.И.* // Химическая промышленность. 1987. № 8. С. 502.
8. *Glaznev I.S., Aristov Yu.* // Int. J. Heat&Mass Transfer. 2008. **51**. P. 5823.
9. *Aristov Yu., I Dawoud B., Glaznev I.S., Elyas A.* // Int. J. Heat&Mass Transfer. 2008. **51**. P.4966.
10. *Шервуд Т., Пизфорд Р., Уилки Ч.* Массопередача. М., 1982.
11. *Токарев М.М., Окунев Б.Н., Сафонов М.С., Хейфец Л.И., Аристов Ю.И.* // ЖФХ. 2005. **79**. С. 1680.
12. *Герасимов Я.И.* Курс физической химии. Т. 2. М., 1973. С. 110.
13. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М., 1982. С. 142.

Поступила в редакцию 01.09.08

NON-ADSORBABLE COMPONENT INFLUENCE ON THE DYNAMICS OF WATER SORPTION ON THE COMPOSITE ADSORBENT

A.P. Gromov, M.A. Grigorenko, I.S. Glaznev, B.N. Okunev, V.L. Zelenko, L.I. Heifets

(Division of Chemical Technology and New Materials)

The analysis of the experimental data on water adsorption in the presence of a non-adsorbable component on the composite adsorbent "silica gel impregnated with calcium chloride" for different partial pressures of water and air was performed. It was established that the mass-transfer mechanism inside a grain is Knudsen diffusion; it was shown that in the system there is formed a dynamic structure with the increased concentration of non-adsorbable component close to the external surface of grain, causing externally diffusive resistance; the coefficient of heat exchange between grain and gas phase was defined.

Key words: *adsorption, dynamics, Stephan flow, composite adsorbent.*

Сведения об авторах: *Громов Антон Павлович* – аспирант химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (gromov-anton@yandex.ru); *Григоренко Мария Андреевна* – дипломирована химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова; *Глазнев Иван Сергеевич* – научный сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, канд. хим. наук; *Окунев Борис Николаевич* – доц. химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, канд. хим. наук; *Зеленко Владимир Лейбович* – вед. науч. сотр. химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, канд. физ.-мат. наук ((495)9392493); *Хейфец Людвиг Ишневич* – вед. науч. сотр. химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, докт. физ.-мат. наук ((495)9392493).