

А. И. ВОЛЧКЕВИЧ

ВЫСОКОВАКУУМНЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ НАСОСЫ

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА
КАЗАНСКОГО
ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОГО И ИНСТИТУТА
ИМ. С. М. КИРОВА



Москва
«МАШИНОСТРОЕНИЕ»

1973

ВВЕДЕНИЕ

Волчков А. И. Высоковакуумные адсорбционные насосы М «Машиностроение», 1973, 158 с

В книге рассмотрены природа адсорбционного взаимодействия и основные уравнения изотерм адсорбции, приведены краткие характеристики адсорбентов, используемых в адсорбционных насосах

Обобщены уравнения кинетики наиболее характерных адсорбционных процессов, протекающих в реальных условиях работы адсорбционных насосов. Приведен обзор методов экспериментального исследования равновесия и кинетики процессов адсорбции газов

Обобщены экспериментальные данные по изотермам адсорбции газов на микропористых адсорбентах, позволяющие рассчитать предельное давление насоса. Подробно рассмотрены общие закономерности изменения давления в адсорбционном насосе при поступлении газа с постоянной скоростью, что позволяет выбрать наиболее эффективный адсорбент и рассчитать скоростную характеристику насоса в динамической вакуумной системе. Приведены наиболее рациональные конструкции насосов, даны рекомендации по их эксплуатации.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников, занимающихся конструированием и эксплуатацией вакуумного оборудования.

Ил. 56, табл. 5, список лит. 79 назв.

Рецензент канд. техн. наук Г. Д. Глебов

Непрерывное развитие производства электровакуумных приборов, микроэлектроники, ядерной физики и многих других отраслей науки и техники требует постоянного совершенствования и разработки новых методов достижения высокого и сверхвысокого вакуума. «Масляные» насосы, еще недавно широко применяемые в технике получения среднего и высокого вакуума, уже не удовлетворяют современным техническим требованиям не столько по величине достигаемого предельного давления, сколько по чистоте и «безмасляности» вакуума. Это привело к необходимости разработки принципиально новых методов получения вакуума. Большая часть этих методов основана на использовании явления хемосорбции газов на чистых поверхностях некоторых химически активных металлов (преимущественно титана), а также физической адсорбции или конденсации газов на микропористых адсорбентах или поверхностях, охлажденных до низких температур. Адсорбционный метод получения вакуума известен еще с начала XX века, когда Дьюар с помощью древесного угля, охлажденного жидким воздухом, получил высокий (по тем временам) вакуум. Тогда из-за невысокого уровня техники получения низких температур сорбционный метод не вышел из стадии лабораторных экспериментов.

Современные требования к чистоте вакуума, достижения техники низких температур и создание ряда высокоэффективных микропористых адсорбентов возродили низкотемпературный метод получения высокого вакуума (конденсационные и адсорбционные насосы). В этом отношении большая заслуга принадлежит сотрудникам Харьковского физико-технического института низких температур Е. С. Боровику, Б. Г. Лазареву, М. Ф. Федоровой и др. За сравнительно небольшой срок (10—12 лет) низкотемпературный метод получения высокого вакуума получил большое развитие.

Кроме чрезвычайной автономности и неприхотливости в эксплуатации, важным преимуществом конденсацион-

В 3312—278
038(01)—73

ных и адсорбционных насосов является обеспечение наибольшей чистоты вакуума, так как откачивающие элементы насосов не являются источниками загрязнений и обеспечивают очень высокие скорости конденсации загрязняющих веществ: углеводородов, паров масла, воды, углекислоты и т. п. Основной недостаток конденсационных и адсорбционных насосов — трудность обеспечения большой скорости откачки и низкого предельного давления таких газов, как неон, гелий и, особенно, водород, который является основным компонентом смеси выделяющихся газов.

Конденсационные (криогенные) насосы обеспечивают теоретически максимальную скорость откачки газов в области давлений, превышающих упругость пара при рабочей температуре конденсатора. В области давлений, характерных для вакуумной техники, конденсационный насос, охлаждаемый жидким водородом, не откачивает гелий, водород и неон; при охлаждении жидким гелием не откачивается лишь один гелий.

Адсорбционные насосы с охлажденными микропористыми адсорбентами способны, в отличие от конденсационных насосов, поглощать очень большие количества газа при температуре его кипения с сохранением весьма низкого предельного давления. Адсорбционный насос, охлаждаемый жидким водородом или гелием, может эффективно работать длительное время при откачке не только конденсирующихся, но и низкикипящих газов. Современные микропористые адсорбенты обеспечивают эффективную работу насоса при охлаждении его жидким азотом. В этом случае приходится принимать специальные меры для эффективного удаления низкикипящих газов, так как гелий и неон практически не адсорбируются, а относительно слабая адсорбция водорода не может обеспечить необходимую скорость откачки насоса.

Применение специальных адсорбентов для водорода или использование вспомогательного высоковакуумного насоса делает отпачную систему с адсорбционным насосом весьма эффективной.

ПРИРОДА АДОРБЦИОННЫХ СИЛ

Адсорбция, т. е. повышенное концентрирование газа на поверхности твердого тела, происходит под действием неуравновешенных сил (адсорбционных потенциалов) атомов, образующих поверхность тела. В отличие от уравновешенных сил атомов, расположенных внутри тела, поверхностные атомы имеют ненасыщенные связи, направленные внутрь твердого тела перпендикулярно к его поверхности. Эти неуравновешенные силы и обуславливают возникновение, по аналогии с жидкостями, «поверхностного натяжения». Атомы или молекулы газа после соударения с поверхностью некоторое время остаются на ней, что приводит к насыщению неуравновешенных сил поверхностных атомов и снижению поверхностного натяжения. Процесс адсорбции протекает самопроизвольно, так как сопровождается уменьшением свободной энергии ΔG системы газ — адсорбент:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH и ΔS — изменение соответственно энтальпии и энтропии;

T — температура в °K.

Переход молекулы газа в адсорбированное состояние сопровождается уменьшением числа степеней свободы, что приводит к уменьшению энтропии ΔS . Так как и ΔG и ΔS отрицательны, то изменение энтальпии газа при адсорбции

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

также будет отрицательным. Изменение энтальпии, характеризующее (с обратным знаком) тепловой эффект адсорбции газа, обычно называют теплотой адсорбции.

Абсолютная величина теплоты адсорбции характеризует прочность связи адсорбированной молекулы с поверхностью и зависит от природы и характера сил межмолекулярного взаимодействия. Для физической (ван-дер-ваальсовой) адсорбции значение ΔH немного превышает теплоту конденсации газа. При хемосорбции

величина ΔH близка к тепловому эффекту химических реакций. Вследствие столь сильной связи адсорбированной молекулы с поверхностью мономолекулярный слой образуется при очень малых значениях относительного давления p/p_s . При физической адсорбции поверхность покрывается одним или несколькими слоями адсорбированных молекул лишь при давлениях, близких к давлению насыщенного пара p_s .

Теплота адсорбции молекул в первом слое всегда больше теплоты конденсации, так как для системы газ—адсорбент изменение энтальпии определяется изменением не только энергии межмолекулярного взаимодействия между молекулами адсорбируемого газа, но и энергии ненасыщенных связей атомов поверхности. Для микропористых адсорбентов, размер пор которых соизмерим с диаметром адсорбируемых молекул, характерно наложение адсорбционных потенциалов (неуравновешенных сил) противоположных стенок ультрапор, что приводит к заметному увеличению теплоты адсорбции.

В отличие от уравнения состояния идеального газа $p = \frac{RT}{v}$, уравнение Ван-дер-Ваальса учитывает силы взаимодействия между молекулами реального газа

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

где R — универсальная газовая постоянная; v — удельный объем; a и b — константы.

Константа b характеризует величину сил отталкивания между молекулами и представляет собой меру объема, занимаемого самими молекулами. Измеряемое внешнее давление меньше динамического на величину a/v^2 из-за наличия силы притяжения между молекулами. Величина a характеризует интенсивность сил взаимодействия между молекулами, которые обуславливают процессы конденсации и физической адсорбции веществ. Хотя молекулы являются электрически незаряженными частицами, природа ван-дер-ваальсовых сил притяжения между молекулами является электростатической, так как гравитационное и магнитное взаимодействие очень мало. Известны три электростатических эффекта, объясняющие ван-дер-ваальсово притяжение: ориентационный эффект Кизома, индукционный эффект Дебая и дисперсионный эффект Лондона

Ориентационный эффект возникает при взаимодействии молекул, обладающих постоянным дипольным моментом. В зависимости от взаимного расположения диполей между ними могут возникать силы как притяжения, так и отталкивания. Каждая молекула-диполь совершает вращательное движение и взаимодействует с другими диполями, стремясь ориентировать их параллельно один другому и сблизить концы противоположных знаков. Преобладание такой ориентации приводит к появлению результирующих сил притяжения. Потенциальная энергия ориентационного эффекта двух диполей

$$U_0 = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \frac{1}{kT},$$

где μ_1 и μ_2 — дипольные моменты; r — расстояние между центрами двух диполей; k — постоянная Больцмана.

Индукционный эффект представляет собой энергию взаимодействия заряженного конца диполя с индуцированным диполем, наведенным в симметричной молекуле. Энергия взаимодействия индуцирующего диполя с индуцированным диполем молекулы, имеющей поляризуемость α_2 :

$$U_n = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6}.$$

Квадруполь состоит из двух или более симметричных пар диполей сложенных концами разноименных знаков таким образом, что получающаяся система не обладает дипольным моментом. Квадрупольный момент, определяемый зарядом e и расстоянием x между положительными и отрицательными зарядами, $\tau = 2ex^2$ представляет собой электрический момент инерции молекулы. Энергия взаимодействия двух индуцированных диполей, наведенных соседними квадрупольными молекулами:

$$U_k = -\frac{3}{2} \frac{\alpha \tau^2}{r^8}.$$

Энергия U_k достигает относительно большого значения при очень малых расстояниях между молекулами и быстро убывает с увеличением r .

Ориентационный и индукционный эффекты составляют небольшую часть межмолекулярных сил притяжения для молекул, обладающих постоянными диполями (H_2O ,

NH_3). Для молекул, обладающих квадрупольями (N_2 , H_2 и др.) или имеющих симметричное строение (атомы благородных газов), ни один из рассмотренных эффектов не определяет значение действительных сил притяжения между молекулами. Это явление объяснено Лондоном с помощью дисперсионного эффекта. Он показал, что любой симметричный атом обладает мгновенным дипольным моментом из-за мгновенной несимметричности его электронов в пространстве. В этом отношении наиболее характерен атом водорода, который в любой момент времени обладает флюктуирующим дипольным моментом с непрерывно меняющимся в пространстве направлением. Средний диполь такой молекулы равен нулю, что подтверждено экспериментально. Осциллирующий диполь любого атома создает переменное электрическое поле, которое вызывает смещение зарядов соседних атомов. Индуцированный диполь имеет ту же фазу, что и задающий осциллирующий диполь, поэтому возникают результирующие силы притяжения. Энергия дисперсионного взаимодействия

$$U_d = -\frac{3}{2} \frac{\bar{\mu}^2}{r^6} \approx -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0 \alpha^2}{r^6},$$

где h — постоянная Планка; ν_0 — основная частота осциллятора.

Среднеквадратичный дипольный момент $\bar{\mu}^2$ всегда положительная величина, даже когда средний дипольный момент осциллирующего диполя равен нулю. Характеристический терм энергии $h\nu_0$, который можно вычислить на основании экспериментальных данных по дисперсии света, приближенно равен ионизационному потенциалу. Осциллирующий дипольный момент определяет вероятность оптических переходов в атомах при изучении света. Вследствие единства физической природы ван-дер-ваальсова притяжения и явления дисперсии света рассмотренный вид межмолекулярного взаимодействия называют дисперсионным.

Ван-дер-ваальсовы силы, вызывающие конденсацию и адсорбцию газов, определяются в основном дисперсионным эффектом. Только для некоторых молекул (например, H_2O , NH_3), обладающих очень большим дипольным моментом, энергия ориентационного и индукционного эффекта соизмерима с энергией дисперсионного эффекта.

Теплота адсорбции обычно превышает теплоту конденсации, так как процесс адсорбции сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии. Таким образом, на молекулы, адсорбированные поверхностью тела, действуют дополнительные силы. Адсорбированное вещество рассматривают как сильно сжатую жидкость. Отношение теплоты физической адсорбции к теплоте конденсации увеличивается с понижением температуры кипения газа; для водорода и гелия это отношение достигает 7, а для азота, окиси углерода, аргона и кислорода — не превышает 2,5.

Так называемая «чистая» теплота адсорбции представляет собой разность теплоты адсорбции и теплоты конденсации. Отношение этой разности к мольному объему адсорбированной жидкости является достаточно постоянным и может служить характеристикой интенсивности сил притяжения адсорбента (на единицу объема адсорбированного вещества). Чистая теплота адсорбции является аналогом адсорбционного потенциала Поляни.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ

Явление адсорбции описывается зависимостью количества адсорбированного газа a , поглощенного единицей массы адсорбента, от равновесного давления p и температуры T

$$a = f(p, T).$$

При изучении процесса адсорбции наиболее часто исследуют зависимость величины адсорбции от одного из переменных.

Если температуру поддерживают постоянной, то зависимость адсорбированного количества газа от давления называют изотермой адсорбции

$$a = f(p).$$

Изотермам посвящена подавляющая часть исследований по адсорбции.

Зависимость равновесного давления от температуры при неизменном количестве адсорбированного газа называют изостерой адсорбции

$$p = f(T).$$

Изостера позволяет рассчитать изотерму адсорбции при нужной температуре по экспериментальной изотер-

ме, полученной при другой температуре. Обычно изостеры адсорбции определяют для вычисления теплоты адсорбции, которая является важнейшей термодинамической характеристикой адсорбционных процессов. Каждая точка изостеры соответствует давлению и температуре, при которых адсорбированное вещество находится в равновесии с газовой фазой. Для такой равновесной системы применимо известное уравнение Клаузиуса—Клапейрона для расчета теплоты адсорбции ΔH :

$$\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R}. \quad (1)$$

Изостеры строят в виде зависимости $\lg p$ (или $\ln p$) от обратной температуры $1/T$ и по тангенсу угла наклона получающейся прямой вычисляют ΔH .

Изобара адсорбции представляет собой зависимость адсорбированного количества газа от температуры при постоянном давлении

$$a = f(T).$$

При истинном равновесии количество адсорбированного газа уменьшается с повышением температуры. Нарушение такого хода изобары свидетельствует либо о псевдоравновесии, либо о наложении процессов физической адсорбции и хемосорбции.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ

Основной особенностью работы адсорбционного насоса является постоянство температуры адсорбента, поэтому наибольший практический интерес представляет изотерма адсорбции. По зависимости давления над адсорбентом от количества адсорбированного газа определяют предельный вакуум, который может быть достигнут с помощью адсорбционного насоса.

В настоящее время существует большое количество уравнений изотерм адсорбции. Некоторые уравнения получены теоретически из рассмотрения механизма адсорбционного равновесия, другие — эмпирические — получены в соответствии с конкретными экспериментальными данными. Большая часть уравнений изотерм описывает адсорбционное равновесие в области высоких давлений p , близких к давлению насыщенных паров p_s . При

$p/p_s=1$ на поверхности адсорбента образуется один (коэффициент заполнения поверхности $\theta=1$) или несколько ($\theta>1$) адсорбционных слоев молекул, а в капиллярах пар конденсируется с образованием жидкой фазы.

Вакуумная техника охватывает область малых и чрезвычайно малых относительных давлений, которые обычно не рассматриваются классическими работами по адсорбции. Каждое уравнение изотермы адсорбции отражает определенный характер взаимодействия адсорбционных сил на поверхности сорбента с молекулами газа. Если полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с каким-нибудь уравнением изотермы, то можно экстраполировать полученные результаты в более широком диапазоне давлений и температур

Уравнение Генри

Наиболее простым уравнением изотермы адсорбции является линейное уравнение Генри:

$$a = \Gamma p,$$

согласно которому количество поглощенного газа прямо пропорционально давлению (Γ — коэффициент Генри). Это уравнение является приближенным и применимо лишь в области относительно малых величин адсорбции. Уравнение Генри выполнимо лишь при энергетической однородности поверхности адсорбента. Подавляющая часть изотерм адсорбции в области малых значений θ является выпуклой (нелинейной), причем изотермы имеют тенденцию к спрямлению с уменьшением адсорбции или повышением температуры. Относительно слабо адсорбирующийся газ имеет более спрямленную изотерму.

Уравнение Ленгмюра

Уравнение изотермы Ленгмюра описывает адсорбцию газов с четко выраженным насыщением, что более характерно для процессов хемосорбции, чем для физической адсорбции. Процесс адсорбции молекул газа подчиняется уравнению Ленгмюра, если поверхность является энергетически однородной, т. е. теплота адсорбции постоянна для всех значений θ .

Уравнение Ленгмюра можно получить из условий кинетического равновесия скоростей процессов адсорбции и десорбции на поверхности: количества адсорбирующихся и десорбирующихся (для единицы поверхности в единицу времени) молекул равны, т. е.

$$N_a = N_d. \quad (2)$$

Скорость адсорбции

$$N_a = \alpha k_a (1 - \theta) = \frac{\alpha p}{\sqrt{2\pi k T m}} (1 - \theta), \quad (3)$$

где α — коэффициент конденсации; k_a — константа скорости адсорбции; k — постоянная Больцмана; m — масса молекулы.

Скорость адсорбции на свободной части поверхности $1 - \theta$ без учета коэффициента конденсации $\alpha \approx 1$ определяется количеством молекул $n v_a / 4$, падающих на единицу поверхности (n — количество молекул в единице объема газового пространства, v_a — средняя арифметическая скорость теплового движения молекулы), т. е. прямо пропорциональна давлению.

Молекула может десорбироваться с поверхности, если ее энергия превышает энергию адсорбции ΔH .

Скорость десорбции пропорциональна θ :

$$N_{дес} = k_d \theta = \theta k'_d \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right); \quad (4)$$

здесь k_d — константа скорости десорбции; k'_d — константа, равная числу молекул в монослое.

Из выражения (2) с учетом уравнения (3 и 4) после преобразований можно получить известное уравнение изотермы Ленгмюра:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}, \quad (5)$$

где

$$b = \frac{\alpha}{k_d \sqrt{2\pi m k T}} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (6)$$

Типичный вид изотермы Ленгмюра представлен на рис. 1.

Если молекула при адсорбции диссоциирует на атомы и занимает два адсорбционных центра, то уравнение изотермы Ленгмюра имеет вид

$$\theta = \frac{\sqrt{bp}}{1 + \sqrt{bp}}.$$

Последнее выражение изотермы Ленгмюра характерно для хемосорбции.

В области малых величин выражение (5) преобразуется в уравнение Генри:

$$\theta = \frac{a}{a_s} = bp = \Gamma p;$$

a_s — величина адсорбции, необходимая для образования монослоя.

Значение константы b определяется согласно уравнению (6) в основном энергией адсорбции и температурой, следовательно, адсорбция газа возрастает с увеличением ΔH и снижением температуры.

Если значение θ неизвестно, что выражение (5) имеет вид

$$\theta = \frac{a}{a_s} = \frac{bp}{1 + bp}.$$

В координатах $\frac{p}{a} - p$, этому уравнению соответствует

прямая линия с тангенсом угла наклона $1/a_s$. По величине a_s и площади, занимаемой одной молекулой, можно вычислить удельную площадь адсорбента. Отрезок, отсекаемый прямой линией на оси ординат, равен b/a_s ; по величине этого отрезка можно вычислить константу b уравнения изотермы Ленгмюра. По значениям константы b , определенным при различных температурах, определяют энергию адсорбции ΔH .

Подтверждением применимости уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра является постоянство a_s и экспоненциальная зависимость константы b от температуры.

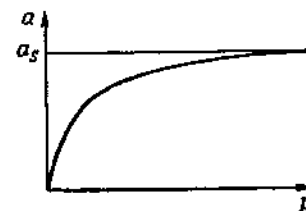


Рис. 1. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Уравнение Фрейндлиха

Основное положение мономолекулярной теории адсорбции Ленгмюра — постоянство теплоты адсорбции при изменении коэффициента заполнения поверхности

θ — сравнительно редко выполняется. Обычно все реальные поверхности являются энергетически неоднородными, и теплота адсорбции заметно уменьшается с увеличением θ .

Параболическое уравнение изотермы адсорбции типа

$$a = a_0 p^n$$

предложено Фрейндлихом как эмпирическое, причем a_0 и $n \leq 1$ интерпретировались как некоторые эмпирические константы. С понижением температуры a_0 увеличивается, а n уменьшается. В области средних заполнений поверхности это уравнение хорошо описывает криволинейный участок изотермы Ленгмюра. Если экспериментальные результаты удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха, то им в координатах $\lg a - \lg p$ соответствует прямая линия с тангенсом угла наклона $\frac{\Delta \lg a}{\Delta \lg p} = n$.

Из уравнения Фрейндлиха следует, что с увеличением давления величина адсорбции неограниченно возрастает; это позволяет сделать предположение, что данное уравнение не имеет физического смысла.

Некоторые исследователи показали, что уравнение Фрейндлиха описывает процесс адсорбции на неоднородной поверхности при экспоненциальном уменьшении теплоты адсорбции с увеличением θ

$$q = q_m \ln \theta,$$

где q_m — константа.

Для неоднородной поверхности с данной функцией распределения уравнение изотермы адсорбции имеет вид

$$\theta = (dp)^{\frac{RT}{q_m}};$$

здесь d — константа.

В двойных логарифмических координатах зависимость $\lg \theta$ (или $\lg a$) от $\lg p$ дают семейство прямых линий, тангенс угла наклона которых возрастает с повышением температуры. Все изотермы пересекаются в одной точке с координатами $\theta=1$ (или $a=a_s$) и $p=1/d$. Координаты этой точки позволяют определить a_s и соответственно удельную поверхность, а также значение константы d .

Семейство изотерм, хорошо согласующихся с уравнением Фрейндлиха, представлено на рис. 2.

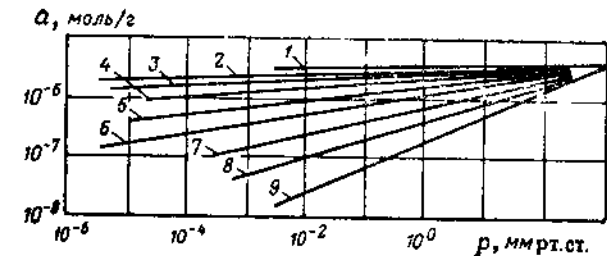


Рис. 2. Изотермы адсорбции водорода на порошке вольфрама [45]:

1 — при -196°C ; 2 — при -73° ; 3 — при 0° ; 4 — при $+100^\circ$; 5 — при $+200^\circ$; 6 — при $+300^\circ$; 7 — при $+400^\circ$; 8 — при $+500^\circ$; 9 — при $+600^\circ \text{C}$

Уравнение Фрейндлиха обычно удовлетворительно аппроксимирует экспериментальные данные по адсорбции в относительно узком интервале изменения адсорбции и равновесного давления.

Большая часть экспериментальных данных по адсорбции, полученных при определении принципиальных возможностей адсорбционных насосов, охватывает очень широкий диапазон давлений; чаще всего эти данные приводят в виде графика уравнения изотермы Фрейндлиха в координатах $\lg a - \lg p$. Линейность экспериментальной зависимости $\lg a = f(\lg p)$ является необходимым, но недостаточным подтверждением пригодности уравнения изотермы Фрейндлиха для каждого конкретного случая.

Уравнение Темкина

Экспоненциальное понижение теплоты адсорбции в процессе заполнения поверхности встречается сравнительно редко. Обычно теплота адсорбции уменьшается монотонно. Линейное уменьшение теплоты адсорбции

$$q = q_m (1 - \alpha \theta),$$

(где α — константа; q_m — теплота адсорбции при $\theta \rightarrow 0$) характерно для уравнения изотермы Темкина

$$\ln p = -\ln A_0 + \frac{\alpha q_m}{RT} \theta + \ln \frac{\theta}{1 - \theta};$$

здесь

$$A_0 = d_1 e^{\frac{q_m}{RT}}$$

(где d_1 — константа).

Для средних заполнений ($0,2 < \theta < 0,8$) значением $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ можно пренебречь, тогда из последнего выражения

$$\theta = \frac{RT}{a q_m} \ln(A_0 p) = k \lg(A_0 p), \quad (7)$$

т. е. величина адсорбции пропорциональна логарифму давления.

Уравнение Темкина справедливо обычно для хемосорбции, причем форма его не меняется и для хемосорбции с диссоциацией молекул. Для проверки применимости уравнения Темкина строят зависимость θ (или a) от $\ln p$, которая в области $0,2 < \theta < 0,8$ должна дать прямую линию. По значению отрезка, отсекаемого на оси давлений продолжением линейного участка изотермы до пересечения с осью давления, определяют значение A_0 .

Уравнение БЭТ

Уравнение полимолекулярной адсорбции, полученное Брунауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ), было, по словам авторов, первой попыткой создания единой теории физической адсорбции. Согласно этой теории на поверхности первого слоя адсорбированных молекул образуются последующие слои молекул, причем этот процесс протекает и при малых значениях относительного давления p/p_s и коэффициента θ . Теплота адсорбции E_1 первого слоя заметно превышает теплоту адсорбции E_L в последующих слоях, значение которой равно теплоте конденсации.

Уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ имеет вид

$$\theta = \frac{a}{a_s} = \frac{c p}{(p_s - p) \left[1 + (c - 1) \frac{p}{p_s} \right]},$$

где

$$c = e^{\frac{(E_1 - E_L)}{RT}}.$$

Применение уравнения БЭТ дает удовлетворительные результаты в области средних θ для относительных да-

лений p/p_s от 0,05 до 0,35—0,50; в области малых относительных давлений уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра.

Теорию БЭТ широко применяют при определении площади поверхности адсорбентов, для чего уравнение БЭТ преобразуют в линейную форму

$$\frac{p}{a(p_s - p)} = \frac{1}{a_s c} + \frac{c - 1}{a_s c} \frac{p}{p_s}.$$

Если уравнение БЭТ справедливо, то экспериментальные результаты в координатах $\frac{p}{a(p_s - p)} - \frac{p}{p_s}$ дают прямую линию. По отрезку $1/a_s c$, отсекаемому на оси ординат, а тангенсу угла наклона прямой $(c - 1)/c a_s$ определяют a_s для вычисления поверхности адсорбента и константу c для определения теплоты адсорбции.

Теория объемного заполнения

Теория объемного заполнения микропор является в настоящее время единственной теорией, количественно описывающей физическую адсорбцию газов и паров на резко неоднородных поверхностях. Основные положения теории разработаны советскими учеными во главе с академиком М. М. Дубининым [8,23—26,28] и представляют собой развитие потенциальной теории М. Поляни. Большим достоинством теории объемного заполнения является возможность по одной изотерме адсорбции какого-нибудь вещества (газа) рассчитать адсорбционное равновесие для другого вещества при определенной температуре. Основные положения теории, разработанные применительно к активным углям, впоследствии были распространены и на другие типы адсорбентов.

В теории объемного заполнения микропор основное значение имеют две величины, определяющие адсорбционное равновесие и позволяющие получить уравнение изотермы: дифференциальная мольная работа адсорбции A и заполненный объем адсорбционного пространства W . Для пара

$$A = RT \ln \frac{p_s}{p},$$

что термодинамически интерпретируется как уменьшение свободной энергии при адсорбции, если в качестве

стандартного состояния принято состояние нормальной жидкости, находящейся при температуре T в равновесии с насыщенным паром при давлении p_* .

Величина A равна разности химических потенциалов вещества в состоянии нормальной жидкости и в адсорбированном состоянии. Заполненный объем адсорбционного пространства связан с величиной адсорбции a и молярным объемом адсорбированного вещества v^* соотношением

$$W = av^*.$$

Для активных углей зависимость между W и A , называемая характеристической кривой, определяется уравнением Дубинина—Радушкевича:

$$W = W_0 \exp(-k_0 A^2), \quad (8)$$

где W_0 — предельный объем адсорбционного пространства;

k_0 — константа.

Это выражение описывает гауссовское распределение W по A . Температурная инвариантность характеристической кривой $A=f(W)$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_W = 0$$

математически отражает тот факт, что неуравновешенные силы поверхностных атомов адсорбента, действующие на объем W , не зависят от температуры. При одинаковых заполненных объемах адсорбционного пространства W отношение дифференциальной молярной работы адсорбции A данного пара к дифференциальной молярной работе адсорбции A пара, выбранного в качестве стандартного, является постоянной величиной

$$\left(\frac{A}{A_0}\right)_W = \beta.$$

Величина β , называемая коэффициентом аффинности, является относительной молярной работой адсорбции. Значение β можно определить экспериментально или теоретически. Удовлетворительные результаты дает вычисление β как отношения молярных объемов жидких фаз $\beta = \frac{v}{v_0}$. Лучше согласуется с опытными данными сравнение молярных объемов методом паракхоров по Саг-

дену $\beta = \frac{p}{p_0}$. Значения коэффициента аффинности для некоторых газов приведены ниже:

Бензол	1,00	Бромистый метил	0,57
Аргон	0,29	Хлористый этил	0,71
Кислород	0,30	Пропан	0,72
Азот	0,33	н-Бутан	0,87
Оксиген	0,34	Хлороформ	0,87
Криптон	0,37	н-Пентан	1,08
Ксенон	0,50	н-Гексан	1,29

Свойства веществ, адсорбированных микропористыми адсорбентами, заметно отличаются от свойств соответствующих жидких фаз. Хотя вещество в адсорбированной фазе представляет собой сильно сжатую жидкость, плотность его изменяется мало. Это позволяет для области температур ниже критических и особенно при температуре кипения считать молярный объем адсорбированного вещества v^* равным молярному объему нормальной жидкости. Для температур выше критической $T_{кр}$ заполненный объем адсорбционного пространства

$$W = ab,$$

где a — величина адсорбции; b — константа уравнения Ван-дер-Ваальса.

Дифференциальная молярная работа адсорбции в этом случае

$$A = RT \ln \left(\tau^2 \frac{p_{кр}}{p} \right),$$

где $\tau = T/T_{кр}$.

Подстановка значений A и W в уравнение (8) позволяет получить уравнение изотермы адсорбции по теории объемного заполнения микропор для паров ($T \leq T_{кр}$)

$$a = \frac{W_0}{v^*} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2 \right], \quad (9)$$

для газов ($T \geq T_{кр}$)

$$a = \frac{W_0}{b} \exp \left[-B \frac{T^2}{\beta^2} \lg \left(\tau^2 \frac{p_{кр}}{p} \right)^2 \right], \quad (10)$$

здесь B — константа пористой структуры адсорбента.

Для обработки экспериментальных данных удобно пользоваться линейной формой уравнений (9) и (10):

$$\lg a = \lg a_0 - D \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)^2, \quad (11)$$

$$\lg a = \lg a_0 - D \lg \left(\tau^2 \frac{p_s}{p} \right)^2, \quad (12)$$

где

$$D = 0,434B \frac{T^2}{\beta^2},$$

a_0 — предельная адсорбция.

Если опытные данные описываются теорией объемного заполнения, то они дают прямые линии в координатах уравнений (11) и (12). Это позволяет по тангенсу угла наклона прямой найти величину D и по ней вычислить константу B . По отрезку, отсекаемому на оси абсцисс при $p=p_s$, находят предельную адсорбцию a_0 , позволяющую вычислить предельный объем адсорбционного пространства W_0 .

Экспериментально найденные значения основных констант B и W_0 пористой структуры адсорбента позволяют с помощью уравнений (9) и (10) рассчитать изотерму адсорбции любого газа при нужной температуре.

Теорию объемного заполнения микропор обычно применяли в интервале заполнений адсорбционного объема $W/w_0=0,06 \div 0,94$ и относительных давлений $p/p_s=10^{-4} \div 1$. Получены экспериментальные данные, позволяющие расширить область применения теории до давлений 10^{-9} мм рт. ст. Уравнения (9—12) обычно хорошо выполняются для микропористых адсорбентов, когда в адсорбционном взаимодействии основная роль принадлежит дисперсионной составляющей. При адсорбции полярных веществ на адсорбентах со специфическим взаимодействием (например, паров воды на цеолитах), когда дисперсионное взаимодействие не является определяющим, экспериментальные значения коэффициентов аффинности могут заметно превосходить теоретические значения.

Для адсорбентов, характеризующихся отсутствием микропор и эффекта повышения адсорбционных потенциалов в порах, уравнение изотермы адсорбции при $T \leq T_{кр}$ имеет вид

$$a = \frac{W_0}{v_a} \exp \left(-B \frac{T}{\beta} \lg \frac{p_s}{p} \right),$$

где B — константа.

Последнее уравнение применимо для адсорбции паров на таких крупнопористых адсорбентах, как алюмогели, широкопористые силикагели и др.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АДсорбЕНТОВ

Все адсорбенты, используемые в адсорбционных насосах, можно разделить на три основные группы: углеродные адсорбенты (активные угли), цеолиты (молекулярные сита) и силикагели. Наиболее общие структурные характеристики пористых адсорбентов — удельная площадь поверхности; насыпная масса и общая пористость; объем и размер адсорбционных пор; распределение объема пор по эффективным радиусам; энергия адсорбционного взаимодействия и др. Для физической адсорбции, обусловленной проявлением дисперсионных сил, существенно влияние пористой структуры адсорбента на адсорбируемость различных веществ. М. М. Дубинин разделяет все типы адсорбентов на два предельных структурных типа в зависимости от особенностей их пористой структуры.

У адсорбентов первого структурного типа в наиболее мелких порах (микропорах), размеры которых соизмеримы с диаметром адсорбируемых молекул, перекрываются поля адсорбционных сил, создаваемые противоположными стенками пор. Поэтому в таких порах повышаются адсорбционные потенциалы и увеличиваются дифференциальные теплоты адсорбции, что приводит к возрастанию величины адсорбции.

У адсорбентов второго структурного типа с более крупными пораами практически отсутствует эффект повышения адсорбционных потенциалов. По адсорбционным свойствам адсорбенты второго структурного типа отличаются от непористых главным образом величиной удельных поверхностей.

К адсорбентам первого структурного типа относятся цеолиты (молекулярные сита), некоторые модификации активных углей и тонкопористых силикагелей. Ко второму структурному типу относятся широкопористые силикагели и алюмогели, а также некоторые угли и сажа. Большая часть известных адсорбентов имеет пористую структуру с особенностями, характерными для обоих предельных структурных типов. Исключение составляют лишь цеолиты, отличающиеся «ситовыми» свойствами, которые заключаются в том, что адсорбция веществ на наружной поверхности кристаллов цеолитов очень мала по сравнению с адсорбцией в порах дегидратированных кристаллов цеолита.

Активные угли, являющиеся пористыми углеродными адсорбентами, состоят из множества мелких кристалликов углерода с решеткой графита. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, кристаллики углерода в активных углях имеют форму шестигранных призм высотой около 9 Å и диаметром основания примерно 23 Å. Элементарные кристаллики образуют конгломераты различных размеров в зависимости от свойств исходных материалов и условий получения активного угля. Зазоры между отдельными кристалликами и полости между конгломератами представляют собой поры.

Активные угли являются энергетически неоднородными адсорбентами; этим объясняется резкая зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от заполнения. Причинами энергетической неоднородности активных углей является энергетическая неоднородность самой углеродной поверхности и эффект наложения полей адсорбционных сил, создаваемых противоположными стенками узких пор сложной формы.

Вследствие полярности углерода при адсорбции газов и паров на активных углях определяющее значение имеет дисперсионная составляющая адсорбционного взаимодействия. Адсорбционные свойства активных углей в большой степени определяются их пористой структурой, причем основная роль в адсорбции принадлежит наиболее мелким порам.

По размерам поры обычно разделяют на три основные разновидности: микропоры, переходные поры и макропоры. Все эти виды пор характерны для активных углей.

Нижний предел радиуса кривизны макропор составляет 1000—2000 Å. Объемное заполнение макропор по механизму капиллярной конденсации пара может происходить лишь при относительном давлении, близком к единице, и практически не отличается от заполнения по механизму нормальной объемной конденсации. Удельный объем макропор активных углей обычно составляет 0,2—0,8 см³/г. Незначительная удельная поверхность макропор (0,5—2,0 м²/г) практически не влияет на общую величину адсорбции. Макропоры являются транспортными артериями, делающими внутренние области зерен угля легко доступными для адсорбируемых молекул.

Линейные размеры переходных пор, лежащие в пре-

делах от 1000—2000 Å до 15—16 Å во много раз превосходят размеры адсорбируемых молекул. Поры алюмогелей, алюмосиликатных катализаторов и относительно крупнопористых силикагелей принадлежат к разновидности переходных пор. Удельный объем переходных пор составляет 0,02—0,10 см³/г при величине удельной поверхности 20—70 м²/г. В активных углях с развитой переходной пористостью объем переходных пор может достигать 0,7 см³/г при удельной поверхности 200—450 м²/г. Такие угли применяют для обесцвечивания растворов и адсорбции веществ с крупными молекулами. На поверхности переходных пор происходит мономолекулярная и полимолекулярная адсорбция, а также объемное заполнение по механизму капиллярной конденсации.

Эффективный радиус микропор активных углей обычно существенно ниже 15 Å и соизмерим с размерами адсорбируемых молекул. Вследствие увеличения адсорбционных потенциалов в микропорах энергия адсорбции в них превышает энергию адсорбции в переходных порах или на поверхности непористых адсорбентов аналогичной химической природы.

Так как во всем объеме микропор создается адсорбционное поле, то адсорбция пара в микропорах приводит к их объемному заполнению при достаточно низком относительном давлении, что делает формальным понятие об удельной (физической) поверхности микропористых адсорбентов. Объем микропор активных углей составляет 0,2—0,6 см³/г при формальной удельной поверхности 1000—1500 м²/г. По форме микропоры близки к клиновидным и плоскопараллельным щелям; эффективный радиус микропор составляет 5—7 Å. Характеристики некоторых активных углей, выпускаемых отечественной промышленностью, приведены в табл. 1.

Активные угли в зависимости от области их применения и особенностей пористой структуры подразделяют на газовые, рекуперационные и обесцвечивающие. Наиболее тонкопористыми являются газовые угли (размер пор менее 10 Å) с очень высокой удельной поверхностью, достигающей, например, для угля СКТ 1500 м²/г. Рекуперационные угли, предназначенные для адсорбции газов и паров при высоких относительных давлениях, в основном имеют переходные поры с размерами порядка 50—100 Å и удельной поверхностью до 500 м²/г. Обес-

Таблица 1

Краткие характеристики

Марка активного угля	Насыпная масса в г/см ³	Общая пористость в см ³ /г	Удельный объем в	
			микропор	переходных пор
БАУ	0,22—0,26	До 2,00	0,23—0,35	0,08
АГ-2	—	0,60	—	—
СКТ	0,45	—	0,30—0,60	0,17
СКТ-2	0,50	—	0,40	0,11
Сарановый	0,58	—	0,56	0,06
КАД	0,32	—	0,34	0,15
АР-3	—	0,55—0,65	—	—

цвечивающие угли отличаются крупнопористой структурой с удельной поверхностью 300—400 м²/г; их применяют для адсорбции коллоидных частиц и веществ с крупными молекулами.

Цеолиты являются алюмосиликатами щелочных и щелочно-земельных металлов. Жесткий алюмосиликатный скелет цеолитов образует строго регулярную пористую структуру, заполненную водой. После удаления воды образуются пористые кристаллы. Пористая структура дегидратированных цеолитов (первичная пористая структура) образована полостями молекулярных размеров примерно шарообразной формы, соединяющимися между собой узкими отверстиями или окнами. В цеолитах типа А имеются большие полости диаметром 11,4 Å с окнами между ними (по данным рентгеноструктурного анализа), размером 4,2 Å и малые полости диаметром 6,6 Å с окнами размером 2,5 Å. Цеолиты типа X, помимо аналогичных малых полостей, имеют несколько большие (11,6 Å) основные полости с окнами размером 8—9 Å. Размеры окон определяются природой ионнообменного катиона (обычно Na или Ca) в алюмосиликатном скелете. Удельный объем больших полостей в цеолите CaA составляет 0,278 см³/г, а в цеолите NaX — 0,322 см³/г.

Кристаллики цеолита, имеющие размер порядка нескольких микрон, обычно таблетуют в гранулы с добавкой 10—15% связующих веществ. Вторичную пористость образуют зазоры и промежутки между контактирующими кристалликами. Удельная поверхность вторичной пористости цеолитов не превышает обычно 10 м²/г.

ки активных углей

см ³ /г	Удельная поверхность в м ² /г	Поверхность пор в м ² /г	Механическая прочность в условных единицах	Размер зерна в мм
макропор				
1,19	650—700	57	—	1,0—3,5
—	700—800	—	80	2,00—2,75
0,31	1300—1500	—	70	1,75—2,00
0,23	1300—1500	65	90	1,75—2,25
0,05	До 1500	10	—	—
0,51	—	—	90	—
—	700—800	—	80	2,75—5,00

Пористая структура дегидратированных цеолитов отличается следующими особенностями.

1. Строгое постоянство размеров пор для каждого типа цеолита.

2. Наличие узких окон, размеры которых определяют доступность полостей цеолитов для адсорбируемых молекул.

3. Своеобразный характер поверхности алюмосиликатного скелета (поверхности пор), образованной ионами кислорода. Положительные ионы алюминия и кремния расположены в глубине скелета. В связи с этим при адсорбции полярных молекул существенную роль в адсорбционном взаимодействии играет, кроме дисперсионной, электростатическая составляющая, увеличивающая адсорбируемость полярных веществ.

Способность молекул проникать в окна пористых кристаллов характеризуется их критическим размером, поэтому кристаллы цеолитов, входные окна которых соизмеримы по размерам с адсорбируемой молекулой, проявляют ярко выраженные «ситовые» свойства. Ниже указаны критические размеры молекул некоторых газов [48]:

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	CH ₄	
Размер в Å	2,0	3,2	3,8	3,9	4,37	4,0	
Газ	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	NH ₃	H ₂ O
Размер в Å	2,4	2,8	3,0	2,8	2,8	3,8	2,1

Силикагели представляют собой высокомолекулярное соединение типа $(\text{SiO}_2)_n$. В отличие от активных углей, имеющих все три разновидности пор и отличающихся полимодальным распределением объема пор по радиусам, для силикагелей характерна большая однородность пористой структуры с кривой распределения, имеющей обычно один максимум. Скелет силикагелей состоит из сферических частиц, сросшихся между собой в местах контакта. Среднее число контактов частиц колеблется от 4 до 12 и определяется условиями приготовления силикагеля. Пористая структура силикагеля определяется размерами частиц и средним числом контактов [35].

Тонкопористые силикагели состоят из небольших частиц с плотной упаковкой, а крупнопористые — из частиц больших размеров с более рыхлой упаковкой. Полости между шаровидными частицами (глобулами) образуют пористую структуру силикагеля. Средний радиус пор мелкопористых силикагелей составляет 10—20 Å, а крупнопористых — 50—100 Å и более. Обший удельный объем пористости колеблется в достаточно широких пределах — от 0,21 до 4,00 см³/г, а удельная поверхность некоторых силикагелей достигает 650—800 м²/г. Особо тонкопористые силикагели, радиус пор которых соизмерим с размерами адсорбируемых молекул, проявляют свойства адсорбентов первого структурного типа.

Силикагель обладает повышенной адсорбируемостью полярных молекул (особенно воды) из-за ненасыщенности его поверхности; поэтому силикагель известен как хороший осушитель. Нагрев силикагеля до 200—300 °C сопровождается потерей молекул воды, расположенных в основном на поверхности шарообразных частиц. Дальнейшее увеличение температуры (выше 400—500 °C) приводит к очень сильной дегидратации силикагеля и сопровождается структурными изменениями (спекание) с уменьшением удельной поверхности, особенно у тонкопористых силикагелей. Степень дегидратации поверхности силикагеля, а также количество преадсорбированной воды сильно сказываются на адсорбционных и диффузионных свойствах силикагеля. Оптимальная температура нагрева составляет 300—350 °C; при этом обеспечивается быстрая дегидратация и отсутствуют структурные изменения.

Из рассмотренных групп адсорбентов наиболее интересны представители первого структурного типа: микропористые газовые активные угли и цеолиты. Активные угли обладают хорошо развитой переходной пористостью и сетью макропор, которые делают легко доступными для адсорбируемых молекул адсорбционный объем микропор внутренних частей зерен сорбента. Из газовых углей выделяется активный уголь СКТ с размером пор около 10 Å и удельной поверхностью до 1500 м²/г; активный уголь СКТ отличается достаточной механической прочностью и быстротой регенерации.

Синтетические цеолиты типа А и X незначительно отличаются по объемам (соответственно 776 Å³ и 811 Å³) и диаметрам (соответственно 11,4 Å и 11,6 Å) больших полостей. Это позволяет ожидать близких значений равновесной адсорбции для обоих типов цеолитов. Для кинетики адсорбции и скорости установления адсорбционного равновесия определяющими являются степень доступности больших полостей для адсорбируемых молекул и коэффициент диффузии газа в кристаллах цеолита. При среднем размере кристалла цеолита порядка нескольких микрометров относительная длина (отношение длины поры к ее диаметру) условной поры цеолита и количество окон в ней равны $4 \cdot 10^3$.

Принимая во внимание возможность проявления «ситовых» свойств у цеолитов типа А (диаметр входных окон в большие полости около 5 Å для СаА и примерно 4 Å для NaА), а также тот факт, что диффузия газа в адсорбенте, когда критические размеры молекул близки к диаметру входных окон, является активированным процессом, скорость которого сильно уменьшается с понижением температуры, следует отдавать предпочтение (с точки зрения кинетики адсорбции) цеолитам типа X.

Основные задачи кинетики адсорбции — определение зависимости адсорбции от параметров, характеризующих условия проведения опыта (время, температура, давление газа), изучение природы адсорбируемого вещества и адсорбционно-диффузионной характеристики структуры самого адсорбента. Кинетике адсорбции и диффузии посвящены монографии Д. П. Тимофеева [48] и Кранка [59]. Решения большого числа сложных взаимосвязанных задач массо- и теплопереноса приведены в работах А. В. Лыкова и Ю. А. Михайлова [40—42].

Учитывая, что задачи диффузионной кинетики математически описываются теми же дифференциальными уравнениями, что и задачи теплопроводности, при решении конкретных задач по кинетике адсорбции можно пользоваться математическим аппаратом и литературой по теории теплопроводности [33, 40—42].

Для объяснения механизма действия адсорбционных насосов практический интерес представляет кинетика следующих адсорбционных процессов: при постоянном давлении; постоянном начальном количестве газа в замкнутой системе при меняющемся давлении; поступлении газа с постоянной скоростью. Первый случай наиболее часто применяют для исследования процессов кинетики адсорбции при относительно высоком давлении [48]. Второй случай характерен для предварительной откачки газов адсорбционными насосами, например, от атмосферного давления. Третий случай отражает реальные условия работы адсорбционного насоса в высоковакуумной системе при поступлении газа с постоянной скоростью.

Получение теоретических уравнений кинетики адсорбции во всех случаях — достаточно сложная задача, которую обычно можно решить лишь для изотермических условий. Некоторые неизотермические задачи массопереноса решены А. В. Лыковым и А. Ю. Михайловым [40—42] только для случаев, когда сорбционно-диффузионные характеристики адсорбента являются постоянными.

При предварительной откачке объемов, особенно от атмосферного давления, изотермические условия не выполняются; кинетика протекания таких процессов в данной монографии не рассмотрена.

КИНЕТИКА АДсорбЦИИ НА ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Кинетика адсорбции для случая образования монослоя рассмотрена Ленгмюром на плоской энергетически однородной поверхности. Количество адсорбирующихся и десорбирующихся молекул определяется уравнениями (3) и (4). Общая скорость процесса (без учета коэффициента конденсации $\alpha \approx 1$) определяется выражением

$$n_s \frac{d\theta}{dt} = N_a - N_d = k_a(1 - \theta) - k_d\theta,$$

после интегрирования которого получим

$$\theta = \theta_\infty (1 - e^{-kt}). \quad (13)$$

В этих выражениях:

- n_s — количество молекул в монослое (на 1 см^2);
- θ — коэффициент заполнения поверхности;
- t — время;
- k_a и k_d — константы скорости соответственно адсорбции и десорбции;
- θ_∞ — доля поверхности, покрытой молекулами после достижения равновесия;
- k — константа результирующей скорости адсорбционного процесса.

$$k = \frac{k_a + k_d}{n_s}.$$

Константа скорости десорбции молекул зависит от теплоты адсорбции газа ΔH :

$$k_d = n_s e^{-\frac{\Delta H}{RT}}.$$

Константа результирующей скорости адсорбционного процесса после подстановки численных значений k_a и k_d определяется следующим выражением:

$$k = 3,52 \cdot 10^{22} \frac{p}{n_s \sqrt{MT}} + e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

где p — давление газа в мм. рт. ст.; M — молекулярная масса.

Согласно уравнению (13) равновесие может быть достигнуто лишь через бесконечный промежуток времени. Практически равновесие с точностью до 0,1% (погрешность прецизионных измерений) достигается при значении $kt=6,9$. Время достижения равновесия

$$t_{\infty} = \frac{6,9}{3,52 \cdot 10^{22} \frac{p}{n_s \sqrt{MT}} + e^{-\frac{\Delta H}{RT}}} \text{ с.}$$

Максимальная скорость адсорбции при $\theta \approx 0$ (когда $N_a \gg N_d$)

$$N_a^* = \alpha n \frac{v_a}{4};$$

здесь n — количество молекул в единице объема газового пространства; v_a — средняя арифметическая скорость теплового движения молекул.

При расчете без учета коэффициента конденсации α N_a соответствует количеству газа, падающего на единицу площади, т. е. определяется объемной скоростью подвода газа к поверхности (объем газа, падающего в единицу времени на единицу поверхности). В области давлений, близких к атмосферному, равновесие достигается за $10^{-5} - 10^{-7}$ с., а в области сверхвысокого вакуума (10^{-11} мм рт. ст.) этот промежуток времени может составлять сотни часов [48]

КИНЕТИКА АДсорбЦИИ МИКРОПОРИСТЫМИ АДсорбЕНТАМИ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ И ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

Все адсорбенты представляют собой микропористые тела с очень развитой поверхностью, лишь очень небольшая часть которой образует внешнюю поверхность зерна. При поглощении газов и паров микропористыми адсорбентами скорость адсорбции лимитируется процессами диффузии адсорбента в газовой или адсорбционной фазе.

Движущей силой процесса диффузии является градиент концентрации адсорбата da/dx . Удельный поток через единичную площадку в направлении нормали x описывается первым законом Фика:

$$q = -D_e \frac{da}{dx}, \quad (14)$$

где D_e — эффективный коэффициент диффузии.

Знак минус свидетельствует о том, что градиент концентрации da/dx является отрицательной величиной. Для стационарных процессов диффузии (например, при определении проницаемости) градиент концентрации и диффузионный поток газа в любом сечении являются постоянными. Для нестационарного процесса диффузии градиент концентрации изменяется во времени и по сечению зерна адсорбента. В этом случае по уравнению (14) вычисляют диффузионный поток газа через единичную поверхность при текущем значении градиента концентрации.

Нестационарный процесс одномерной диффузии газа в пористом теле описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 a}{\partial x^2}. \quad (15)$$

Решение этого дифференциального уравнения при простейших граничных условиях может быть получено в предположении, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, что в большинстве случаев не является физически оправданным. Обычно коэффициент D_e меняется при изменении адсорбции и других параметров адсорбционного процесса. Решение дифференциального уравнения (15) при переменном коэффициенте диффузии — это очень сложная математическая задача, в большинстве случаев не имеющая решения. В последних случаях находят приближенные решения с помощью численных методов.

Другим основным допущением для решения уравнения (15) является линейность изотермы адсорбции. Функциональная взаимосвязь между адсорбцией и концентрацией вещества в газовой фазе (давлением) определяется уравнением изотермы. По Д. П. Тимофееву [48] линейная изотерма адсорбции Генри $a = \Gamma c$ связывает адсорбцию a и концентрацию c вещества в газовой фазе, которые следует выражать в одной размерности. Коэффициент Генри Γ в этом случае — безразмерная величина, которая численно равна объему вещества в газовой фазе, содержащемуся в единице объема адсорбента. Для реальной изотермы адсорбции $a = f(c)$,

которая обычно не является линейной, рекомендуется [48] вычислять коэффициент Генри по формуле

$$\Gamma = \frac{\partial a}{\partial c} \approx \frac{\Delta a}{\Delta c}.$$

Для различных участков изотермы Γ может изменяться в десятки и даже сотни раз. Поэтому нелинейную изотерму рекомендуется разбивать на участки, в пределах которых изотерму можно принимать линейной, а коэффициент Γ — постоянным.

С учетом переноса вещества в газовой и адсорбционной фазе можно переписать дифференциальное уравнение (15) в виде

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + D_k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

где D_s и D_k — коэффициент диффузии соответственно в адсорбционной и газовой фазах.

Для линейной изотермы адсорбции $a = \Gamma c$, а также для участка изотермы с коэффициентом Генри $\Gamma = \frac{\partial a}{\partial c}$ последнее уравнение можно записать так:

$$\frac{\partial c}{\partial t} (1 + \Gamma) = (D_k + D_s \Gamma) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Для хорошо адсорбирующихся газов $\Gamma \gg 1$, что позволяет несколько упростить это выражение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (16)$$

Учитывая, что концентрация c молекул в газовой фазе пропорциональна давлению, можно переписать уравнение (16):

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}; \quad (17)$$

здесь эффективный коэффициент диффузии

$$D_e = \frac{D_k}{\Gamma} \left(1 + \frac{D_s \Gamma}{D_k} \right).$$

Долю поверхностной миграции вещества оценивают [48] по величине комплекса $D_s \Gamma / D_k$. Если $D_s \Gamma / D_k \ll 1$, то поверхностной диффузией при переносе вещества в адсорбенте можно пренебречь; если $D_s \Gamma / D_k \gg 1$, то

$D_e = D_s$, т. е. перенос вещества в адсорбенте определяется в основном поверхностной миграцией.

Кнудсеновский коэффициент диффузии D_k определяется радиусом r_n пор активного угля и средней арифметической скоростью теплового движения молекулы, т. е.

$$D_k = \frac{2}{3} r_n v_a.$$

Для оценки значения $D_s = \frac{1}{2} \lambda_s v_s$ вещество в адсорбированной фазе рассматривают как двумерный газ с длиной λ_s свободного пробега молекулы в адсорбционном слое и средней арифметической скоростью движения молекулы в адсорбционном слое $v_s \approx v_a$.

Кинетика адсорбции при постоянном давлении

Предположим, что зерно адсорбента, свободного от адсорбированного газа, помещено в объем, где давление газа p_0 не изменяется во времени. В этом случае решение дифференциального уравнения (17) нестационарной диффузии для зерен типа неограниченной пластины с определяющим размером R (одномерная задача) при граничных условиях $p(R, t) = p_0$; $p(x, 0) = 0$; $\frac{\partial p(0, t)}{\partial x} = 0$

имеет вид

$$\frac{p}{p_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n} (-1)^{n+1} \cos\left(\mu_n \frac{x}{R}\right) \exp(-\mu_n^2 Fo),$$

где $\mu_n = (2n - 1) \frac{\pi}{2}$ — корень характеристического уравнения, ($n = 1, 2, 3 \dots$);

$Fo = \frac{D_e t}{R^2}$ — безразмерное время или критерий Фурье.

Как видно из полученного решения, в процессе адсорбции устанавливается косинусное распределение давления и концентрации адсорбата по толщине зерна, а при достаточно большом времени ($Fo \gg 2,0$) давление в любой точке зерна становится равным p_0 .

Для определения адсорбции вычислим среднее давление по зерну

$$\bar{p} = \frac{1}{R} \int_0^R p dx.$$

Подставив в это выражение значение p из предыдущего уравнения, получим уравнение кинетической кривой адсорбции для зерен адсорбента типа неограниченной пластины при постоянном давлении

$$\frac{\bar{p}}{p_0} = \frac{a}{a_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 Fo), \quad (18)$$

где

$$B_n = \frac{2}{\mu_n^2} = \frac{8}{\pi^2 (2n-1)^2}.$$

Полученный ряд быстро сходится, и через промежуток времени $Fo > 1,5$ адсорбция a становится равной a_0 (с точностью до 1%). В уравнении кинетической кривой (18) для шара $\mu_n = n\pi$, $B_n = 6/\mu_n^2$; для неограниченного цилиндра $B_n = \frac{4}{\mu_n^2}$, где μ_n — корни характеристического уравнения $J_0(\mu) = 0$, являющегося функцией Бесселя первого рода нулевого порядка ($\mu_1 = 2,4048$; $\mu_2 = 5,5201$; $\mu_3 = 8,6537$ и т. д.).

Для цилиндра конечных размеров (диаметр $2R$ и длина $2L$) уравнение кинетической кривой адсорбции имеет вид

$$\frac{\bar{p}}{p_0} = \frac{a}{a_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} B_n B_m \exp[-(\mu_n^2 + \mu_m^2 k_L^2) Fo], \quad (19)$$

где $k_L = \frac{R}{L}$ — относительная длина цилиндра; индексы n и m относятся соответственно к неограниченным цилиндру и пластине.

Кинетика адсорбции газа при постоянном объеме

Адсорбент, предварительно обезгаженный, помещают в систему объемом V_r при давлении p_0 . В процессе адсорбции общее количество газа, содержащегося в объеме установки и поглощенного адсорбентом, остается не-

изменным. Такую диффузионную задачу для зерен адсорбента типа неограниченной пластины с определяющим размером R решают при следующих граничных условиях:

$$p(R, 0) = p_0; \quad p(x, 0) = 0; \quad \frac{\partial p(0, t)}{\partial x} = 0.$$

Уменьшение количества газа в объеме равно количеству газа, поглощенного адсорбентом:

$$V_r \frac{\partial p}{\partial t} = D_e F \frac{\partial p(R, t)}{\partial x},$$

где F — площадь поверхности зерен.

Умножив обе части этого уравнения на толщину зерна R и учитывая, что произведение FR соответствует объему адсорбента V_a , получим

$$R\lambda \frac{\partial p}{\partial t} = D_e \frac{\partial p(R, t)}{\partial x};$$

здесь $\lambda = V_r/\Gamma \cdot V_a$ — отношение количества газа, содержащегося в объеме, к количеству газа, поглощенного адсорбентом после установления равновесия.

Решение этого дифференциального уравнения диффузии при указанных выше граничных условиях имеет вид

$$\frac{p}{p_0} = \frac{a}{a_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(\mu_n^2 Fo), \quad (20)$$

где μ_n — корни характеристического уравнения $\operatorname{tg} \mu + \lambda \mu = 0$.

Значения корней μ_n при различных величинах λ можно найти в работах [33, 40—42, 59]. В случае, когда практически весь газ, содержащийся в объеме, поглощается адсорбентом ($\lambda \rightarrow 0$), $\mu_n = n\pi$. Если газ не адсорбируется ($\lambda \rightarrow \infty$), то уравнение (20) описывает процесс заполнения газом объема пор адсорбента.

Для зерен шаровой формы в выражении (20)

$$B_n = \frac{6\lambda(1+\lambda)}{9(1+\lambda) + \lambda^2 \mu_n^2};$$

μ_n — корни характеристического уравнения $\operatorname{tg} \mu = \frac{3\mu}{3 + \lambda \mu^2}$.

Для случая $\lambda \rightarrow 0$ (адсорбируется практически весь газ из объема) значения корней μ_n составляют [48]

$$\mu_1 = 4,934; \mu_2 = 7,725; \mu_3 = 10,904.$$

Для зерен типа короткого цилиндра уравнение кинетической кривой имеет вид

$$\frac{p}{p_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n^x \exp(-\mu_n^2 Fo), \quad (21)$$

где
$$B_n^x = \frac{4\lambda(1+\lambda)}{4(1+\lambda) + \lambda^2 \mu_n^2},$$

μ_n — корни характеристического уравнения $2J_1(\mu) + \lambda \mu J_0(\mu) = 0$ (J_1 и J_0 — функции Бесселя первого рода соответственно первого и нулевого порядка).

Значения μ_n в функции от λ приведены в работе [48]. Если $\lambda \rightarrow 0$ (весь газ, содержащийся в объеме, поглощается адсорбентом), то значения корней μ_n следующие: $\mu_1 = 3,832$; $\mu_2 = 7,016$; $\mu_3 = 10,174$.

Решения (18—21) в виде рядов удобно использовать для относительно больших времен ($Fo > 0,1$), когда можно ограничиться при расчете значением только первого члена ряда. Такое упрощение дает заметную погрешность для малых времен ($Fo < 0,1$), когда фронт диффузии проникает на небольшую глубину. Подобная картина характерна для процессов диффузии в полубесконечное тело, и решение при постоянном давлении имеет вид

$$\frac{p}{p_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}}\right) = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{1}{2\sqrt{Fo} x}\right),$$

где функция
$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_e t}}} e^{-u^2} du,$$
 пред-

ставляющая собой интеграл вероятности Гаусса, табулирована [33, 42].

Количество газа, диффундирующего в единицу времени через единицу внешней поверхности зерен ($x=0$):

$$q = -\Gamma D_e \frac{\partial p(0,t)}{\partial x} = \frac{\Gamma p_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_e}{t}} = \frac{a_\infty}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_e}{t}}.$$

В течение времени t для зерен адсорбента с площадью внешней поверхности S общая адсорбция

$$A = S \int_0^t q dt = \frac{2Sa_\infty}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_e t}.$$

Последнее выражение позволяет получить уравнение кинетической кривой

$$\frac{a}{a_\infty} = \frac{2S}{V_a \sqrt{\pi}} \sqrt{D_e t}.$$

Таким образом для малых времен скорость адсорбции на зернах сорбента конечных размеров пропорциональна $\frac{1}{\sqrt{t}}$, а величина адсорбции пропорциональна \sqrt{t} при $a/a_\infty \leq 0,5$. Если экспериментальные данные под-

няются закону \sqrt{t} (т. е. a пропорциональна \sqrt{t}) на начальной стадии адсорбционного процесса, то применение им приближенных решений (18—21) для вычисления некоторых характеристик кинетики адсорбции может привести к значительным погрешностям.

Когда происходит адсорбция газа из некоторого постоянного объема при меняющемся давлении, процесс адсорбции для малых времен также подчиняется закону \sqrt{t} :

$$p = \frac{2S}{V_a \sqrt{\pi}} \frac{A_0}{A_\infty - A_0} \sqrt{D_e t},$$

где A_0 — количество газа, заключенного в объеме в начальный момент времени; A_∞ — адсорбированное количество газа после достижения равновесия.

Рассмотренные решения являются точными для малых времен адсорбции и дают ошибочные результаты при $Fo \geq 1,8 \div 2,0$; например $a \rightarrow \infty$, когда $t \rightarrow \infty$, что противоречит физической природе процессов адсорбции.

КИНЕТИКА АДсорбЦИИ ПРИ ПОСТОЯННОМ НАТЕКАНИИ ГАЗА

Установка задачи

Высоковакуумный адсорбционный насос, как и любое другое средство откачки, работает в динамической вакуумной системе, характеризующейся некоторой величиной газовыделения или натекания. Опыты показыва-

ют, что давление, устанавливающееся в высоковакуумном адсорбционном насосе при непрерывной адсорбции и постоянном поступлении газа, в десятки и сотни раз выше предельного давления, определяемого по изотерме в соответствии с количеством откачанного газа. Некоторые вопросы теории процессов, происходящих в адсорбционном насосе, кинетики адсорбции газов микропористыми адсорбентами в высоком вакууме и расчета скоростной характеристики адсорбционного насоса рассмотрены в работах [15—18].

Вследствие газовыделения или натекания в реципиенте в адсорбционный насос попадает некоторый поток газа Q , который в общем виде может изменяться во времени по произвольному закону $Q(t)$. Весь поступающий газ поглощается адсорбентом (количеством газа, содержащегося в «мертвом» объеме, практически всегда можно пренебречь); при этом давление изменяется по некоторому закону $p(t)$.

Основная задача теории адсорбционного насоса состоит в определении зависимости давления $p(t)$ над адсорбентом от потока $Q(t)$ и адсорбируемости газа, формы и размеров зерен адсорбента. Для этого необходимо найти законы распределения концентрации $a(x)$ или давления $p(x)$ адсорбата по сечению зерна сорбента и изменения их во времени.

Диапазон изменения давления адсорбированного количества газа обычно охватывает несколько порядков, и зависимость $a(p)$, как правило, является нелинейной.

Для характеристики изменения давления газа на любом участке изотермы введем величину

$$\Gamma = \frac{\partial a}{\partial p} \approx \frac{\Delta a}{\Delta p}, \quad (22)$$

называемую адсорбируемостью газа.

Адсорбируемость — это изотермическая удельная относительная газоемкость адсорбента.

В общем случае адсорбируемость однозначно определяет возрастание давления над адсорбентом $\Delta p = \Delta a / \Gamma$ по мере увеличения количества поглощенного газа. В случае линейной изотермы адсорбции адсорбируемость представляет собой коэффициент Генри $\Gamma = a/p$ и численно равна объему газа, приведенному к равновесному давлению над адсорбентом и поглощенному единицей объема или массы адсорбента.

Весь газ, поступающий с некоторой скоростью в систему, адсорбируется прежде всего на наружной поверхности зерна адсорбента. Это увеличивает концентрацию газа на поверхности зерна и вызывает появление градиента концентрации адсорбата da/dx , который является движущей силой процесса диффузии газа внутрь зерна.

Удельный поток газа q через единичную поверхность в направлении нормали x в адсорбенте с эффективным коэффициентом диффузии D_e выражается уравнением

$$q = -D_e \frac{\partial a}{\partial x}.$$

Для определения градиента концентрации адсорбата da/dx необходимо иметь возможность вычислить или измерить концентрацию адсорбата в любой точке сечения зерна сорбента, что является очень сложной задачей даже при использовании весового метода. В связи с этим будем искать решение диффузионной задачи для давления, которое представляет собой однозначную функцию адсорбции согласно уравнению изотермы и может быть легко измерено экспериментально.

Умножив и разделив на ∂p правую часть последнего уравнения, можно представить его с учетом выражения (22) в виде

$$q = -D_e \Gamma \frac{\partial p}{\partial x}.$$

Внутренняя диффузия (массоперенос) газа в адсорбенте в любой точке зерна описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e \frac{\partial a}{\partial x} \right),$$

которое по аналогии с предыдущими преобразованиями можно представить в виде

$$\Gamma \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e \Gamma \frac{\partial p}{\partial x} \right). \quad (23)$$

Обычно уравнение изотермы адсорбции носит нелинейный характер, и адсорбируемость Γ , а также коэффициент диффузии D_e зависят от давления,

Для составления краевой задачи и решения уравнения (23) необходимо сделать некоторые допущения, общепринятые в диффузионной кинетике:

1) все зерна адсорбента имеют одинаковую форму и размеры, отрабатываются равномерно и симметрично, концентрация (давление) адсорбата на наружных поверхностях всех зерен одинаковая;

2) адсорбция газов протекает в изотермических условиях, т. е. можно пренебречь повышением температуры адсорбента вследствие выделения теплоты адсорбции и эффектом термоградиентного переноса адсорбата;

3) адсорбируемость Γ и эффективный коэффициент диффузии D_e газа, а также их произведение ΓD_e на рассматриваемом участке изотермы постоянны и не зависят от давления или количества поглощенного газа;

4) давление в любой точке зерна сорбента определяется концентрацией a адсорбата согласно уравнению изотермы $a=f(p)$;

5) количество газа, заполняющего вакуумную систему, пренебрежимо мало по сравнению с количеством адсорбированного газа (весь поступающий газ адсорбируется полностью, и количество газа, диффундирующего через наружную поверхность зерен адсорбента, равно скорости натекания)

Принятые допущения позволяют записать уравнение (23) в виде обычного дифференциального уравнения нестационарной диффузии

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}.$$

Рассмотрим нестационарный процесс диффузии в зернах трех основных типов: неограниченная пластина, неограниченный цилиндр и шар

Удельный поток адсорбата через внешнюю поверхность зерна

$$q = k_1 \frac{QR}{M},$$

где k_1 — коэффициент формы зерна (табл. 2);

R — определяющий размер зерна;

M — масса адсорбента

Внутренняя диффузия адсорбата в зернах указанных форм описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial p(\xi, t)}{\partial t} = D_e \left[\frac{\partial^2 p(\xi, t)}{\partial \xi^2} + \frac{k_2}{\xi} \frac{\partial p(\xi, t)}{\partial \xi} \right]; \quad (24)$$

здесь ξ — обобщенная координата, выбираемая в соответствии с формой зерна адсорбента;

k_2 — коэффициент формы зерна (см. табл. 2).

Таблица 2

Значения коэффициентов формы зерна

Форма зерна	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	Корень μ_1 в показателе экспоненты первого члена ряда
Неограниченная пластина	1	0	$\frac{1}{3}$	2	6	π
Неограниченный цилиндр	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{8}$	1	8	3,8317
Шар	$\frac{1}{3}$	2	$\frac{1}{15}$	$\frac{2}{3}$	10	4,4934
Короткий цилиндр	—	—	$\frac{1}{8+3k_L^2}$	—	—	$\sqrt{(3,8317)^2 + \pi^2 k_L^2}$

Примечания. 1 Для короткого цилиндра индекс m относится к неограниченному цилиндру, а n — к неограниченной пластине.
2 k_L равно отношению длины цилиндра к его диаметру.

Граничные условия для данной диффузионной задачи

$$\begin{aligned} k_1 \frac{QR}{M} &= -D_e \Gamma \frac{\partial p(R, t)}{\partial \xi}; \\ \frac{\partial p(0, t)}{\partial \xi} &= 0; \\ p(\xi, 0) &= p(\xi). \end{aligned} \quad (25)$$

Согласно первому из указанных условий поток газа, диффундирующий через внешнюю поверхность адсорбента ($\xi=R$), равен натеканию Q . Второе условие отражает отсутствие потока адсорбата внутри зерна при $\xi=0$. Уравнение (25) задает функцию распределения давления по зерну в момент времени $t=0$ перед созданием натекания газа.

Общее решение

Дифференциальное уравнение (24) при указанных граничных условиях идентично дифференциальному уравнению в частных производных типа уравнения теп-

лопроводности при граничных условиях второго рода. Решение уравнения (24) для случая, когда поток изменяется во времени по закону $Q(t)$, приведено в работе [42]. При постоянном натекании газа ($Q=\text{const}$) для зерен указанных геометрических форм решение уравнения (24) имеет следующий вид.

Для неограниченной пластины ($\xi=x$, $k_1=1$, $k_2=0$, $Q=\text{const}$)

$$p(x, t) - \frac{1}{R} \int_0^R \varphi(x) dx = \frac{QR^2}{D_e \Gamma M} \left[\frac{D_e t}{R^2} - \frac{1}{6} \left(1 - 3 \frac{x^2}{R^2} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2}{\mu_n^2} \cos \mu_n \frac{x}{R} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \cos \mu_n \frac{x}{R} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \int_0^R \varphi(x) \cos \mu_n \frac{x}{R} dx; \quad (26)$$

здесь $\mu_n = n\pi$ (где $n = 1, 2, 3, \dots$).

Для неограниченного цилиндра ($\xi=r$, $k_1 = \frac{1}{2}$,

$k_2=1$, $Q=\text{const}$)

$$p(r, t) - \frac{2}{R^2} \int_0^R \varphi(r) r dr = \frac{QR^2}{D_e \Gamma M} \left[\frac{D_e t}{R^2} - \frac{1}{8} \left(1 - 2 \frac{r^2}{R^2} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0 \left(\mu_n \frac{r}{R} \right)}{\mu_n^2 J_0(\mu_n)} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \right] + \frac{2}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0 \left(\mu_n \frac{r}{R} \right)}{J_0^2(\mu_n)} \times \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \int_0^R \varphi(r) J_0 \left(\mu_n \frac{r}{R} \right) dr, \quad (27)$$

здесь μ_n — корни характеристического уравнения $J_1(\mu)=0$ (причем $\mu_1=3,8317$; $\mu_2=7,0156$; $\mu_3=10,1735$; $\mu_4=13,3237$; $\mu_5=16,4706$); J_0 и J_1 — функции Бесселя первого рода соответственно нулевого и первого порядка.

Для шара ($\xi=r$; $k_1=1/3$; $k_2=2$; $Q=\text{const}$)

$$p(r, t) - \frac{3}{R^3} \int_0^R \varphi(r) r^2 dr = \frac{QR^3}{D_e \Gamma M} \left[\frac{D_e t}{R^2} - \frac{1}{30} \left(3 - 5 \frac{r^2}{R^2} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{3\mu_n^2 \cos \mu_n} \frac{\sin \left(\mu_n \frac{r}{R} \right)}{\mu_n \frac{r}{R}} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \right] + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n \cos^2 \mu_n} \frac{\sin \left(\mu_n \frac{r}{R} \right)}{Rr} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \times \int_0^R \varphi(r) r \frac{\sin \mu_n \frac{r}{R}}{\mu_n} dr, \quad (28)$$

где μ_n — корни характеристического уравнения $\text{tg} \mu = \mu$ (здесь $\mu_1=4,4934$; $\mu_2=7,7253$; $\mu_3=10,9041$; $\mu_4=14,0662$; $\mu_5=17,2208$).

Правые части решений (26—28) можно рассматривать как сумму полей, создаваемых двумя независимыми диффузионными процессами. Первое слагаемое (в квадратных скобках) описывает изменение давления в любой точке зерна адсорбента, когда с момента времени $t=0$ создается постоянное натекание газа ($Q=\text{const}$). Второе слагаемое описывает процесс выравнивания начального неравномерного распределения давления $\varphi(\xi)$ по толщине зерна.

При постоянных начальных условиях $\varphi(\xi)=p_0=\text{const}$ решения (26—28) значительно упрощаются: для неограниченной пластины

$$p(x, t) - p_0 = \frac{QR^2}{D_e \Gamma M} \left[\frac{D_e t}{R^2} - \frac{1}{6} \left(1 - 3 \frac{x^2}{R^2} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2}{\mu_n^2} \cos \mu_n \frac{x}{R} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \right]; \quad (29)$$

для неограниченного цилиндра

$$p(r, t) - p_0 = \frac{QR^2}{D_e \Gamma M} \left[\frac{D_e t}{R^2} - \frac{1}{6} \left(1 - 2 \frac{r^2}{R^2} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0 \left(\mu_n \frac{r}{R} \right)}{\mu_n^2 J_0(\mu_n)} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \right]; \quad (30)$$

для шара

$$p(r, t) - p_0 = \frac{QR^2}{D_e \Gamma M} \left[\frac{D_e t}{R^2} - \frac{1}{30} \left(3 - 5 \frac{r^2}{R^2} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{3} \frac{1}{\mu_n^2 \cos \mu_n} \frac{\sin \mu_n \frac{r}{R}}{\mu_n \frac{r}{R}} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \right]. \quad (31)$$

Ряды в уравнениях (29—31), описывающие переходный процесс установления параболического закона распределения давления, достаточно быстро сходятся, и с некоторого момента времени, когда устанавливается квазистационарный режим непрерывной адсорбции, значением их можно пренебречь по сравнению со значениями остальных членов уравнения.

Давление в любой точке зерна при постоянном натекании линейно возрастает во времени. Распределение относительного давления по толщине зерна становится параболическим и не меняется во времени.

Увеличение давления на поверхности зерна

На практике можно измерить давление, соответствующее концентрации адсорбата на внешней поверхности зерен ($\xi=R$). Подставив $x=R$ в уравнение (29) и $r=R$ в выражения (30, 31), получим зависимость от времени давления над адсорбентом при постоянном натекании (или уравнение кинетической кривой)

$$p(R, t) - p_0 = \frac{QR^2}{D_e \Gamma M} \left[k_3 + \frac{D_e t}{R^2} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{k_4}{\mu_n^2} \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \right]; \quad (32)$$

здесь k_3 и k_4 — см. табл. 2; корни μ_n для каждой формы зерна рассмотрены в уравнениях (26—28). Комплекс

$$\frac{R^2}{D_e \Gamma M} = W_a$$

является диффузионным сопротивлением M граммов адсорбента с определяющим размером зерна R диффузионному потоку газа с адсорбируемостью Γ и эффективным коэффициентом диффузии D_e .

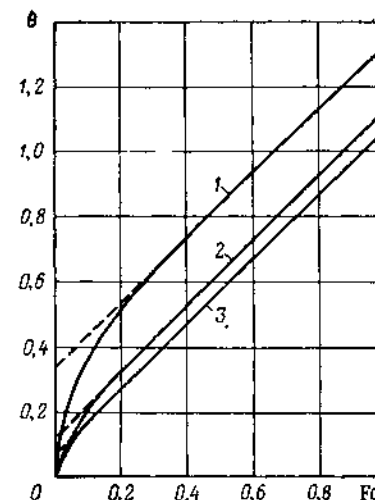


Рис. 3. Зависимость относительного давления θ на поверхности зерна от критерия Fo при постоянном натекании:

1 — для зерна адсорбента в виде неограниченной пластины, 2 — неограниченного цилиндра, 3 — шара

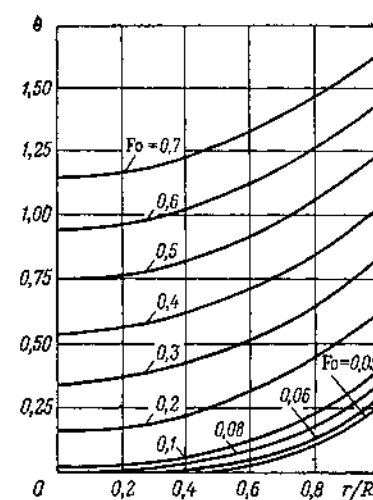


Рис. 4. Зависимость относительного давления $\theta = \frac{p-p_0}{QW_a}$ от отношения r/R для зерен адсорбента в виде неограниченного цилиндра при постоянном натекании $Q = \text{const}$ и различных значениях критерия Fo .

Этот комплекс позволяет записать зависимость от времени давления над адсорбентом при постоянном натекании (кинетическую кривую) в безразмерной форме

$$\theta = \frac{p - p_0}{QW_a} = k_3 + Fo + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{k_4}{\mu_n^2} \exp \left(-\mu_n^2 Fo \right). \quad (33)$$

Построенная по уравнению (33) зависимость относительного давления над адсорбентом от критерия Фурье представлена на рис. 3. Точка пересечения штриховой линии с осью ординат соответствует значению коэффициента k_3 в уравнениях (32) и (33).

График изменения величины θ по сечению зерна адсорбента приведен на рис. 4.

Квазистационарный режим непрерывной адсорбции

Ряды в уравнениях (32 и 33) быстро сходятся, и с некоторого момента их значениями можно пренебречь. С этого момента устанавливается квазистационарный ре-

жим непрерывной адсорбции. При этом уравнения (32, 33) принимают очень простой вид

$$p - p_0 = p_k + \frac{Q}{\Gamma M} t; \quad (34)$$

$$\theta = \frac{p - p_0}{Q W_0} = k_3 + Fo; \quad (35)$$

здесь

$$p_k = k_3 \frac{R^2}{D_e \Gamma} \frac{Q}{M} = k_3 Q W_a. \quad (36)$$

Скорость увеличения давления во времени для квазистационарного режима можно определить, дифференцируя уравнение (34):

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{Q}{\Gamma M}. \quad (37)$$

За время Δt , в течение которого поддерживается постоянное натекание, линейное увеличение давления

$$\Delta p = \frac{Q}{\Gamma M} \Delta t = \frac{\Delta A}{\Gamma M} = \frac{\Delta a}{\Gamma}. \quad (38)$$

Сравнение полученного выражения с уравнением (22) показывает, что по окончании переходного процесса при постоянном натекании газа возрастание давления в каждой точке зерна определяется адсорбируемостью Γ . В этом случае дополнительная адсорбция газа Δa даже при наличии градиента давления по зерну должна вызывать возрастание давления Δp в соответствии с изотермой адсорбции.

Как видно из уравнений (34 или 35), увеличение давления во времени, определяемое адсорбируемостью газа, не зависит ни от формы и размеров зерна сорбента, ни от эффективного коэффициента диффузии.

Второе слагаемое в квадратных скобках уравнения (29—31) описывает параболический закон распределения давления по зерну в квазистационарном режиме. В зависимости от величины относительной координаты (x/R или r/R) давление в любой точке зерна может быть больше или меньше давления, определяемого членом $D_e t/R^2$, который отражает возрастание некоторого среднего давления в соответствии с изотермой по уравнению (38).

При $x=R/\sqrt{3}$ для неограниченной пластины, $r=R/\sqrt{2}$ для неограниченного цилиндра и $r=\sqrt{3/5}R$ для шара второе слагаемое в квадратных скобках уравнений (29—31) равно нулю; давление в этой точке возрастает по уравнению изотермы.

Давление на поверхности зерна ($\xi=R$) превышает среднее давление на величину p_d , определяемую уравнением (36). Более высокое давление на поверхности зерна при непрерывной адсорбции по сравнению со значением давления, соответствующим изотерме, обусловлено потоком газа Q , диффундирующего внутрь зерна, и диффузионным сопротивлением адсорбента W_a . Заметно влияет на давление определяющий размер зерна R ; для максимального снижения p_d следует применять адсорбент с зернами меньших размеров. Форма зерна [см. рис. 3 и формулу (36)] также существенно сказывается на величине p_d ; значение p_d максимально для неограниченной пластины ($k_3=1/3$), значительно меньше для неограниченного цилиндра ($k_3=1/8$) и минимально для шара ($k_3=1/15$). Поэтому адсорбент с зернами шаровой или цилиндрической формы предпочтительнее.

Так как давление на поверхности зерна больше среднего значения на величину p_d , то можно вычислить диффузионную пропускную способность (проводимость) адсорбента, используемого в адсорбционном насосе, по аналогии с расчетом пропускной способности вакуумпровода в вакуумной технике

$$K_{\text{диф}} = \frac{Q}{p_d} = \frac{1}{k_3} \frac{D_e \Gamma}{R^2} M.$$

Эта величина имеет размерность л/с и представляет собой теоретическую начальную скорость откачки адсорбционного насоса $S_T = K_{\text{диф}}$, равную диффузионной проводимости M граммов адсорбента. Удельная начальная теоретическая скорость откачки, обеспечиваемая одним граммом адсорбента:

$$s_T = \frac{q}{p_d} = \frac{1}{k_3} \frac{D_e \Gamma}{R^2}. \quad (39)$$

Диффузионную проводимость адсорбента можно также интерпретировать как его проницаемость, которая определяется отношением потока газа через адсорбент к разности давлений по сечению зерна, равной в рассматриваемом случае p_d . Зерна любой формы, отличаю-

щейся от трех рассмотренных основных типов (неограниченная пластина, неограниченный цилиндр и шар), можно представить комбинацией трех основных типов зерен.

Для удобства нахождения решения при использовании адсорбента с зернами любой формы целесообразно записать уравнение (32) с учетом выражения (36) в виде

$$p(R, t) - p_0 = \frac{Qt}{\Gamma M} + p_d \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{k_5}{\mu_n^2} \times \right. \\ \left. \times \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right) \right], \quad (40)$$

где k_5 — коэффициент формы зерна (см. табл. 2).

Первое слагаемое правой части уравнения (40) не зависит от формы зерна. Для зерен более сложной формы переходный процесс описывается произведением соответствующих рядов простых форм из уравнения (40). Так, для зерна наиболее распространенной формы в виде короткого цилиндра диаметром $2R$ и длиной $2L$, представляющего комбинацию неограниченного цилиндра и неограниченной пластины, уравнение для давления над адсорбентом примет следующее выражение:

$$p(t) - p_0 = \frac{Qt}{\Gamma M} + p_d^* \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{6}{\mu_n^2} \frac{8}{\mu_m^2} \exp \times \right. \\ \left. \times \left[-(\mu_m^2 + \mu_n^2 k_L^2) \frac{D_e t}{R^2} \right] \right\},$$

где индекс n относится к неограниченной пластине, m к неограниченному цилиндру, k_L — к короткому цилиндру; $k_L = R/L$.

При нахождении p_d^* используют допущение, что концентрация и давление газа на всех наружных поверхностях зерна адсорбента одинакова. Приравнивая значения p_d , определяемые по уравнению (36) для торцовых и цилиндрической поверхностей зерна, определим соотношение потоков Q_τ и Q_L , диффундирующих через торцовые и цилиндрическую поверхности, при общей величине потока Q .

$$\frac{Q_\tau}{Q_L} = \frac{3}{8} \left(\frac{R}{L} \right)^2 = \frac{3}{8} k_L^2.$$

После несложных преобразований определим

$$p_d^* = \frac{1}{8 + 3k_L^2} \frac{QR^2}{D_e \Gamma M} = k_3^* \frac{QR^2}{D_e \Gamma M},$$

где

$$k_3^* = \frac{1}{8 + 3k_L^2}.$$

Значение p_d для короткого цилиндра меньше, чем для неограниченного цилиндра, в $\left(1 + \frac{3}{8} k_L^2\right)$ раз; при $R/L = 0,5$ это различие составляет около 10%.

УСТАНОВЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО ДАВЛЕНИЯ

При работе адсорбционного насоса в реальных условиях (постоянное натекание газа, поглощение большого количества газа из замкнутого объема на начальной стадии откачки и т. д.) адсорбированное количество газа неравномерно распределяется по сечению зерна сорбента. Это вызывает диффузионный процесс выравнивания концентрации (давления) адсорбата по сечению зерна при неизменности общего количества поглощенного газа. Концентрация адсорбата на наружной поверхности зерна при этом уменьшается, стремясь к расчетному, постоянному по сечению, усредненному значению. Давление над адсорбентом также уменьшается, приближаясь к предельному равновесному значению p_∞ в соответствии с изотермой адсорбции.

Пусть в момент времени $t=0$ распределение давления по зерну определяется функцией $\phi(\xi)$ [см. уравнение (25)]. Процесс установления равновесного давления (выравнивания концентрации адсорбата по сечению зерна) можно описать для зерен трех основных форм решениями (26—28) дифференциального уравнения диффузии (24), если принять натекание $Q=0$. Приняв интегрально усредненное давление [второй член левой части уравнения (26—28)] равным равновесному давлению p_∞ , после некоторых преобразований решений (26—28) получим следующее выражение для давления над адсорбентом (при $\xi=R$):

$$p(t) - p_\infty = \sum_{n=1}^{\infty} B_n' \exp \left(-\mu_n^2 \frac{D_e t}{R^2} \right); \quad (41)$$

здесь коэффициенты B_n , зависящие от функции начального распределения давления $\varphi(\xi)$ и формы зерна, аналогичны коэффициентам Фурье в уравнениях (26—28).

Давление над адсорбентом при выравнивании концентрации экспоненциально стремится к равновесному значению, причем скорость этого процесса определяется коэффициентом диффузии.

Скорость установления равновесного давления для зерен адсорбента с одинаковыми R и D_e в большой степени зависит от корней μ_n , значения которых определяются формой зерна. Поэтому наименее «инерционной» формой зерна является шар, далее — короткий и неограниченный цилиндры, а наиболее «инерционная» форма — неограниченная пластина. Аналогично влияние «инерционности» формы зерна адсорбента и на установление квазистационарного режима после создания постоянного натекания [см. уравнение (40)].

Зависимость $\lg(p-p_\infty)$ от времени t представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $-\frac{\mu_1^2}{2,3} \frac{D_e}{R^2}$, когда изменение давления описывается только первым членом ряда. Обозначим через

$$t_1 = \frac{2,3 R^2}{\mu_1^2 D_e} \quad (42)$$

время, за которое при линейной зависимости $\lg(p-p_\infty)$ от времени величина $(p-p_\infty)$ уменьшается на порядок. Величина t_1 представляет собой постоянную времени установления равновесного давления.

Когда значения p и p_∞ сравнимы, равновесие с точностью до 0,1% достигается через промежуток времени

$$t_\infty = 3t_1 = \frac{6,9}{\mu_1^2} \frac{R^2}{D_e}. \quad (43)$$

Время установления равновесного давления определяется коэффициентом диффузии, а также формой и размером зерен адсорбента.

Неравномерное распределение концентрации газа по сечению зерна может быть создано откачкой. После прекращения откачки вследствие диффузионного выравнивания концентрации адсорбата давление над адсорбентом возрастает, причем кинетика процесса описывается уравнением (41).

Уменьшение или увеличение давления над адсорбентом без изменения количества поглощенного газа может происходить также при изменении температуры адсорбента. Кинетика таких процессов в данной книге не рассматривается. Некоторые вопросы и методы решения сложных взаимосвязанных процессов тепло- и массопереноса освещены в работах [40—42].

Исследования процессов адсорбции для получения и поддержания низких давлений проводят в трех основных направлениях.

1. Изучение изотерм адсорбции для определения минимально достижимого (предельного) давления, зависящего от количества поглощенного газа.

2. Исследование кинетики адсорбционных процессов, позволяющее определить эффективный коэффициент диффузии газа, время достижения равновесия и скоростную характеристику адсорбционного насоса.

3. Определение теплоты адсорбции газа в зависимости от типа сорбента и адсорбции.

Комплексное изучение процессов адсорбции позволяет получить наиболее полные сведения о структурно-диффузионных характеристиках адсорбента и природе адсорбционного взаимодействия.

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТЕРМ АДсорбЦИИ

Экспериментальное определение изотерм адсорбции — наиболее доступный способ изучения адсорбционного равновесия. В этом случае определяют зависимость равновесного давления от количества газа, поглощенного единицей массы адсорбента. Наиболее распространены три метода получения изотерм: весовой, объемный и метод постоянного натекания.

При весовом методе величину адсорбции измеряют с помощью микровесов пружинного или коромыслового типа по увеличению массы адсорбента. Чувствительность этого метода и минимальная адсорбция, которая может быть точно измерена, полностью определяются чувствительностью используемых микровесов. Для повышения точности прибегают к термостатированию всей измерительной установки, учитывают «плавающее» навески адсорбента, применяют оптические катетометры для повышения точности отсчета и т. д. Аппаратура и методика исследования адсорбции весовым методом

достаточно подробно описана в монографиях С. Брунауэра [11], Б. Трепиелла [47], Д. П. Тимофеева [48] и др. Весовой метод применяют для изучения адсорбции в области относительно высоких значений давления и адсорбции, поэтому в диапазоне высокого и сверхвысокого вакуума этот метод практически не используют.

При объемном методе получения изотерм адсорбции в объем экспериментальной установки вводят определенную порцию исследуемого газа и измеряют установившееся (равновесное) давление. Этот метод получил наибольшее распространение. Экспериментальная установка состоит из ампулы (или патрона) с адсорбентом и устройства для ввода и измерения порции газа.

Ампулу или патрон с адсорбентом снабжают устройством для его охлаждения (сосуд Дьюара, термостат и т. п.). Во многих случаях для этой цели используют адсорбционный насос.

Устройство для ввода и измерения определенной порции газа присоединяют к адсорбционной установке через кран или натекатель. Количество газа, поступающего в адсорбционную установку, вычисляют по изменению давления в калиброванном объеме газонапускной системы. Давление в измерительной газонапускной системе определяют с помощью манометров Мак-Леода, тепловых или жидкостных U-образных. Универсальная газонапускная система, снабженная коллектором с различными исследуемыми газами, имеет возможность откачки коллектора с помощью вспомогательной вакуумной системы.

Простейшей газонапускной системой является микробюретка открытого или закрытого типа, подсоединяемая к адсорбционной установке через регулируемый натекатель. Реже используют запаянные стеклянные ампулы, содержащие известное количество газа. Ампулы располагают внутри объема адсорбционной установки и последовательно разбивают металлическим бойком. Погрешность измерения количества газа, заключенного в ампулу, определяется погрешностью измерения объема ампулы.

Большие трудности представляет измерение очень малых количеств газа (10^{-3} — 10^{-4} л · мм рт. ст. и менее) при определении изотермы адсорбции в области сверхвы-

сокого и высокого вакуума. В этом случае используют метод постоянного натекания, при котором количество газа, поступающего в адсорбционную установку, определяется временем и натеканием

$$Q = F(p_1 - p_2),$$

где F — пропускная способность участка вакуумпровода; p_1 и p_2 — давления на концах участка вакуумпровода.

Погрешность измерения количества адсорбированного газа определяется точностью измерения давления.

Для относительно плохо адсорбирующихся газов при расчете адсорбции следует учитывать количество газа Vp_∞ , заключенного в объеме установки V при равновесном давлении p_∞ . Этой поправкой можно пренебречь в случаях изучения адсорбции газов при температурах, близких и ниже температур кипения критической, особенно в области малых относительных давлений p/p_s .

Манометр для измерения давления выбирают в зависимости от диапазона давлений, в котором определяют изотерму адсорбции: U-образный жидкостный, Мак-Леода, термодатный или ионизационный. При измерении давления в области молекулярного режима течения газа может возникнуть заметная погрешность, если температура манометра отличается от температуры адсорбента. Обычно манометр для измерения давления располагают в той части установки, которая находится при комнатной температуре, а для охлаждения адсорбента с целью получения высокого вакуума используют жидкие газы: азот, водород, неон, гелий и т. д. Вследствие возникновения термомолекулярного эффекта измеряемое давление заметно отличается от действительного равновесного давления над адсорбентом, измеренного при температуре адсорбента:

$$p = p_{изм} \sqrt{\frac{T}{T_{изм}}}.$$

В табл. 3 указаны значения термомолекулярной поправки для расчета действительного давления при температуре адсорбента по показаниям манометра, находящегося при комнатной температуре (293° K).

При построении истинных изотерм адсорбции следует учитывать термомолекулярный эффект, особенно,

Таблица 3

Температура кипения некоторых хладагентов и термомолекулярная поправка

Хладагент	$T_{кип}$ в °K	$\sqrt{\frac{T_{кип}}{293}}$	$\sqrt{\frac{293}{T_{кип}}}$
N ₂	77,35	0,51	1,95
Ne	27,25	0,30	3,30
H ₂	20,43	0,26	3,80
He	4,27	0,12	8,30

когда экспериментальные результаты используют для определения характеристик адсорбента (площади поверхности, адсорбционного объема, теплоты адсорбции и т. д.) по уравнениям изотерм адсорбции.

При определении давления в вакуумной системе с адсорбционным насосом термомолекулярный эффект учитывать не следует. Наоборот, давление в вакуумной системе будет выше, чем равновесное давление по изотерме адсорбции, построенной с учетом термомолекулярного эффекта. При использовании истинных изотерм для расчета давления в вакуумной системе $\sqrt{293/T_{кип}}$ можно вычислить или взять по табл. 3.

Например, упругость паров водорода при температуре жидкого гелия составляет $3,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., давление водорода в вакуумной системе при комнатной температуре в 8,3 раза больше. Поэтому предельное давление гелиевого конденсационного насоса по водороду составит $2,9 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

Важнейшее условие получения достоверных данных при экспериментальном определении изотерм адсорбции — соблюдение изотермичности. При низких давлениях и, особенно, в области высокого вакуума адсорбент нагревается или охлаждается почти исключительно за счет лучистого теплообмена. Поэтому конструкция адсорбционного патрона или насоса должна исключать возможность попадания излучения стенок установки, находящихся при комнатной температуре, на адсорбент. Если это условие не соблюдается, то получают заниженные значения адсорбции. В случае, если нельзя пренебрегать молекулярной теплопроводностью газа, последнее явление может оказывать двойное воздействие: снижать температуру неохлажденного адсорбента

или нагревать адсорбент, если некоторая средняя температура газа превышает температуру адсорбента. Первый эффект часто используют для ускорения охлаждения адсорбента.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ

Как показано выше, скорость протекания адсорбционного процесса и время достижения равновесия зависят в основном от коэффициента диффузии, экспериментальное определение которого является целью значительной части работ по кинетике адсорбции. Опытным путем получают кинетические кривые адсорбции, уравнения которых для соответствующих условий эксперимента приведены в гл. II.

При использовании метода постоянного давления рекомендуют [48] находить коэффициент диффузии из уравнений (18, 19), когда значение рядов определяется первым членом, по времени $t_{0,5}$, за которое адсорбция достигает половины равновесного значения, т. е.

$$D_e = k_\Phi \frac{R^2}{\pi^2} \frac{1}{t_{0,5}};$$

здесь k_Φ — коэффициент, зависящий от формы зерна и равный 1,96; 0,599 и 0,308 соответственно для неограниченной пластины, неограниченного цилиндра и шара. Для короткого цилиндра значение k_Φ зависит от отношения L/R ; k_Φ составляет 0,168; 0,318 и 0,450 при L/R , равном соответственно 1, 2 и 4.

При исследовании кинетики адсорбции из постоянного объема [48] можно вычислить коэффициент диффузии с помощью формул (20, 21). Коэффициент формы в этом случае зависит не только от формы зерна, но и от коэффициента λ . При подстановке $a/a_\infty = 0,5$ в уравнения (20) или (21) следует ограничиться значением только первого члена соответствующего экспоненциального ряда.

Коэффициент диффузии можно вычислить, изучая стационарный процесс диффузии при определении пропускной способности адсорбента. Методика эксперимента и ее различные варианты (время запаздывания, модифицированный метод) описаны Д. П. Тимофеевым [48]. В области высокого вакуума метод стационарного процесса диффузии не используют.

Для вычисления коэффициента диффузии можно воспользоваться решениями (20, 21) кинетики адсорбции при постоянных давлениях или объеме, когда значение экспоненциальных рядов определяется первым членом, т. е.

$$\frac{\bar{p}}{p_\infty} = \frac{a}{a_\infty} = 1 - B_1 \exp\left(-\mu_1^2 \frac{D_e t}{R^2}\right).$$

В этом случае, например, зависимость $\lg\left(1 - \frac{a}{a_\infty}\right)$ или $\lg(a_\infty - a)$ от времени t представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $-\frac{\mu_1^2 D_e}{2,3 R^2}$, позволяющим вычислить D_e . Для удобства расчета и оценки времени достижения равновесия используют постоянную времени адсорбционного процесса t_1 по формуле (42). Она численно равна времени, за которое изменяющаяся величина (например, $p_\infty - p$ или $a_\infty - a$) уменьшается в 10 раз, когда значение экспоненциальных рядов в соответствующих решениях определяется первым членом. По экспериментально найденной величине t_1 можно вычислить эффективный коэффициент диффузии

$$D_e = 2,3 \frac{R^2}{\mu_1^2} \frac{1}{t_1}. \quad (44)$$

Адсорбционное равновесие можно считать практически достигнутым, когда давление или адсорбция на 1% или 0,1% отличается от равновесного значения (точность лучших прецизионных измерений). Время достижения равновесного состояния $t_\infty = (2 \div 3)t_1$ определяется коэффициентом диффузии газа [см. формулу (43)].

Расчетную формулу, аналогичную выражению (44), можно получить из анализа процесса установления предельного давления при диффузионном выравнивании концентрации газа по сечению зерна (гл. II). Так как начальное неравновесное давление может в десятки и даже в сотни раз превышать равновесное, то время установления равновесия следует принять $t_\infty = 3t_1$. Зная t_1 , можно вычислить D_e по формуле (44).

Необходимо заметить, что уравнения (20) и (41) описывают принципиально различные процессы диффузионной кинетики: процесс адсорбции газа из постоянного объема и изменение давления газа при выравнива-

нии давления газа по сечению зерна, когда величина адсорбции остается неизменной. Формально оба процесса описываются подобными уравнениями, особенно, в случае хорошо адсорбирующихся газов ($\lambda \rightarrow 0$), характерном для адсорбционных насосов.

Реальные условия эксперимента при исследовании кинетики хорошо адсорбирующихся газов из постоянного объема на последних стадиях соответствуют процессу выравнивания концентрации адсорбата по сечению зерна. Из-за скоротечности первой стадии процесса (поглощение газа) и заметного влияния площади внешней поверхности адсорбента на начальную скорость адсорбции на этой стадии определение коэффициентов диффузии при адсорбции из постоянного объема может привести к большим погрешностям, особенно на конечной стадии адсорбционного процесса.

По этой же причине не следует применять метод постоянного объема для определения скорости откачки адсорбционного насоса, так как экспериментально невозможно отметить момент, когда процесс удаления газа из объема переходит в процесс установления равновесного давления. Наиболее точно воспроизводятся в этом случае значения начальных скоростей откачки, которые практически не зависят от давления [66], так как совпадают с входной пропускной способностью адсорбционного насоса и установки.

Если откачиваемый газ очень хорошо поглощается адсорбентом насоса, то создаются большие экспериментальные трудности при использовании методов постоянного давления и постоянного объема. Например, для поддержания постоянного давления необходимо иметь очень большой балластный объем, количество газа в котором в процессе адсорбции остается практически неизменным. Поддерживать постоянное давление непрерывным регулированием поступления газа также затруднительно, особенно, когда процесс адсорбции продолжается в течение многих часов. Метод адсорбции из постоянного объема дает надежные результаты в случае адсорбции относительно слабо адсорбирующихся газов, когда количеством газа в «мертвом» объеме при равновесии пренебречь нельзя.

Учитывая специфику работы высоковакуумного адсорбционного насоса как средства откачки в динамической вакуумной системе, следует применять для ис-

следования кинетики адсорбции метод постоянного натекания. В этом случае регулируют требуемый поток газа натекателем.

После установления квазистационарного режима адсорбции кинетическая кривая непрерывной адсорбции имеет очень простой вид [см. уравнение (34)]. Анализ выражения (32) показывает, что при $t \rightarrow 0$ давление в установке после создания постоянного натекания будет неизменным ($p \rightarrow p_0$), что соответствует бесконечно большой скорости откачки. Это значит, что начальная скорость откачки адсорбционного насоса ограничивается только скоростью подвода газа к адсорбенту. Для реального насоса начальная скорость откачки определяется входной пропускной способностью $F_{вх}$ таких элементов насоса, как входной патрубок, жалюзная ловушка, сетчатый патрон для адсорбента и др. Опыт показывает, что сразу после создания постоянного натекания давление у входного патрубка адсорбционного насоса скачкообразно возрастает на величину

$$p_{вх} = \frac{Q}{F_{вх}}. \quad (45)$$

После прекращения натекания давление также скачкообразно уменьшается на величину $p_{вх}$, после чего продолжает снижаться с уменьшающейся скоростью вследствие выравнивания концентрации газа по сечению зерна адсорбента. После установления квазистационарного режима адсорбции при постоянном натекании давление в адсорбционном насосе описывается уравнением (34) с учетом $p_{вх}$:

$$p - p_0 = p_{вх} + p_d + \frac{Q}{\Gamma M} t. \quad (46)$$

Это выражение позволяет по экспериментальной кинетической кривой (рис. 5) определить основные характеристики кинетики адсорбции газов микропористыми адсорбентами в высоком вакууме.

По линейному участку кинетической кривой определяют динамическую адсорбируемость газа в режиме непрерывной адсорбции

$$\Gamma_d = \frac{\Delta a}{\Delta p}, \quad (47)$$

где Δa и Δp — увеличение адсорбции и соответствующее ей линейное увеличение давления за время Δt натекания газа.

Скачкообразное изменение давления на величину $p_{вх}$ в момент создания или прекращения натекания газа позволяет определить по формуле (45) входную проводимость насоса. Точка пересечения продолжения линейной части кинетической кривой с осью (см. рис. 5)

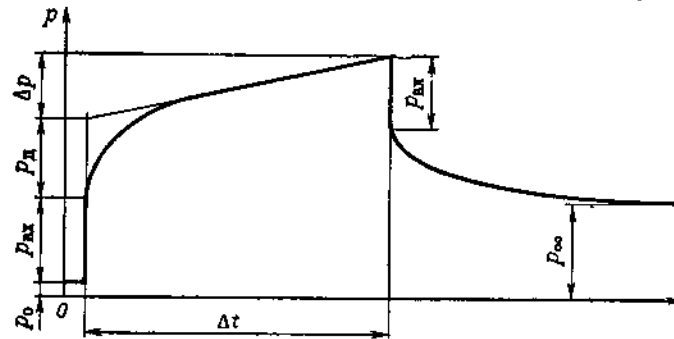


Рис. 5. Кинетическая кривая адсорбционного насоса

позволяет экспериментально определить p_d в условиях непрерывной адсорбции. По экспериментальным значениям p_d и удельного натекания газа $q_1 = \frac{Q}{M}$ определяют начальную теоретическую скорость откачки, обеспечиваемую 1 г адсорбента (диффузионную проводимость 1 г адсорбента)

$$s_r = \frac{q_1}{p_d}. \quad (48)$$

Эта величина является также аналогом проницаемости 1 г адсорбента.

Методика кинетических кривых при постоянном натекании позволяет также вычислить коэффициент диффузии газа в адсорбенте по экспериментальным значениям p_d и Γ_d с использованием выражения (36):

$$D_e = k_3 R^2 \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{1}{p_d}. \quad (49)$$

Значения коэффициента формы k_3 приведены в табл. 2.

Преимущество этого способа определения D_e заключается в том, что не требуется абсолютная граду-

ировка манометра. Должна лишь соблюдаться пропорциональность между показаниями вакуумметра и давлением.

Коэффициент диффузии газа в адсорбенте можно вычислить по переходному процессу установления квазистационарного режима адсорбции, используя выражение (40). Ограничившись значением первого члена ряда и проведя некоторые преобразования, можно заметить, что зависимость $\lg \left[p_0 + p_d + \frac{Q}{\Gamma M} t - p(R, t) \right]$ от времени представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $-\frac{\mu_1^2 D_e}{2,3 R^2}$.

По аналогии с ранее изложенным [см. формулу (42)] обозначим через $t_1^{кв}$ постоянную времени установления квазистационарного режима непрерывной адсорбции, за которое величина $\lg \left[p_0 + p_d + \frac{Q}{\Gamma M} t - p(R, t) \right]$ уменьшается в 10 раз. По экспериментально найденному значению $t_1^{кв}$ можно вычислить коэффициент диффузии газа, используя расчетную формулу (44). Квазистационарный режим устанавливается с практической точностью через промежуток времени $t_{\infty}^{кв} = (1,0 \div 1,5) t_1^{кв}$, так как небольшие изменения величины $\left[p_0 + p_{вх} + p_d + \frac{Q}{\Gamma M} t - p(R, t) \right]$ значительно меньше $p(R, t)$.

Коэффициент диффузии можно вычислить также на основании анализа процесса диффузионного выравнивания концентрации газа по сечению зерна адсорбента после прекращения натекания с использованием формулы (44). Экспериментальное определение постоянной времени t_1 рассмотрено выше.

Адсорбционная установка (рис. 6), позволяющая проводить комплексное исследование кинетики адсорбции методом кинетических кривых при постоянном натекании газа, описана в работе [15]. С помощью натекателя регулируют поток газа, рассчитываемый по разности давлений на диафрагме известной проводимости. Для измерения давления у входного патрубка насоса использован ионизационный манометр МИ-12 открытого типа фланцевого исполнения. На концах адсорбцион-

ной полости расположены жалюзные ловушки. Это позволяет, перекрывая тонкими экранами зазор между азотным бачком и корпусом у входного отверстия насоса, измерять манометром, расположенным в верхней части установки, давление за адсорбционным патроном.

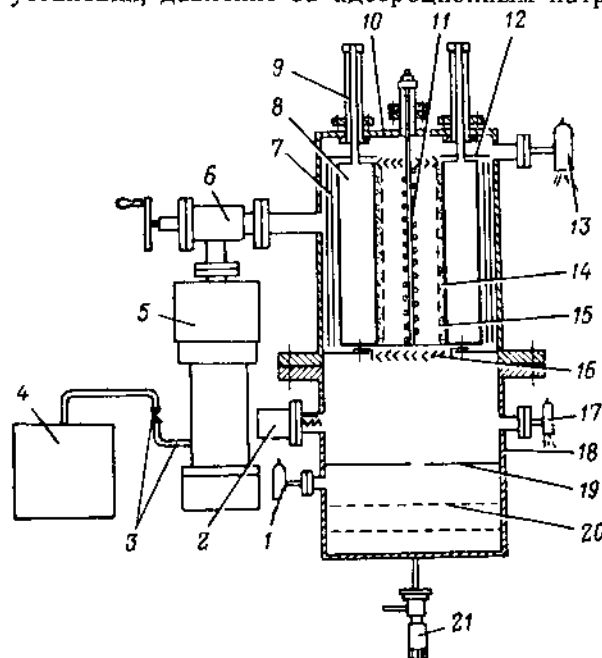


Рис. 6. Экспериментальная установка с адсорбционным насосом: 1, 2, 13 — ионизационный манометр, 3 — кран ($D_y=25$ мм), 4 — форвакуумный насос; 5 — диффузионный насос с азотной ловушкой; 6 — кран ($D_y=50$ мм); 7, 12 — экраны; 8 — азотный бачок; 9 — трубка для заливки жидкого азота; 10 — корпус насоса; 11 — нагреватель; 12 — адсорбент; 13 — сетчатый патрон; 14 — входная ловушка; 15 — омега-трон; 16 — измерительный колпак; 17 — диафрагма; 18 — рассеивающие диски; 19 — натекаль.

Кинетическая кривая (изменение во времени давления у входного патрубка насоса или за адсорбционным патроном при постоянном натекании) записывалась на ленте самопишущего потенциометра. Газ поступал с постоянной скоростью до тех пор, пока в течение 2—4 ч после установления квазистационарного режима не наблюдалось строго линейное увеличение давления во времени.

Кинетические кривые снимали последовательно в

диапазонах давлений 10^{-9} , 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} и 10^{-4} мм рт. ст. Кинетическая кривая позволяет рассчитать основные характеристики кинетики адсорбции: Γ_{∞} , p_{∞} , S_T , D_{∞} , t_1^{KB} , t_1 и др.

Принудительное изменение давления, при котором в резервуаре адсорбционного насоса кипит жидкий азот, позволяет измерить изостерическую теплоту адсорбции исследуемого газа.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ

В результате адсорбции газа выделяется тепло. Общее количество тепла, выделившегося при адсорбции, в пересчете на 1 моль газа называют интегральной теплотой адсорбции $Q_{\text{и}}$. Дифференциальная теплота адсорбции представляет собой производную интегральной теплоты адсорбции по величине адсорбции $Q_d = \frac{dQ_{\text{и}}}{da} = \frac{\Delta Q_{\text{и}}}{\Delta a}$ и равна теплоте, выделившейся в результате увеличения адсорбции на очень малую величину da и пересчитанной на 1 моль газа.

Использование изотермических или адиабатических калориметров позволяет непосредственно измерять теплоту адсорбции.

В изотермическом калориметре температура адсорбента поддерживается постоянной, а выделившаяся теплота адсорбции вызывает фазовый переход (плавление или испарение) вещества, окружающего адсорбент. Точность измерений обеспечивается выделением достаточного количества тепла, поэтому изотермический калориметр лучше применять при относительно больших величинах адсорбции.

В адиабатическом калориметре теплопередача от адсорбента к окружающей среде практически отсутствует. Количество тепла, выделившегося в результате адсорбции, определяют по повышению температуры адсорбента. Использование в качестве адсорбционной поверхности тонкой нити позволяет проводить измерения при очень малых величинах адсорбции. Некоторые виды конструкций калориметров и анализ их особенностей рассмотрены в работах [11, 47].

Наибольший интерес представляет определение изостерической теплоты адсорбции ΔH по уравнению Клаузиуса — Клапейрона (1):

$$\Delta H = R \frac{\frac{d \ln p}{d \left(\frac{1}{T} \right)}}{\frac{1}{T}}.$$

Для этого снимают семейство изотерм адсорбции при различных температурах, которые затем перестраивают в изостеры адсорбции в координатах $\ln p$ (или $\lg p$) от $1/T$. По тангенсу угла наклона изостеры определяют ΔH .

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона чаще всего используют для измерения теплоты адсорбции в области низких давлений. В этом случае условие изостеричности эксперимента ($a = \text{const}$) соблюдается очень строго, так как количество газа, заключенного в «мертвом» объеме установки, пренебрежимо мало по сравнению с величиной адсорбции.

Необходимость получения семейства изотерм предъявляет требования полной идентичности условий подготовки адсорбента и получения истинных равновесных изотерм. Последнее требование приобретает особое значение при использовании адсорбентов с «ситовыми» свойствами, а также при относительно низких температурах, когда равновесие может устанавливаться очень долго или вообще не достигается.

В работе [13] рассмотрено измерение теплоты адсорбции по увеличению давления над адсорбентом при ступенчатом увеличении или уменьшении температуры адсорбента. Это достигалось снижением или увеличением давления, при котором кипит хладагент в резервуаре адсорбционного насоса; для этого применяли откачку или затрудняли отвод паров испаряющегося хладагента через регулируемый кран или натекаль. Эта методика позволяет непосредственно измерять изостерическую теплоту адсорбции практически в любой точке изотермы в процессе ее определения, в том числе и тогда, когда практически невозможно достичь равновесия. В последнем случае увеличение температуры должно быть относительно небольшим (давление возрастает в 3—4 раза), чтобы это не повлияло на скорость достижения истинного равновесия. Для двух фиксированных температур T_1 и T_2 по соответствующим значениям p_1 и p_2 равновесного давления подсчитывают изостерическую теплоту адсорбции

$$\Delta H = 2,3 R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{p_1}{p_2}.$$

Дифференциальная и изостерическая теплоты адсорбции связаны следующим соотношением:

$$\Delta H = Q_d + RT.$$

Здесь поправка RT равна максимальной работе, совершаемой 1 моле идеального газа при адсорбции; обычно значение RT меньше ошибки опыта.

Для сравнения теплот следует брать изостерические теплоты адсорбции, так как при определении Q_d калориметром возможны ошибки.

Для любой вакуумной установки одной из важнейших характеристик является то предельное давление, которое может быть в ней достигнуто. Минимальное давление в вакуумной системе при отсутствии натекания или газовыделения определяется предельным давлением самого насоса.

Давление газа над адсорбентом соответствует концентрации газа на наружной поверхности адсорбента в соответствии с изотермой адсорбции. При непрерывном поступлении газа эта величина значительно превышает равновесное давление, так как поток газа внутрь адсорбента создает значительное увеличение концентрации адсорбата на поверхности зерна. После прекращения натекания газа давление постепенно уменьшается (см. рис. 5) вследствие диффузионного выравнивания концентрации адсорбата по сечению зерна. В случае полного выравнивания адсорбции по зерну над адсорбентом достигается минимальное давление, зависимость которого от количества откачанного газа описывается равновесной изотермой адсорбции. Если известна постоянная времени установления равновесия t_1 или коэффициент диффузии газа, то время, необходимое для установления равновесия, определяют по уравнению (43).

Для активных углей и цеолитов при 78° К для газов, температура кипения которых близка к указанной, постоянная времени t_1 составляет примерно 6—8 ч в области высокого вакуума. Большинство исследователей не указывают время выдержки и не описывают характер изменения давления при определении изотерм адсорбции. По-видимому, большую часть изотерм, особенно в области высокого вакуума, следует считать практическими, т. е. не являющимися равновесными, но пригодными для оценки предельного давления адсорбционного насоса.

В вакуумной системе с адсорбционным насосом давление измеряют манометром, находящимся при комнатной температуре. Поэтому при практическом расчете

давления в вакуумной системе с адсорбционным насосом термомолекулярную поправку учитывать не следует. При сравнении экспериментальных данных по адсорбции, полученных различными исследователями, давление будет указано без корректировки на термомолекулярный эффект, что позволяет рассчитать давление в вакуумной системе. Погрешность, вносимая этой поправкой, невелика (см. табл. 3) и не дает заметных искажений при оценке возможного предельного давления адсорбционного насоса. При построении истинных изотерм адсорбции, которые используют для определения некоторых структурных и термодинамических характеристик адсорбционного равновесия, поправку на термомолекулярный эффект будем учитывать.

В качестве основного газа для сравнения адсорбционной способности различных адсорбентов выбран азот. Он является основным компонентом воздуха и по своей адсорбируемости близок к окиси углерода — одному из основных компонентов газовой смеси. Влияние на предельное давление других газов, температура кипения которых близка к температуре кипения жидкого азота (O_2 , Ar , CH_4 и др.), значительно меньше.

Низкокипящие газы (He , Ne и H_2) образуют особую группу газов, которые практически совсем не поглощаются адсорбентами при 78° К. Некоторой спецификой отличается аргон, который адсорбируется на алюмосиликатных адсорбентах значительно хуже, чем азот.

Остановимся более подробно на анализе возможностей адсорбционных насосов по получению предельного давления при работе на активных углях, цеолитах и силикагелях.

АКТИВНЫЕ УГЛИ

Экспериментальные данные по адсорбции азота при 78° К, полученные рядом авторов, приведены на рис. 7. Следует обратить внимание на чрезвычайную несогласованность результатов даже для одного типа адсорбента. В соответствии с теорией объемного заполнения микропор максимальная величина адсорбции должна достигаться при относительном давлении $p/p_s = 1$, когда весь объем адсорбционного пространства заполняется адсорбируемым веществом. Для активных углей пре-

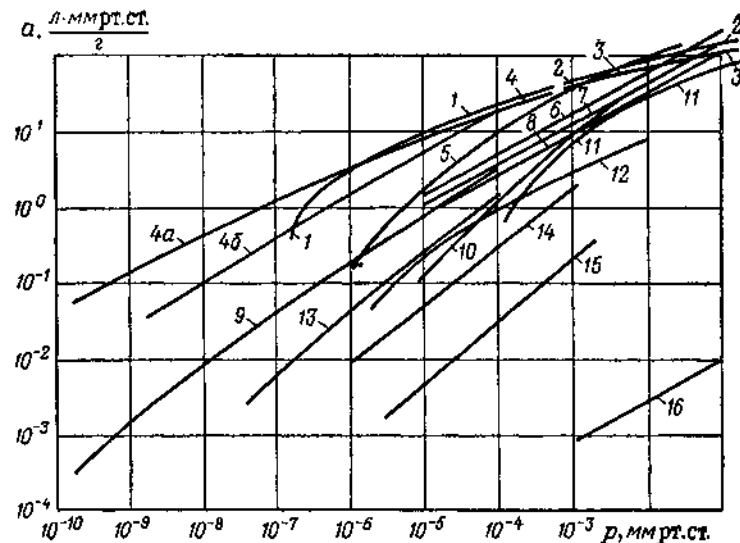


Рис. 7. Изотермы адсорбции азота и воздуха активными углями различных марок при 78°K:

1 — N₂ на БАУ [51]; 2 — N₂ на СКТ [29]; 3 — N₂ на кокосовом угле [29]; 4 — N₂ на СКТ (4a — равновесная изотерма, 4б — практическая) при черной ловушке [12]; 5 — N₂ на БАУ [36]; 6 — N₂ на СКТ [2]; 7 — N₂ на БАУ [2]; 8 — воздух на КАД [2]; 9 — N₂ на СКТ при полированной ловушке [13]; 10 — воздух на СКТМ [19]; 11 — воздух на АГ-2 [44]; 12 — N₂ на СКТМ2 [51]; 13 — N₂ на СКТ (без ловушки) по данным автора; 14 — N₂ на БАУ [46]; 15 — воздух на АГ-2 [46]; 16 — воздух на СКТ при 20°С [19]

дельный объем адсорбционного пространства равен 0,4—0,5 см³/г, а максимальная адсорбция азота должна составлять 240—300 л·мм рт. ст./г. Это условие в целом удовлетворительно соблюдается: большая часть изотерм при давлении 10⁻¹ мм рт. ст. и выше имеет тенденцию к насыщению с предельной адсорбцией, ориентировочная величина которой указана выше; исключение составляют лишь кривые 6—8.

Чем ниже область давлений, в которой были получены изотермы, тем хуже согласуются экспериментальные данные. Это можно объяснить следующими причинами:

1) различие условий подготовки адсорбента перед определением изотерм, а также условий приготовления активных углей;

2) влияние предельного (фонового) давления, достигаемого перед определением изотермы;

68

3) несоблюдение условий изотермичности, когда температура адсорбента из-за нагрева заметно превышает температуру хладагента;

4) отсутствие истинного равновесия, при котором концентрация адсорбата одинакова в любом сечении каждого зерна адсорбента.

Как показано в работах [3, 30], при изменении температуры регенерации адсорбентов в пределах 150—500°С их адсорбционная способность изменяется в 1,5—3 раза лишь при давлениях, близких к предельному (фоновому).

При подготовке адсорбента в течение длительного времени при комнатной температуре достигается [51] хорошая воспроизводимость результатов без использования температурной регенерации, т. е. прогрева адсорбента при 300—450°С в условиях непрерывной откачки.

Изменение технологических условий приготовления активных углей может вызвать некоторое изменение их адсорбционной способности, но этим трудно объяснить, например, значительно худшие результаты, полученные на угле СКТМ-2 по сравнению с углем БАУ (см. рис. 7, кривые 1 и 12). По мнению большинства исследователей, уголь СКТ является лучшим адсорбентом по сравнению как с активными углями, так и с алюмо-силикатными адсорбентами.

Предельное давление, достигаемое в адсорбционной установке перед определением изотермы адсорбции, определяется, как правило, давлением водорода, а при наличии натекания — гелия и неона. По данным масс-спектрометрических измерений, проведенных автором, при изучении изотерм давление водорода может монотонно возрастать в течение длительного промежутка времени, причем по абсолютной величине оно может быть соизмеримым с давлением исследуемого газа. Тщательное обезгаживание ионизационных манометров и омегатрона перед охлаждением адсорбента позволяет после охлаждения адсорбционного насоса снизить фоновое давление водорода с 10⁻⁷—10⁻⁸ до 10⁻⁹ мм рт. ст. Измерения парциальных давлений в области давлений, близких к фоновому (10⁻⁹—10⁻¹⁰ мм рт. ст.), позволяют расширить пределы измеряемых давлений газов до 10⁻¹⁰ мм рт. ст. (см. кривые 4 и 9). Используя показания только манометра общего давле-

ния, можно наблюдать вертикальный участок на изотерме при давлениях, близких к фоновому (см., например, кривую 1). Фоновое давление в оттренированной установке изменяется относительно медленно и практически мало влияет на экспериментальную изотерму, когда давление адсорбированного газа превышает на порядок фоновое начальное давление.

Таким образом, трудно объяснить несогласованность результатов по адсорбции различием условий подготовки или изготовления адсорбентов, а также влиянием начального предельного давления перед экспериментами.

Большое влияние на достоверность и повторяемость результатов оказывает время, необходимое для достижения равновесия. Как показывают экспериментальные данные, при давлении 10^{-7} мм рт. ст. и ниже время достижения равновесия может достигать нескольких суток и более. Наибольшую скорость уменьшения давления наблюдают в течение первых 2—3 ч после поглощения порции газа в условиях постоянного натекания, и в дальнейшем постоянная времени установления равновесия $t_1 = 6 \div 8$ ч для угля СКТ. Однако изотерма 4б, полученная через сутки после впуска порции газа, заметно отличается от равновесной изотермы 4а, полученная в области давлений ниже 10^{-5} мм рт. ст. Для проверки истинности равновесия для изотермы 4б адсорбент размораживали, а затем медленно охлаждали, в результате чего резко ускорялись процессы диффузии газа в адсорбенте и выравнивания концентрации адсорбата по сечению зерна. В области давлений выше 10^{-5} мм рт. ст. ультратонкие поры, по-видимому, оказываются заполненными адсорбатом, и равновесие достигается в течение нескольких часов.

При использовании объемного метода, когда вся порция газа сразу вводится в установку, наблюдают еще более неравномерное распределение адсорбата по сечению зерна, а также по толщине и длине слоя адсорбента. Для достижения истинного равновесия в этом случае требуется больше времени. Этим можно в значительной степени объяснить разброс экспериментальных данных, так как большинство исследователей использовали объемный метод.

Соблюдение условий изотермичности — это важнейшее требование при получении достоверных данных, не-

обходимых для научной интерпретации изотерм адсорбции и изучения равновесия, а также для выяснения принципиальных возможностей адсорбционных насосов.

Температура охлаждения слоя адсорбента, расположенного вдоль охлаждаемой поверхности насоса или экспериментального адсорбционного устройства, может достигать температуры хладагента лишь в том случае, если будут приняты все меры для полного предотвращения нагрева адсорбента вследствие теплового излучения от частей установки, находящихся при комнатной или более высокой температуре. Использование жалюзной ловушки с тщательно полированными поверхностями на входе адсорбционной полости не обеспечивает защиты от излучения. Так, вследствие заметного нагрева адсорбента изотерма 9, полученная с использованием полированной медной ловушки, значительно отличается от изотерм 4а и 4б, полученных с применением ловушки с черненными поверхностями. При отсутствии ловушки эффект нагрева адсорбента приводит к еще большему снижению адсорбционной способности (кривая 13). Очень низкую адсорбционную емкость активных углей, полученную Г. А. Ничипоровичем [46], можно объяснить тем, что адсорбент был расположен в стеклянной ампуле. Вследствие лучистого нагрева температура адсорбента, по-видимому, заметно отличалась от температуры жидкого азота (см. кривые 14 и 15).

Таким образом, основной разброс экспериментальных данных, особенно при давлениях 10^{-5} мм рт. ст. и выше, можно в значительной степени объяснить неполным охлаждением адсорбента из-за нагрева его теплоизлучением. Кроме того, следует принимать во внимание большой промежуток времени (до десятков часов) до достижения истинного равновесия, особенно, в области давлений ниже 10^{-6} мм рт. ст., а также возможность нагрева адсорбента при впуске большой порции исследуемого газа.

Из-за большого разброса экспериментальных данных по адсорбции азота на активных углях очень трудно указать надежные относительные данные по адсорбции других газов путем сравнения различных результатов, особенно полученных на неидентичных адсорбентах. Наиболее достоверны данные, определенные на одном и том же адсорбенте в одинаковых условиях, т. е. на одной и той же установке.

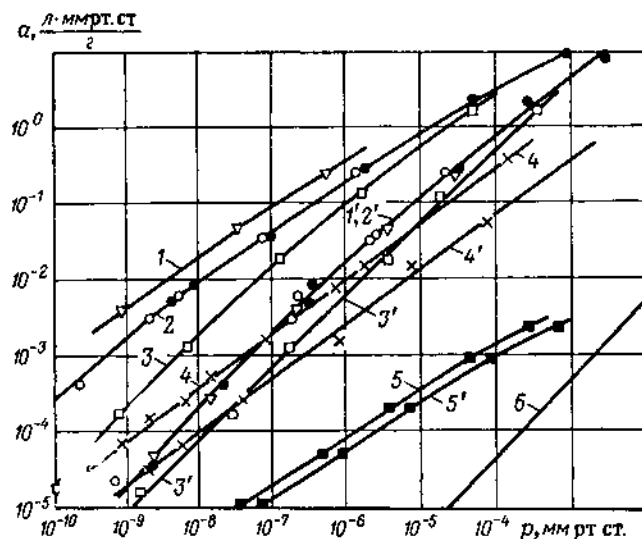


Рис. 8. Статические и динамические (номера кривых со штрихом) изотермы адсорбции газов при 78°K [13] на угле СКТ (кривые 1, 2, 3) и цеолите NaX (кривые 4, 5): 1, 1' — CO; 2, 2', 4, 4' — N₂; 3, 3', 5, 5' — Ar; 6 — без учета адсорбции

На рис. 8 приведены результаты измерений [13] на установке (см. рис. 6) с адсорбционным насосом, имеющим полированные входные ловушки. Экспериментальные результаты по адсорбции CO и Ar на активном угле СКТ в 1,5—2 раза отличаются от данных по азоту, причем это различие максимально в области сверхвысокого вакуума и сводится к минимуму при давлениях 10^{-4} мм рт. ст. и выше. Адсорбция воздуха (точки — светлые кружочки) без учета влияния неадсорбирующихся компонентов (неона и гелия) практически не отличаются от адсорбции азота (точки — черные кружочки). При использовании цеолита NaX давление азота и особенно аргона при одинаковой адсорбции значительно выше, чем при использовании угля СКТ. На этом же рисунке приведены динамические изотермы адсорбции.

Изотермы адсорбции различных газов (CO, Ar, O₂, CH₄ и др.) можно рассчитать по изотерме адсорбции азота, используя математический аппарат теории объ-

емного заполнения микропор. Значение давления в этом случае выбирают с учетом термомолекулярного эффекта (см. табл. 3). При расчете используют значения давления насыщенного пара, исследуемого газа при 77,35° K и коэффициентов аффинности (см. стр. 19). При относительных расчетах в определенной области давлений не требуется абсолютное значение структурной константы В.

ЦЕОЛИТЫ

Изотермы адсорбции азота на цеолитах, полученные различными авторами при 78° K (рис. 9), построены без корректировки на термомолекулярный эффект. Разброс экспериментальных данных здесь так же велик, как и на активных углях. В отличие от активных углей пористая структура цеолитов строго регулярна. Размеры и объемы адсорбционных полостей стабильны для каждого вида цеолитов и мало изменяются для различных типов цеолитов и их катионных форм. Размеры окон, соединяющих адсорбционные полости, зависят от типа катионной формы цеолита и определяют доступность адсорбционных полостей для молекул, что имеет большое значение для кинетики адсорбции.

Предельный адсорбционный объем W_0 различных

Таблица 4

Характеристики структуры цеолитов

Марка цеолита	Диаметр входных окон в Å (примерно)	Диаметр больших полостей в Å	Удельный объем больших полостей кристаллов цеолитов в см ³ /г	Адсорбционный объем гранулированного цеолита в см ³ /г	Максимальная адсорбция азота в л. мм рт. ст. г
КА	3	11,4	0,28	0,19	118
NaA	4				
CaA	5				
CaX	7	11,6	0,30	0,23	140
NaX	8—9		0,32		

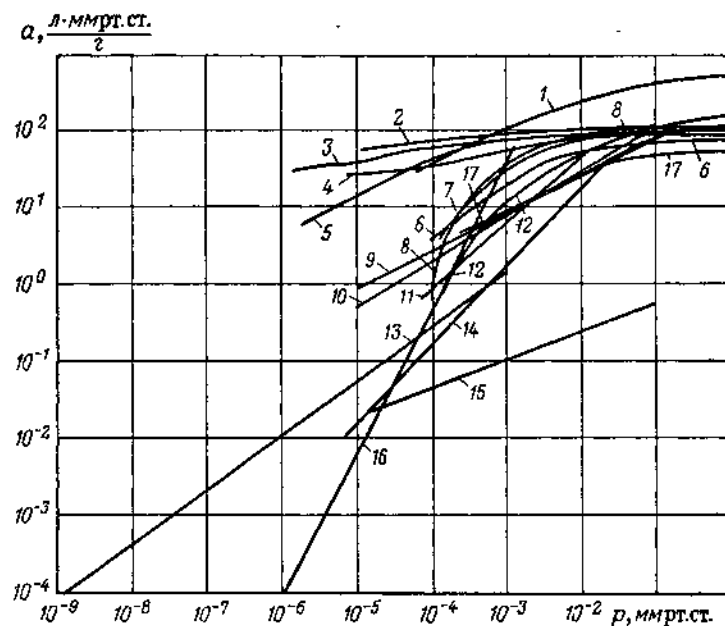


Рис. 9. Изотермы адсорбции азота и воздуха на цеолитах при 78°K: 1 — N₂ на CaA [36]; 2 — N₂ на шабазите [29]; 3 — N₂ на CaA [74]; 4 — N₂ на NaX [74]; 5 — N₂ на NaX [74]; 6 — N₂ на CaA [31]; 7 — N₂ на CaA [44]; 8 — N₂ на CaA [55]; 9 — воздух на CaA [1]; 10 — воздух на NaX [1]; 11 — воздух на CaA, NaX [74]; 12 — N₂ на NaX [55]; 13 — N₂ на NaX при полированной ловушке [13]; 14 — воздух на CaA, NaX [19]; 15 — воздух на NaA [1]; 16 — N₂ на NaX [49]; 17 — N₂ на NaX [31]

типов цеолитов мало зависит от типа цеолита (А или X) и составляет 0,20—0,23 см³/г (табл. 4).

Таким образом, предельная адсорбция азота должна составлять 120—140 л·мм рт. ст./г. Действительно, при давлении 10⁻¹—1 мм рт. ст., после достижения которого величина адсорбции почти не изменяется с увеличением давления, данные большинства исследователей хорошо согласуются. Исключение составляет кривая 1, в соответствии с которой величина адсорбции в несколько раз превышает результаты других исследователей и максимально возможную величину адсорбции.

В области давлений ниже 10⁻² мм рт. ст. экспериментальные данные очень плохо согласуются. Как и в случае активных углей, основные причины — отсутствие истинного равновесия и несоблюдение условий изотер-

мичности. Кривая 13 получена при использовании полированной жалюзной ловушки на входе адсорбционного патрона, что, как показали дальнейшие исследования, приводит к заметному (на 10—15 град) нагреву адсорбента. В отдельных случаях (кривая 16) вообще не были приняты меры для защиты адсорбента от нагрева излучением. В работе [74] был применен весовой метод, при котором значительная часть аппаратуры является охлажденной. В результате предотвращения нагрева адсорбента получены хорошо согласующиеся результаты и достигнуты высокие значения адсорбции вплоть до давлений 10⁻⁵—10⁻⁶ мм рт. ст. (кривые 2, 3—5).

Погрешность из-за отсутствия действительного равновесия определить довольно трудно. Вследствие проявления цеолитом «ситовых» свойств процесс диффузии молекул газа в кристаллах цеолитов может быть активированным, особенно при низких температурах. Из-за низких значений коэффициента диффузии газов в кристаллах цеолитов процесс выравнивания концентрации может протекать чрезвычайно замедленно. Большинство исследователей указывают, что в области 10⁻⁴—10⁻² мм рт. ст. давление становится практически постоянным через один или несколько часов после поглощения порции газа, а в области высокого вакуума — через сутки. По данным наблюдений автора после прекращения постоянного натекания азота давление его над цеолитом NaX снижается очень медленно с постоянной времени $t_1 \approx 8 \div 10$ ч, а через сутки изменение давления практически прекращается (кривая 13). Однако это состояние не является равновесным: операция перемораживания насоса (размораживание с последующим охлаждением) приводит к резкому снижению (на 1—2 порядка) давления азота над адсорбентом. Таким образом, кривая 13 не является равновесной изотермой, причем в этом эксперименте температура адсорбента заметно превышала температуру кипения жидкого азота из-за неэффективности полированной жалюзной ловушки на входе в насос.

Большую роль при этом могут играть и условия эксперимента. При использовании объемного метода после впуска порции газа давление в установке возрастает до нескольких мм рт. ст. и выше. За это время вследствие молекулярной теплопроводности возможен

временный нагрев адсорбента, который может резко ускорить процесс выравнивания концентрации по сравнению с процессом при постоянном натекании. С другой стороны, если температура газа над адсорбентом не соответствует температуре хладагента, то молекулярная теплопроводность газа при давлениях 10^{-4} мм рт. ст. и выше может привести к доохлаждению или ускорению охлаждения адсорбента.

Е. Уинзор [49] применял в качестве насоса стеклянный или металлический сосуды, на наружной поверхности которых был размещен слой адсорбента. По-видимому, несоблюдением изотермичности и влиянием молекулярной теплопроводности газа можно объяснить экспериментальные результаты (кривая 16), которые сам Уинзор признал аномальными.

Как видно из рис. 9, адсорбция азота на цеолитах двух основных видов (CaA и NaX) примерно одинакова, хотя следует отдать некоторое предпочтение цеолиту CaA. Для окончательного выбора наиболее эффективного адсорбента нужно принимать во внимание особенности кинетики адсорбции на этих цеолитах. У цеолитов NaA и CaA диаметры входных и соединительных окон между адсорбционными полостями составляют соответственно примерно 4 и 5 Å. Столь небольшое различие в размерах окон приводит к резкому проявлению «ситовых» свойств из-за близости размера окон и критического диаметра адсорбируемых молекул (кривые 9 и 15). Преадабсорбция, т. е. предварительная адсорбция некоторого количества веществ, усиливает проявление «ситовых» свойств из-за частичного сужения размеров соединительных окон. Поэтому цеолиты типа A следует тщательнее подготавливать (более высокие температуры и большая длительность откачки), чем цеолиты типа X, для полного удаления ранее адсорбированных веществ, особенно воды.

Различные катионные формы цеолитов отличаются одна от другой в основном только размерами входных окон из-за различий размеров катиона и мест его локализации в цеолите. Это приводит [55] к проявлению «ситовых» свойств, т. е. заметному отличию в адсорбционной способности (рис. 10).

Для цеолитов типа X небольшие изменения размеров входных окон (вследствие катионного обмена или преадабсорбции) не приводят к резкому проявлению

«ситовых» свойств. Поэтому изотермы адсорбции азота, полученные на цеолитах типа X различных катионных форм, достаточно близки (см. рис. 11).

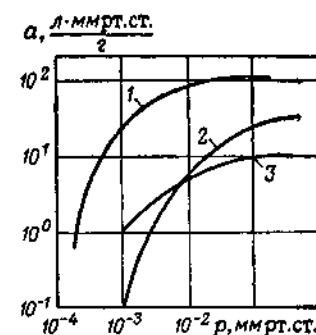


Рис. 10. Изотермы адсорбции азота при 78°K на цеолитах типа A [55]:
1 — CaA; 2 — MgA; 3 — BaA

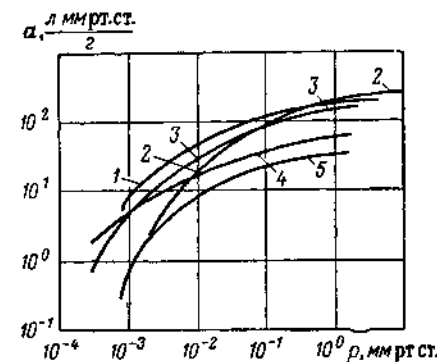


Рис. 11. Изотермы адсорбции азота при 78°K на цеолитах типа X [55]:
1 — CaX; 2 — MgX; 3 — NaX; 4 — LiX; 5 — KX

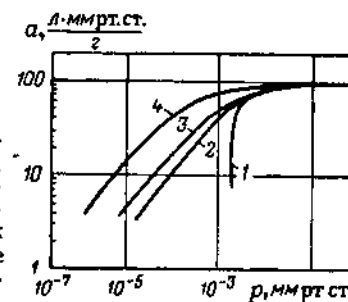


Рис. 12. Изотермы адсорбции азота [74] на цеолите NaX при 78°K после первой тренировки в процессе откачки при 400°С (кривая 1), в процессе последующих тренировок при 20°С (кривые 2, 3), по окончании цикла тренировок (кривая 4).

С. Стерн и Ф. Дипаоло [74] показали большое влияние условий подготовки и циклов адсорбции — десорбции на адсорбционную способность цеолитов, особенно в области низких давлений (рис. 12). После прогрева цеолитов при 390—400°С в течение 18—20 ч (давление в конце процесса обезгаживания 10^{-5} мм рт. ст.) и полного охлаждения установки была определена изотерма адсорбции азота при 78°K (кривая 1). Затем адсорбент отогревали до комнатной температуры и подвергали откачке в течение 18—20 ч, после чего

снова определяли изотерму (кривые 2, 3). Повторяемость и воспроизводимость результатов достигалась после 4—5 циклов (кривая 4).

Отсутствие масс-спектрометрических измерений не позволяет оценить влияние остаточного давления водорода на участки изотерм в области низких давлений, особенно для кривой 1, которая была получена после

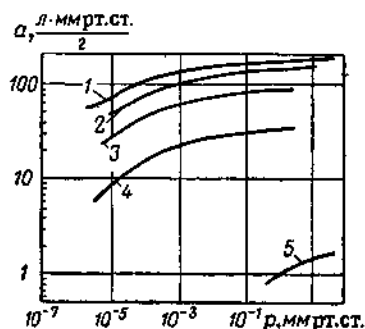


Рис. 13. Изотермы адсорбции азота на цеолите СаА при 78°К [74] и различном количестве предадсорбированной воды:

1 — вода отсутствует («оттенированная» изотерма); 2 — 2,2% масс. H_2O ; 3 — 5,1% масс. H_2O ; 4 — 7% масс. H_2O ; 5 — 9,9% масс. H_2O .

прогрева при 390—400°С, причем устройство охлаждали, когда адсорбент был еще горячим. Активирование цеолитов при 560°С вместо 390—400°С позволяет сразу получить «оттенированную» изотерму. Авторы работы [74] отмечают также, что для цеолита СаА «оттенированную» изотерму получить труднее, чем для цеолитов СаХ и NaХ, у которых размеры входных окон значительно больше. Расхождения экспериментальных данных различных исследователей в области давлений 10^{-2} мм рт. ст. и ниже С. Стерн и Ф. Дипаоло объясняют «неоттенированностью» адсорбента. Однако результаты, полученные в работе [1] на «оттенированном» адсорбенте, все же заметно отличаются от приведенных (см. рис. 9, кривые 3—5 и 9—10).

Большое влияние на процесс адсорбции оказывает степень очистки адсорбционных полостей цеолитов от ранее адсорбированных веществ, особенно воды, которая в обычных условиях заполняет весь адсорбционный объем пористых кристаллов. С. Стерн и Ф. Дипаоло показали [74], что с увеличением предадсорбированного или остаточного количества воды адсорбция азота заметно уменьшается (рис. 13). Когда количество предадсорбированной воды достигало 8% от массы дегидратированного цеолита, его адсорбционная способность

по азоту резко снижалась до очень малых величин. Авторы объясняют это явление тем, что при количестве предадсорбированной воды примерно 7% (по массе) на каждый катион приходится одна молекула воды, и сместившиеся гидратированные катионы частично блокируют и без того небольшие соединительные окна в кристаллах цеолита СаА. Эти эксперименты показывают, что цеолиты сохраняют достаточно высокую адсорбционную способность по азоту при 77,3°К даже в том случае, когда в кристаллах цеолита остается до 10% воды (по объему).

Изотермы адсорбции с различным количеством предадсорбированной воды (см. рис. 13) подобны «оттенированной» изотерме, и последняя не может быть объяснена только полной удалением веществ, хорошо адсорбирующихся при комнатной температуре (вода, углеводороды, углекислый газ и т. д.).

В работе [9] приведены результаты изучения предадсорбции воды для измерения «ситовых» свойств цеолита NaХ. Согласно этим данным, увеличение предадсорбции воды приводило к монотонному уменьшению максимальной величины адсорбции азота и аргона при 78°К (т. е. уменьшению адсорбционного объема цеолита) без изменения структурной константы В в уравнениях (9—12), характеризующей адсорбционную способность цеолита.

Критическое значение предадсорбции воды, когда цеолит практически теряет адсорбционную способность, составляло 40—55% от адсорбционного объема; эта цифра заметно выше, чем для цеолитов СаА. Большая вероятность проявления «ситовых» свойств и замедленной диффузии приводит к тому, что цеолит СаА (и тем более NaА и КА) значительно более требователен к условиям подготовки и характеризуется худшими кинетическими характеристиками, что цеолит NaХ.

СИЛИКАГЕЛИ

В целом адсорбция азота на силикагелях примерно на порядок меньше, чем на активных углях или цеолитах (рис. 14). Этим объясняется значительно меньшее внимание изучению адсорбционных свойств силикагелей, которое в основном проводят для получения сравнительных данных.

Удельный объем микропор силикагелей составляет около 0,3—0,4 см³/г, максимальная величина адсорбции не должна превышать 180—240 л·мм рт. ст./г. Это условие в целом удовлетворительно выполняется. Экспериментальные результаты в области низких давлений

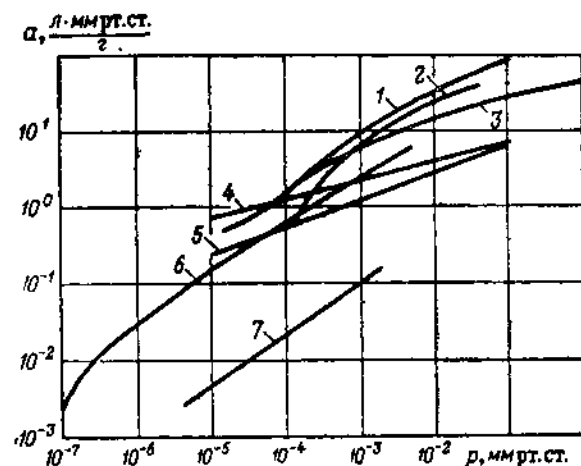


Рис. 14. Изотермы адсорбции азота и воздуха на силикагелях при 78°K:

1 — N₂ на КСК [36]; 2 — воздух на силикагеле № 6 [44];
3 — N₂ на С-204 [29]; 4 — воздух на СИ-19 [2]; 5 — воздух на СИ-27 и СИ-5 [2]; 6 — N₂ на КСМ [52]; 7 — воздух на АШМ, ШСМ, КСМ [46]

согласуются плохо, что частично можно объяснить различием адсорбционных свойств и условий приготовления различных типов силикагелей. Очень низкие значения адсорбции (кривая 7), как и для активных углей, получены вследствие заметного нагрева силикагеля, размещенного в стеклянном макете адсорбционного насоса.

В отличие от активных углей и цеолитов силикагели склонны к спеканию. Как отмечает М. Г. Каганер [30], площадь поверхности силикагеля остается постоянной при температурах до 250—300°С и начинает заметно уменьшаться при возрастании температуры выше 350—400°С. Повышая температуру регенерации, можно значительно быстрее добиться наиболее полного удаления адсорбированных веществ, в основном воды. Исследования, проведенные при последовательном увеличении

температуры регенерации кускового силикагеля КСМ от 100 до 500°С, показали, что прогрев при 200—300°С и непрерывной откачке в течение 18—20 ч (конечное давление около 1·10⁻⁵ мм рт. ст.) обеспечивает повторяемость результатов. Однако следует отметить,

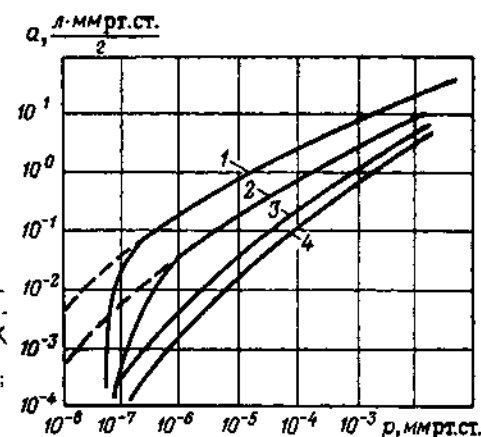


Рис. 15. Изотермы адсорбции газов на силикагеле КСМ при 78°K [52]:
1 — CO; 2 — N₂; 3 — O₂;
4 — CH₄

что фоновое давление, достигаемое после первой «тренировки» при 150°С, на 1—1,5 порядка выше, чем при последующих «тренировках», и может заметно исказить форму экспериментальной изотермы.

Для сравнения адсорбционной способности силикагелей по различным газам следует использовать данные, полученные на одном адсорбенте в идентичных условиях (рис. 15). Наибольшее различие (в 3—5 раз) по адсорбции CO, O₂ и CH₄, наблюдаемое в области низких давлений, уменьшается с увеличением величины адсорбции. Штриховыми линиями показан расчетный участок изотермы в области давлений ниже фонового.

РАВНОВЕСИЕ

Очень большой разброс экспериментальных данных по изотермам адсорбции (см. рис. 7, 9 и 14) сильно затрудняет выбор эффективного адсорбента. Наиболее правильным в этом случае является анализ экспериментальных данных с теоретических позиций с использованием уравнения изотерм.

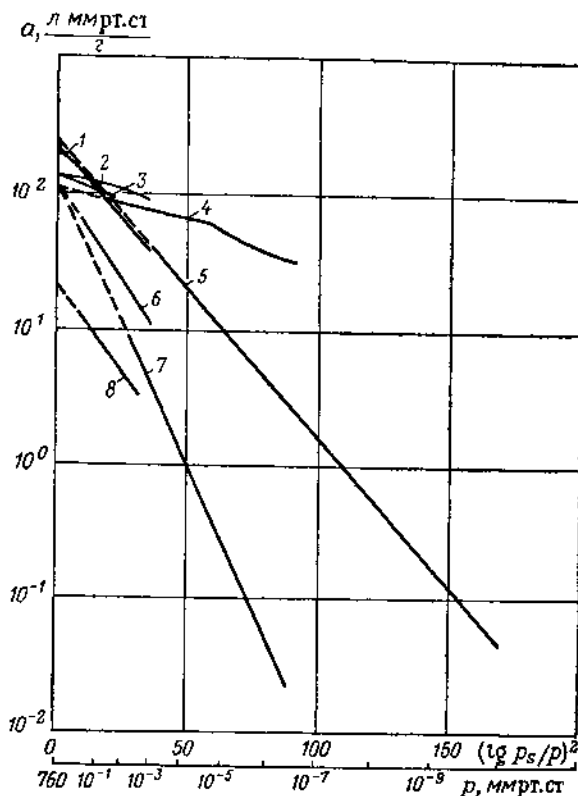


Рис 16 Изотермы адсорбции азота различными адсорбентами при 78°K по уравнению теории объемного заполнения микропор (дополнительная шкала p дана с поправкой на термомолекулярный эффект)

1 — СКТ [29], 2 — шабазит [29], 3 — СаХ [25], 4 — СаА [74],
5 — СКТ [12], 6 — силикагель С 204 [29], 7 — КСМ [52],
8 — алюмогель [29]

Уравнения изотерм Ленгмюра или БЭТ сводятся при малых адсорбциях и низких относительных давлениях к линейной зависимости количества адсорбированного вещества от давления, т. е. к закону Генри. Такая картина наблюдается лишь в очень редких случаях, так как большей частью экспериментальные изотермы нелинейны и слегка выпуклы даже в двойных логарифмических координатах. Уравнение Фрейндлиха, учиты-

вающее энергетическую неоднородность поверхности адсорбента, также почти не подтверждается в широком диапазоне давлений и может быть использовано в основном для экстраполяции экспериментальных данных.

Наилучшую согласованность с экспериментальными данными достигают при использовании теории объемного заполнения микропор. Уравнения (9—12) описывают адсорбцию на резко неоднородной поверхности и применимы не только к углеродным адсорбентам, но и к цеолитам, силикагелям. М. Г. Каганер [29] показал применимость уравнения (11) к большой группе адсорбентов и предложил использовать его для определения удельной поверхности адсорбента. Вычисленные значения удельной поверхности хорошо согласовывались со значениями, определенными другими методами.

На рис. 16 приведены экспериментальные данные по адсорбции азота на различных типах адсорбентов (штриховые линии соответствуют экстраполяции линейной части кривых в область больших давлений). Вполне удовлетворительным является совпадение результатов для угля СКТ (кривые 1 и 5) в широкой области давлений и адсорбции. Однако на кривой 1 при высоких относительных давлениях замечен излом, что свидетельствует об изменении структурных констант W_0 (или a_0) и B .

Для природных и синтетических цеолитов даже одного типа предельная величина адсорбции практически одинакова. Это объясняется строго регулярной кристаллической пористой структурой цеолитов. Объем больших адсорбционных полостей (определенный по рентгеноструктурным данным) на единицу массы чистого цеолита (см. табл. 4) на 12—15% выше экспериментального значения, полученного для гранулированных цеолитов, из-за наличия в последних связующего (глины).

Для строго регулярной пористой структуры цеолитов можно было бы ожидать стабильности адсорбционных свойств, которые в уравнениях (9—12) определяются структурной константой B или коэффициентом D . Но и в этом случае разброс значений константы B (или D) очень велик (табл. 5). В большинстве случаев значение B определяли в области относительно высоких давлений, причем отдельные кривые имели

Таблица 5
Опытные значения констант W_0 , a_0 , B и D в уравнениях теории объемного заполнения пор

Адсорбент	Адсорбат	W_0 в см ³ /г	a_0 в л. мм. рт. ст.	D при		$B \cdot 10^4$ при 77,3° К	Литератур- ный источник
				77,3° К	90° К		
Активные угли:							
СКТ	N ₂	—	—	—	0,024	0,94	[31]
СКТ		0,43	260	—	—	0,955	[12]
СКТ		0,5	—	—	—	—	
КАУ		0,228	—	—	—	0,615**	
АГ-3	Бензол	0,3	—	—	—	1,05**	[5]
АГК-1		0,229	—	—	—	0,76**	
СКТ-Д		0,5	—	—	—	0,747**	
СКТ	N ₂	—	236*	0,0224*	—	0,94*	[29]
кокосовый		—	220*	0,0225*	—	0,94*	
СК	Бензол	0,58	—	—	—	0,86**	[26]
буковый		0,35—0,44	—	—	—	0,52—0,77**	[23]
Растительного проис- хождения	—	0,15—0,2	—	—	—	0,35—0,6	
Ископаемого проис- хождения	—	0,18—0,3	—	—	—	0,45—1,0	[28]

Хлоридной акти- вации	—	0,2—0,25	—	—	—	0,86—1,0	[28]
Цеолиты:			134*	0,0005	0,0007	0,0021*	[31]
шабазит		—	—	—	—	—	
NaA		0,193	—	—	—	0,505	
CaA		0,197	—	—	—	0,46	
CaX		0,230	—	—	—	0,47	
NaX		0,231	—	—	—	0,6	
CaX		—	140	0,0045*	—	0,0018*	[74]
NaX		0,232	—	—	—	0,32	[8]
Силикагели:							
C-Y		—	54*	—	0,029	—	
C-204		—	70*	0,0234	0,033	1,0	
C-200		—	92*	0,0287	0,036	1,21	
№ 1		—	46*	0,0435	0,056	1,82	
E		—	30*	0,0434	0,057	1,82	
		—	180*	0,0383	—	1,6	
КСМ		—	168*	0,0435	—	1,82	
		—	163*	0,058	—	2,43	
		—	119*	0,08	—	3,35	
Активный глиозем		—	15,5*	0,0275	—	1,15	[31]
		—	—	—	—	—	

* Значения, подсчитанные автором. ** При 293° К.

Примечание. Средние значения W_0 и B :

W_0 в см³/г.
 $B \cdot 10^4$

Активные угли
 0,3—0,4
 0,4—1,0

Цеолиты
 0,20—0,23
 0,002—0,600

Силикагели
 1,5—2,0

излом. Небольшое изменение константы B не вызывает особых изменений в величине адсорбции при больших относительных давлениях, но оказывает очень большое влияние в области высокого вакуума (10^{-5} — 10^{-10} мм рт. ст.). Поэтому наиболее объективным критерием для выбора эффективного адсорбента является константа B уравнения (9), так как предельный адсорбционный объем для адсорбентов различных типов не отличается более чем в 1,5—2 раза.

Для оценки эффективности применения сорбентов в адсорбционных насосах сравнение сорбентов необходимо проводить по экспериментальным значениям константы B , полученным в необходимом диапазоне давлений. Для качественного сравнения вполне пригодны значения констант, полученные в области высоких относительных давлений. Лучшими адсорбентами следует признать цеолиты (CaA , CaX , NaX) и активные угли (в особенности уголь СКТ). Из-за значительно худших адсорбционных свойств силикагели и особенно алюмогели следует применять лишь в тех случаях, когда невозможно по различным причинам использовать цеолиты или активные угли. Согласно данным, приведенным на рис. 16, в области давлений 10^{-7} — 10^{-4} мм рт. ст. при использовании цеолитов достигаются более низкие давления, чем при использовании активных углей (при одинаковой адсорбции азота). Это хорошо согласуется с величиной структурной константы B .

Для эффективной работы адсорбционного насоса очень важной характеристикой является скорость откачки. Как показывают сравнительные данные, активные угли обеспечивают наиболее высокую и стабильную во времени скорость откачки благодаря хорошо развитой пористости. При использовании цеолитов скоростная характеристика адсорбционного насоса ухудшается вследствие проявления «ситовых» свойств цеолитов и очень большой относительной длины пор (примерно $4 \cdot 10^3$).

ТЕПЛОТА АДсорбЦИИ

Прочность связи адсорбированной молекулы с поверхностью характеризуется теплотой адсорбции. На свободной поверхности молекулы сначала адсорбируются в местах, отличающихся наибольшей энергией

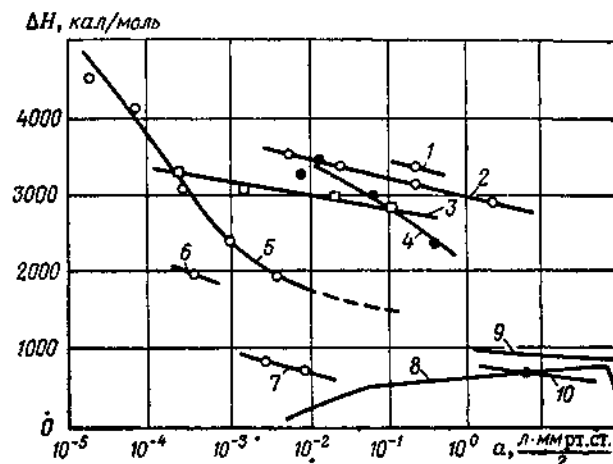


Рис 17 Зависимость изостерической теплоты адсорбции газов при 78°K от величины адсорбции (все кривые, кроме 8—10 — по данным работы [13])

1 — CO на СКТ, 2 — N₂ на СКТ, 3 — Ar на СКТ, 4 — N₂ на NaX, 5 — Ar на NaX, 6 — H₂ на СКТ, 7 — H₂ на NaX, 8 — H₂ на БАУ при 80—20°K [50], 9 — Ne на БАУ при 20°K [53], 10 — Ne на БАУ при 14°K [53]

связи. По мере заполнения поверхности (или адсорбционного объема — для микропористых адсорбентов) оказываются занятыми и участки поверхности с меньшей энергией связи. Поэтому по мере увеличения адсорбции дифференциальная теплота адсорбции уменьшается. У микропористых адсорбентов происходит наложение потенциалов противоположных стенок в ультрапорах, поэтому энергия адсорбции здесь заметно выше, чем на плоской поверхности.

Экспериментальные данные исследований теплоты адсорбции в области высокого вакуума немногочисленны [12, 13, 15, 50, 53]. Теплоту адсорбции вычисляли по изостере адсорбции с помощью уравнения Клаузиуса — Клапейрона (1). Экспериментальные значения теплоты адсорбции позволяют уточнить природу адсорбционного взаимодействия и характер зависимости его от адсорбции. Кроме того, они позволяют количественно оценить изменение равновесного давления и предельного давления насоса при изменении температуры охлаждения адсорбента.

На рис. 17 приведены зависимости изостерической теплоты адсорбции газов от адсорбции, которые получены автором при определении изотерм, приведенных на рис. 8. Теплота адсорбции была рассчитана с помощью уравнения Клаузиуса — Клапейрона по значениям установившегося давления над адсорбентом при температуре, соответствующей температуре кипения жидкого азота при нормальном давлении, и температуре, установившейся после увеличения (или уменьшения) давления паров азота над жидкой фазой. Такой метод позволяет определить теплоту адсорбции в любой экспериментальной точке изотермы.

С увеличением количества адсорбированного газа теплота адсорбции монотонно уменьшается. Для каждого типа адсорбента значения ΔH хорошо объясняют различие в адсорбируемости газов: при одинаковой адсорбции равновесное давление ниже у газов с большей теплотой адсорбции.

Аналогичный рассмотренному характер зависимости теплоты адсорбции неона на угле БАУ от величины адсорбции (см. рис. 17, кривые 9, 10) получен в работе [53]. Большое различие в абсолютных значениях теплоты адсорбции, вычисленных при температурах 14 и 20,4° К, объясняется тем, что экспериментальные изотермы не являются истинными, и скорость установления равновесия очень сильно зависит от температуры. В связи с этим авторами работы [53] высказано предположение, что существует некоторая оптимальная температура (близкая к тройной точке соответствующего газа), ниже которой не имеет смысла охлаждать адсорбент. Значения теплоты адсорбции аргона на угле БАУ, вычисленные по экспериментальным изотермам в интервалах температур 80—87 и 80—60° К, составляют соответственно около 6300 и 1560 кал/моль для близких величин адсорбции, примерно 3 и 5 л·мм рт. ст. [53]. В обоих случаях давление, равное 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст., на два порядка превышало фоновое. Очень низкая теплота адсорбции (около 1560 кал/моль), близкая к теплоте испарения аргона, свидетельствует о неравновесности изотермы адсорбции при 60° К.

Теплота адсорбции азота на угле СКТ в области давлений 10^{-7} — 10^{-5} мм рт. ст. (см. рис. 17 и 8) составляет примерно 3000 кал/моль, что хорошо совпадает с экспериментальным значением, вычисленным в работе [19]

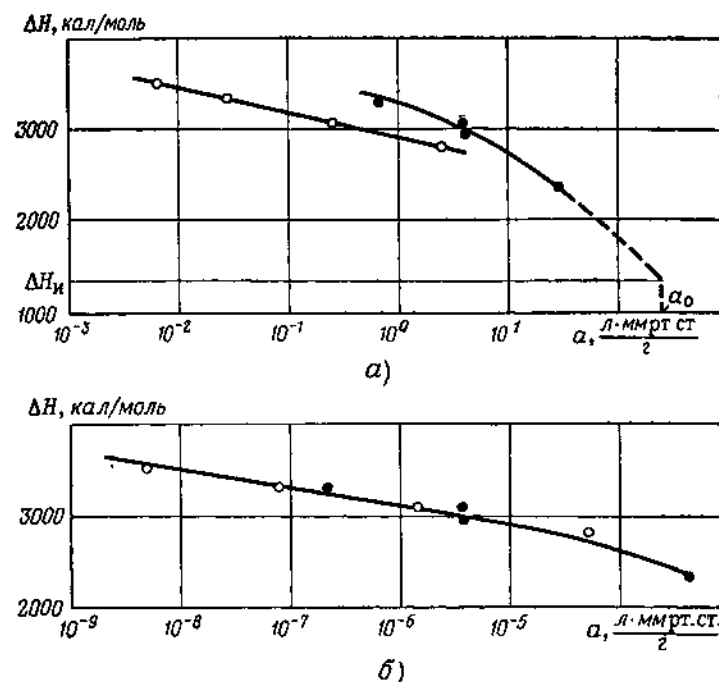


Рис. 18 Зависимость изостерической теплоты адсорбции азота на угле СКТ от величины адсорбции (а) и давления (б): светлые кружки — слой 10 мм, полированная ловушка; темные кружки — слой 3 мм, черная ловушка

по изостерам адсорбции, и со значением, рассчитанным в работе [31] по структурной константе B с использованием теории объемного заполнения микропор.

С увеличением количества адсорбированного газа теплота адсорбции снижается, а с приближением к максимальной величине адсорбции α_0 становится равной теплоте испарения ΔH_i соответствующего газа (см. штриховой участок кривой 5 на рис. 17 и рис. 18). Противоположный характер зависимости теплоты адсорбции водорода на угле БАУ от адсорбции (см. рис. 17, кривая 8) можно объяснить лишь экспериментальными погрешностями при определении равновесных изотерм адсорбции в температурном интервале 20—80° К. Некоторую погрешность при измерении теплоты адсорбции может внести неполное охлаждение адсорбента. Замет-

ный нагрев слоя адсорбента излучением, проникающим через полированную входную ловушку, привел к получению более низких значений измеренной теплоты адсорбции, чем в условиях полного охлаждения активного угля при использовании черной ловушки (рис. 18).

Из-за градиента температур по толщине слоя адсорбента в насосе с полированными ловушками полноценно участвует в процессе адсорбции лишь часть слоя активного угля, непосредственно соприкасающегося с охлажденной поверхностью насоса. Поэтому действительное значение адсорбции в наиболее холодной части слоя значительно выше значения, вычисленного с учетом всего количества адсорбента. Измеряемое давление соответствует действительному значению адсорбции в наиболее холодной части слоя активного угля. Подтверждением этому служит хорошее согласование зависимостей теплоты адсорбции от давления, полученных при различных условиях охлаждения адсорбента.

Экспериментальных данных по кинетике адсорбции газов в высоком вакууме и скорости откачки адсорбционных насосов значительно меньше, чем по статическим характеристикам (изотермы адсорбции), причем большей частью результаты плохо согласуются.

Скорость откачки — важнейшая характеристика любого вакуумного насоса, определяющая давление в динамической вакуумной системе. По мере увеличения количества откачанного газа предельное давление адсорбционного насоса повышается. Если в вакуумной системе имеется натекание, то давление над адсорбентом (см. гл. II) значительно превышает равновесное при одинаковой величине адсорбции.

Так как давление, создаваемое адсорбционным насосом, возрастает с увеличением количества откачанного газа, то скорость откачки насоса сложно измерять методами постоянного давления и, особенно, постоянного объема. Наиболее правильным является метод постоянного потока, который позволяет изучить скоростную характеристику насоса, а также изменение ее во времени и с увеличением количества откачанного газа; кроме того, этот метод позволяет экспериментально получить критериальные данные по кинетике адсорбции газов. Это дает возможность рассчитать давление и скорость откачки насоса, если известна величина натекания газа [17]. Методика определения основных кинетических характеристик адсорбции газов при постоянном натекании рассмотрена в гл. III.

При использовании метода постоянного давления фактически измеряют максимальную скорость откачки насоса при данном натекании, в то время как следует изучать стабильность скорости откачки при длительной работе насоса в динамической вакуумной системе.

ДАВЛЕНИЕ НА ВХОДЕ НАСОСА ПРИ ПОСТОЯННОМ НАТЕКАНИИ

На рис. 19—22 приведены зависимости, построенные по данным экспериментов [13] на установке, которая

изображена на рис. 6. Для наглядности при построении кинетических кривых на оси ординат откладывали отношение давления к натеканию (p_0 — это начальное давление в установке перед созданием постоянного натекания).

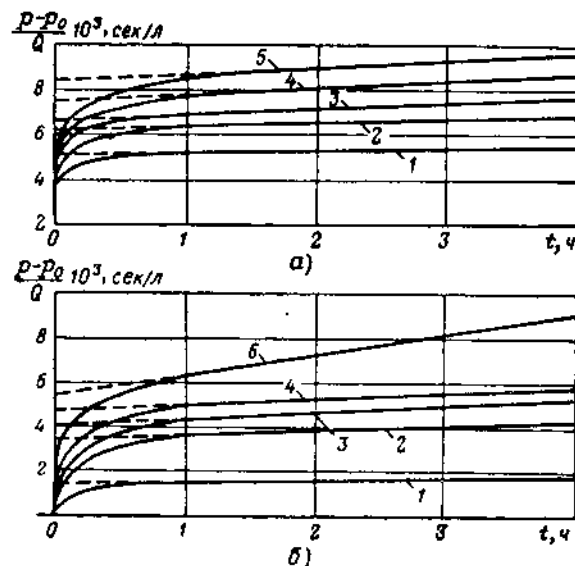


Рис. 19. Кинетические кривые адсорбции азота активным углем СКТ у входного патрубка насоса (а) и за адсорбционным патроном (б) [Q — в л·мм рт. ст./с; p — в мм рт. ст.]:
1 — $Q=4,8 \cdot 10^{-7}$, $p \approx 10^{-9}$; 2 — $Q=7,5 \cdot 10^{-8}$, $p \approx 10^{-8}$; 3 — $Q=6,5 \cdot 10^{-8}$, $p \approx 10^{-7}$; 4 — $Q=4,65 \cdot 10^{-4}$, $p \approx 10^{-8}$; 5 — $Q=3,4 \cdot 10^{-3}$, $p \approx 10^{-8}$; 6 — $Q=4,3 \cdot 10^{-2}$, $p \approx 10^{-4}$ мм рт. ст.

Сразу после создания постоянного натекания давление на входе насоса скачкообразно возрастает (см. рис. 19—21) на практически постоянную величину $p_{вх} = Q/F_{вх}$, определяемую входной проводимостью насоса (входная ловушка, сетка для поддержания адсорбента и др.). Скорость увеличения давления достигает максимального значения сразу после создания натекания, затем постепенно уменьшается и через 1,0—1,5 ч становится постоянной. С этого времени устанавливается квазистационарный режим непрерывной адсорбции, характеризующийся параболическим распределением давления по толщине зерна сорбента с линейным воз-

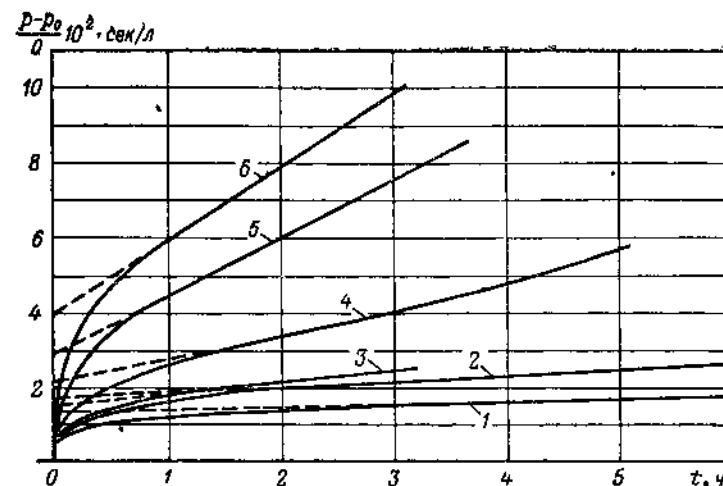


Рис. 20. Кинетические кривые адсорбции азота цеолитом NaX (Q — в л·мм рт. ст./с; p — в мм рт. ст.):
1 — $Q=3 \cdot 10^{-7}$, $p \approx 10^{-9}$; 2 — $Q=3,5 \cdot 10^{-6}$, $p \approx 10^{-8}$; 3 — $Q=3,7 \cdot 10^{-5}$, $p \approx 10^{-7}$; 4 — $Q=1,5 \cdot 10^{-4}$, $p \approx 10^{-6}$; 5 — $Q=1 \cdot 10^{-3}$, $p \approx 10^{-5}$; 6 — $Q=1,15 \cdot 10^{-2}$, $p \approx 10^{-4}$

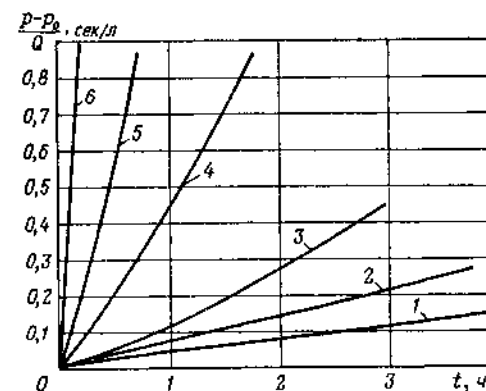


Рис. 21. Кинетические кривые адсорбции аргона цеолитом NaX (Q — в л·мм рт. ст./с, p — начальное давление в мм рт. ст.):
1 — $Q=6,9 \cdot 10^{-8}$, $p \approx 10^{-9}$; 2 — $Q=4,3 \cdot 10^{-7}$, $p \approx 10^{-8}$; 3 — $Q=4,3 \cdot 10^{-6}$, $p \approx 10^{-7}$; 4 — $Q=2 \cdot 10^{-5}$, $p \approx 10^{-6}$; 5 — $Q=1,5 \cdot 10^{-4}$, $p \approx 10^{-5}$; 6 — $Q=8,5 \cdot 10^{-4}$, $p \approx 10^{-4}$

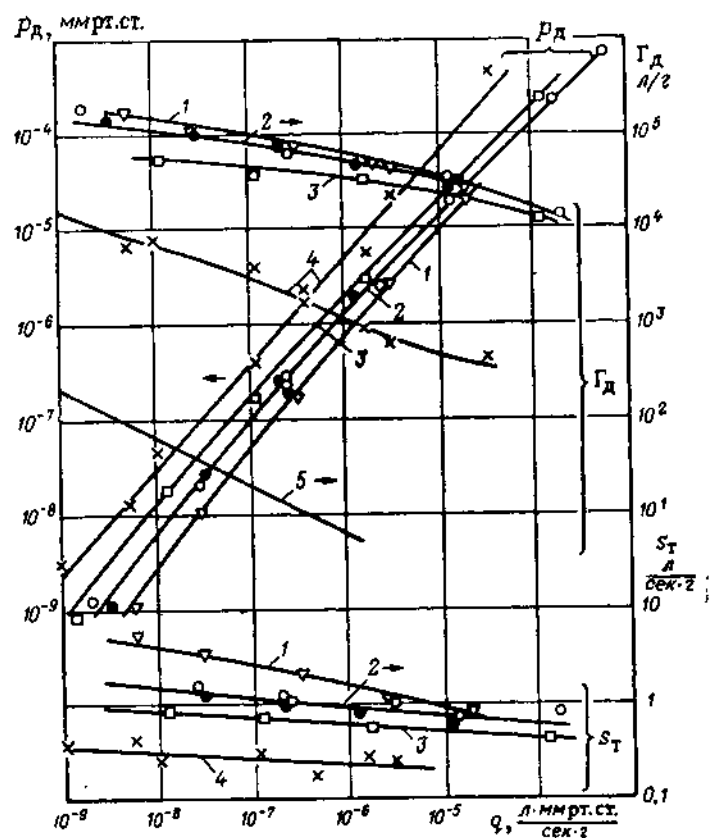


Рис. 22. Зависимость P_d , Γ_d и S_T от удельного натекания газов $q=Q/M$ при адсорбции при 78°K активным углем СКТ (кривые 1, 2, 3) и цеолитом NaX (кривые 4, 5) газов: 1 — CO; 2, 4 — N₂; 3, 5 — Ar

растанием давления во времени, т. е. увеличением количества откачанного газа. Продлив линейный участок кинетической кривой до пересечения с осью ординат (штриховая линия на рис. 19—21), можно определить величину P_d . Кинетические кривые, записанные по показаниям манометра, который расположен за адсорбционным патроном (см. рис. 6, позиция 13), не имеют начального скачка давления (см. рис. 19,6). Таким образом, сразу после создания натекания достигается чрезвычайно высокая начальная скорость откачки, ли-

митированная объемной скоростью подвода газа к адсорбенту. По мере увеличения количества откачанного газа концентрация (и соответствующее ей давление) газа на поверхности зерен адсорбента возрастает, так как лимитирующей стадией процесса адсорбции является диффузия газа внутрь зерна.

После установления квазистационарного режима вследствие избытка адсорбированного газа на поверхности адсорбента давление газа над адсорбентом превышает интегрально усредненное (по сечению зерна) давление на величину P_d , которую можно экспериментально определить по кинетической кривой.

Основные зависимости, характеризующие кинетику адсорбции некоторых газов на угле СКТ и цеолите NaX и полученные в результате обработки кинетических кривых, приведены на рис. 22. Статические и динамические изотермы адсорбции, полученные в процессе определения кинетических характеристик, были приведены на рис. 8. Эта серия экспериментов была проведена при использовании в насосе (см. рис. 6) жалюзных полированных ловушек, благодаря которым испаряемость азота в насосе составляла 0,05—0,10 л/ч.

Давление P_d почти линейно возрастает с увеличением натекания. Динамическая адсорбируемость газов Γ_d монотонно уменьшается с увеличением потока газа, т. е. наибольшая стабильность давления и скоростной характеристики адсорбционного насоса, как это не парадоксально на первый взгляд, наблюдается в области сверхвысокого вакуума (ниже 10^{-7} мм рт. ст.). Наибольшая скорость снижения Γ_d характерна для натекания 10^{-5} л·мм рт. ст./сек·г [давление 10^{-5} мм рт. ст.] и выше. В соответствии с результатами экспериментов данной серии, проведенных при одинаковых условиях, относительная адсорбируемость газов Γ_d при непрерывной адсорбции значительно выше для угля СКТ, чем для цеолита NaX.

Удельная теоретическая скорость откачки $s_T = \frac{q_1}{P_d}$, обеспечиваемая 1 г адсорбента, в предположении, что квазистационарный режим устанавливается сразу после создания натекания, является удельной диффузионной проводимостью единицы массы адсорбента. Величина s_T монотонно и слабо уменьшается с увеличением натекания и количества адсорбированного газа, поэтому ад-

сорбент можно характеризовать практически постоянным диффузионным сопротивлением при изменении натекания (давления) в широкой области. Величина s_T для угля СКТ заметно выше, чем для NaX.

Коэффициент диффузии исследованных газов в угле СКТ, вычисленный по формулам (44) и (49), составлял $(1,5-4,0) \cdot 10^{-8}$ см²/сек и практически не изменялся в диапазоне давлений $10^{-8}-10^{-4}$ мм рт. ст.

По кинетическим характеристикам адсорбции на угле СКТ рассмотренные газы можно расположить в порядке ухудшения адсорбционных характеристик таким образом: окись углерода, азот и адсорбирующиеся компоненты воздуха, аргон. Аналогичный порядок характерен и для расположения изотерм адсорбции этих газов (см. рис. 8).

Адсорбция азота и, особенно, аргона характеризуется примерно на порядок большей скоростью увеличения давления на цеолите NaX, чем на активном угле СКТ (см. рис. 19-21). Как статические, так и динамические характеристики адсорбции азота (в одинаковых условиях) на цеолите NaX примерно на порядок хуже, чем на активном угле СКТ (см. рис. 22).

Динамическая адсорбируемость азота на цеолите NaX всего в 3-4 раза меньше статической во всем исследованном диапазоне давлений. Для аргона значения $\Gamma_{ст}$ и Γ_d практически совпадают, причем кинетические кривые (см. рис. 21) характеризуются увеличивающимся наклоном в квазистационарном режиме непрерывной адсорбции. Это явление связано с характером изменения динамической адсорбируемости аргона: с увеличением времени (количества откачанного газа) Γ_d заметно уменьшается, что приводит соответственно к изменению угла наклона кинетической кривой [см. формулу (37)].

Динамическая изотерма адсорбции (см. рис. 8) построена по значениям давления над адсорбентом в квазистационарном режиме адсорбции и количества газа, поглощенного при непрерывной адсорбции и отнесенного к единице массы адсорбента. Динамическая изотерма, характеризующая изменение давления при непрерывной адсорбции с увеличением количества откачанного газа, ограничивает область максимальных давлений над адсорбентом. Статическая равновесная изотерма определяет минимальное (предельное) давле-

ние при отсутствии натекания. При одинаковой адсорбции разность давлений между динамической и статической изотермами определяет запас предельного давления адсорбционного насоса. Этот запас (см. рис. 8) максимальный в области низких давлений (2-3 порядка) и уменьшается с увеличением давления до 0,5-1 порядка при давлении $10^{-4}-10^{-5}$ мм рт. ст. С уменьшением динамической адсорбируемости Γ_d запас предельного давления насоса снижается.

ДЛИНА АДОРБЦИОННОГО ПАТРОНА

Для рационального конструирования адсорбционного насоса важно установить оптимальные значения относительной длины L/D полости, по поверхности которой располагается слой адсорбента.

Рекомендуют [4, 37, 39] оптимальное отношение $L/D=3$, так как при дальнейшем увеличении L/D скорость откачки насоса остается постоянной.

Кинетические кривые, приведенные на рис. 19, позволяют экспериментально получить зависимость от времени разности давлений азота на концах адсорбционного патрона (рис. 23). Аналогичные результаты получены при определении динамических характеристик

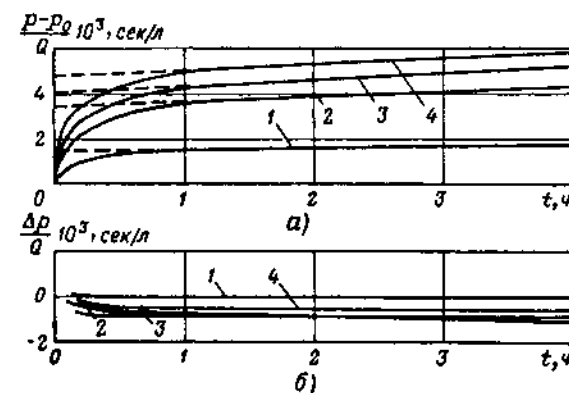


Рис. 23. График изменения во времени давления азота над углем СКТ (а) и разности давлений на концах адсорбционного патрона (б) при относительной глубине полости $L/D=3$ при постоянном натекании газа.
1 — $p \approx 10^{-8}$ мм рт. ст.; 2 — $p \approx 10^{-7}$ мм рт. ст.; 3 — $p \approx 10^{-6}$ мм рт. ст.; 4 — $p \approx 10^{-5}$ мм рт. ст.

адсорбции по аргону, окиси углерода и адсорбируемых компонентов воздуха. Разность давлений на концах адсорбционного патрона после установления квазистационарного режима оставалась практически постоянной.

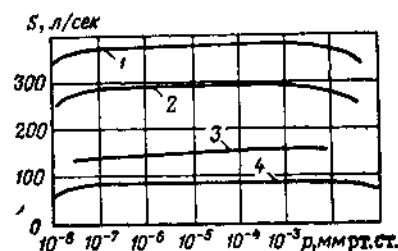


Рис 24. Зависимость начальной (максимальной) скорости откачки воздуха адсорбционным насосом от давления (78°) при использовании [3]

1 — угля СКТ, 2 — цеолита NaX, 3 — цеолита CaA, 4 — силикагеля № 6

ной. Величина ее не превышала 15—20% давления над адсорбентом во всем исследованном диапазоне давлений (10^{-9} — 10^{-4} мм рт. ст.). Это свидетельствует о фактически равноценном участии в процессе адсорбции всего адсорбента, расположенного вдоль относительно длинной полости ($L/D=3$). Можно предполагать, что при дальнейшем увеличении отношения L/D давление у входа в адсорбционный патрон будет заметно превосходить давление у конца адсорбционного патрона. Это явление должно более четко проявляться при использовании адсорбентов с очень высокой относительной адсорбируемостью.

В проведенной серии экспериментов при динамической адсорбируемости 10^3 — 10^5 л/г и $L/D=3$ весь адсорбент равноценно участвовал в процессе непрерывной адсорбции. Постоянство скорости откачки при $L/D \geq 3$ [4] объясняется тем, что количества адсорбента в насосе достаточно, чтобы начальная скорость откачки была ограничена входной проводимостью насоса. Замена активного угля СКТ в насосе на менее эффективный адсорбент (силикагель № 6 или цеолит CaA) приводит [3, 4] к резкому уменьшению начальной скорости откачки (рис 24). В этом случае для поддержания высокой скорости откачки насоса необходимо во много раз увеличить количество адсорбента, в том числе, и за счет увеличения L/D . Отношение $L/D=3$ является оптимальным только с точки зрения рациональной конструкции насоса.

Величина скорости откачки насоса и стабильность ее во времени определяется не размерами адсорбционной полости, а эффективностью и количеством примененного адсорбента, т. е. произведением $\Gamma_d M$. Увеличение диаметра D адсорбционной полости или ее длины L приводит к увеличению количества адсорбента, размещаемого в насосе и соответственно к увеличению скорости откачки. Использование адсорбентов с динамической адсорбируемостью $\Gamma_d = 10^5 \div 10^6$ л/г обеспечивает стабильную скоростную характеристику насоса и при $L/D < 3$, причем скорость откачки может лимитироваться входной проводимостью насоса.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОХЛАЖДЕНИЯ АДсорбЕНТА

В низкотемпературных устройствах довольно сложно достичь полного охлаждения объектов, когда теплообмен происходит в основном только за счет излучения. В высоковакуумном адсорбционном насосе адсорбент обычно расположен слоем в 5—10 зерен на цилиндрической поверхности адсорбционного патрона и поддерживается сеткой. Входное отверстие адсорбционного патрона оставляют открытым или закрывают жалюзной ловушкой, предназначенной для конденсации паров и отражения лучистого потока тепла, когда температура адсорбента значительно ниже температуры остальной аппаратуры.

Эффективность охлаждения адсорбента при 78°K изучена [12] на высоковакуумном адсорбционном насосе с использованием полированной и черненной ловушек на входе в адсорбционный патрон. Охлаждение слоя адсорбента происходит в основном за счет излучения, так как при давлении 10^{-5} мм рт. ст. и ниже молекулярной теплопроводностью газа можно пренебречь. Из-за низкой теплопроводности адсорбент (активный уголь СКТ, толщина слоя 10 мм) заметно нагревался излучением, проникающим через полированную ловушку. Это было обнаружено при доохлаждении адсорбента за счет молекулярной теплопроводности гелия, который вводили на 40—50 мин (рис. 25, отрезок ab на оси t) в объем установки. После удаления гелия диффузионным насосом равновесное давление адсорбированного азота оказалось примерно в 30 раз меньше, но затем в течение 5—6 ч возросло до первоначального уровня (штри-

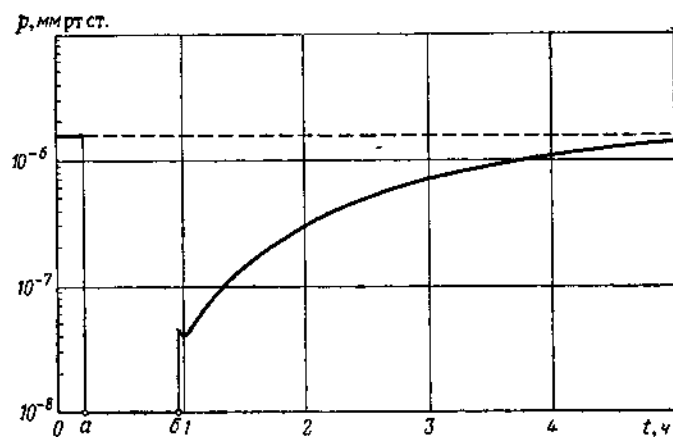


Рис. 25. График изменения во времени равновесного давления азота над углем СКТ в насосе с полированными ловушками после увеличения давления гелия до $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

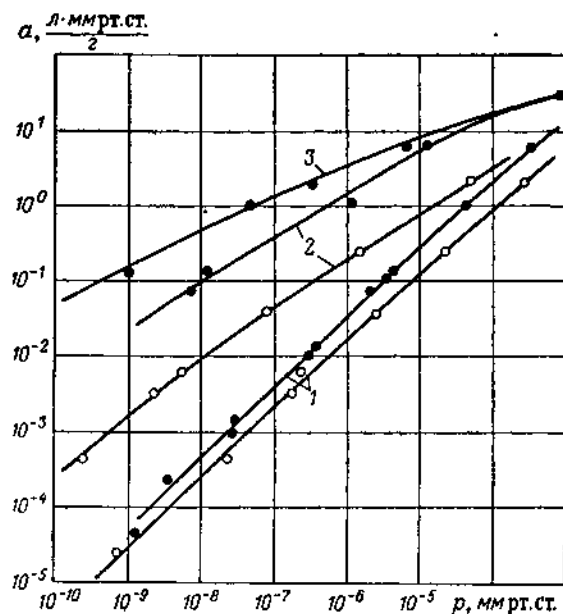


Рис. 26. Изотермы адсорбции азота активным углем СКТ при 78°K (светлые кружки — полированная ловушка, темные — черная ловушка):
1 — динамическая; 2 — практическая; 3 — истинная

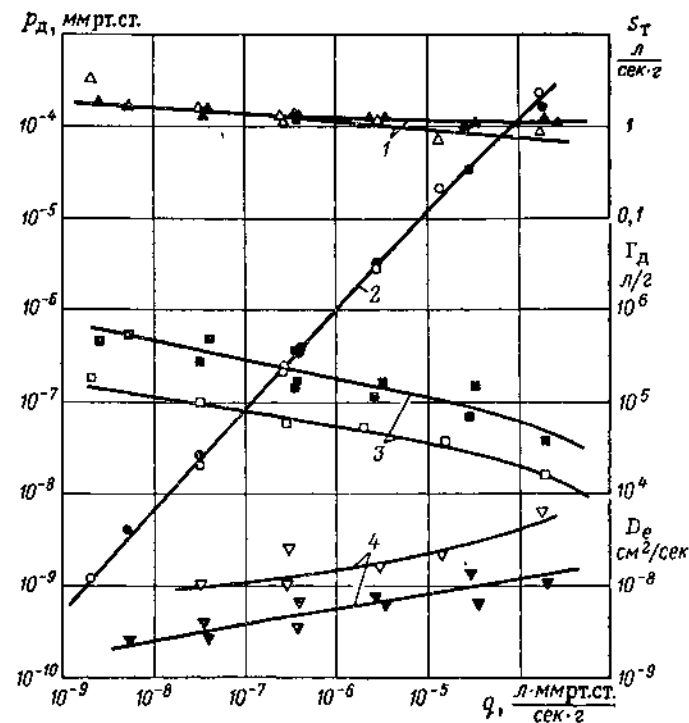


Рис. 27. Зависимость s_T (кривые 1), p_d (кривые 2), Γ_d (кривые 3) и D_e (кривые 4) от удельного натекания q азота при адсорбции активным углем СКТ при 78°K (светлые точки — полированная ловушка, темные — черная ловушка)

ховая линия). Аналогичную качественную картину наблюдали как в статических условиях, так и при непрерывной адсорбции при постоянном натекании газа. После чернения входной ловушки доохлаждение адсорбента гелием не приводило к изменению равновесного давления азота. Черненная ловушка полностью поглощает лучистое тепло, и температура адсорбента достигает температуры адсорбционного патрона, причем для ускорения этого процесса можно применить доохлаждение гелием.

На рис. 26 и 27 приведены статические и динамические характеристики адсорбции азота, определенные в

насосе с черненными и полированными ловушками. Экспериментальные значения p_d и s_r для обоих случаев практически одинаковые, что объясняется заметным сопротивлением достаточно толстого (5—7 зерен или примерно 10 мм) слоя адсорбента. Динамическая адсорбируемость газа при полном охлаждении повышается всего лишь в 3—4 раза, что в 5—10 раз меньше соответствующего увеличения статической адсорбируемости.

Наибольшее влияние условий охлаждения на процесс адсорбции обнаружено при сравнении статических изотерм адсорбции (см. рис. 26). Практическая изотерма 2 построена по значениям давления, устанавливающегося через сутки после прекращения натекания газа. Очень сильная зависимость изотерм адсорбции от условий охлаждения позволяет утверждать, что обеспечение условий полного охлаждения адсорбента — это важнейшее условие для достижения принципиальных скоростных характеристик насоса и, особенно, предельного давления.

ТОЛЩИНА СЛОЯ АДСОРБЕНТА

Существует мнение, что эффективно используется адсорбент, расположенный тонким слоем в 1—2 зерна. Изготовлять насос с адсорбционным патроном длиной более 3—4 диаметров нерационально по конструктивным соображениям, хотя весь адсорбент равноценно участвует в процессе адсорбции. Увеличивая массу адсорбента за счет увеличения толщины слоя, можно при одинаковом количестве откачанного газа получить более низкое предельное давление.

Влияние толщины слоя адсорбента на адсорбционные характеристики в статических и динамических условиях исследовано в работе [12]. Увеличение толщины слоя не приводило к изменению адсорбционной способности активного угля в статических условиях, о чем свидетельствует совпадение практической и истинной изотерм (рис. 28, кривые 2—3). Практическая изотерма, построенная по значениям давления, установившегося в системе через сутки после прекращения натекания газа, заметно отличается от истинной равновесной изотермы при давлении ниже 10^{-5} мм рт. ст. Время до установления истинного равновесия может достигать недели и более, особенно в диапазоне давлений ниже

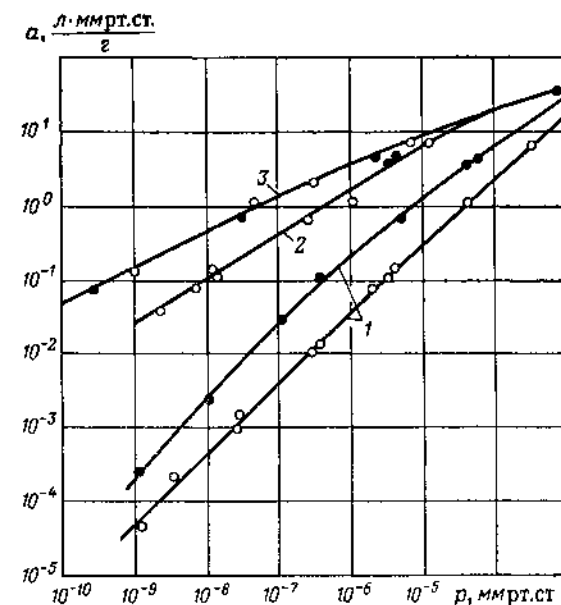


Рис. 28. Изотермы адсорбции азота на угле СКТ при 78°K (светлые точки — толщина слоя 10 мм; темные — толщина слоя 3 мм):

1 — динамическая; 2 — практическая; 3 — истинная

10^{-8} мм рт. ст., что объясняется низкими значениями коэффициента диффузии (рис. 29). Равновесная изотерма (получена после размораживания и последующего медленного охлаждения насоса) хорошо описывается уравнением Дубинина — Радushкевича при значениях предельного адсорбционного объема $W_0 = 0,43$ см³/г (предельная адсорбция азота $a_0 = 260$ л·мм рт. ст./г) и структурной константы $B = 0,955 \cdot 10^{-6}$.

Существенное различие в динамических изотермах и величинах p_d и Γ_d для слоев различной толщины свидетельствует о заметном градиенте концентрации адсорбированного газа по толщине слоя активного угля в условиях непрерывной адсорбции при постоянном натекании. Это подтверждается также заметным различием в величинах s_r , особенно в области малых величин натекания. Несмотря на различие в величинах p_d и Γ_d ,

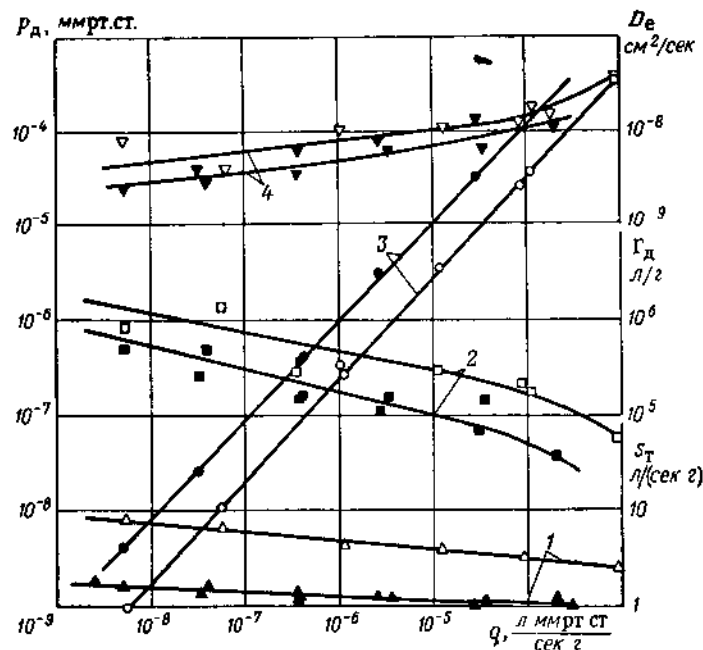


Рис. 29. Зависимость s_T (кривые 1), Γ_d (кривые 2), p_d (кривые 3) и D_e (кривые 4) от удельного натекания q азота при адсорбции углем СКТ, расположенного слоем толщиной 3 мм (светлые точки) и 10 мм (темные точки)

изменение давления на входе адсорбционного насоса при постоянном общем натекании практически совпадает для слоев адсорбента толщиной 3 и 10 мм. Следовательно, при увеличении толщины слоя адсорбента скоростная характеристика насоса не меняется, но предельное давление, создаваемое насосом после откачки определенного количества газа, будет более низким.

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ АДсорбЦИОННОГО НАСОСА

При использовании жидкого азота — наиболее дешевого и доступного хладагента — адсорбционные насосы достаточно эффективно откачивают все газы, температура кипения которых близка или выше температуры кипения азота (N_2 , CO , Ag , CH_4 , O_2 и др.).

Повышение предельного давления и уменьшение скорости откачки насоса с увеличением количества откачанного газа можно свести к минимуму, если значительно снизить температуру адсорбента.

Уменьшая давление паров азота в резервуаре с жидким азотом с помощью откачки, можно снизить температуру конденсированной фазы на $10-20^\circ K$ [12]. Для обеспечения хорошего теплообмена нецелесообразно снижать давление ниже 94 мм рт. ст. из-за образования льда (твердой фазы). При переохлаждении жидкого азота следует понижать давление кипения до 100 мм рт. ст., что соответствует температуре $63,45^\circ K$.

Влияние температуры на адсорбцию азота углем СКТ рассмотрено в работе [12]. Эксперименты были проведены на установке, изображенной на рис. 6. Активный уголь СКТ (94 г) был расположен слоем 3 мм в адсорбционной полости, концы которой были закрыты черными жалюзийными ловушками.

Исследование кинетики адсорбции проводили методом кинетических кривых. После установления квазистационарного режима адсорбции при постоянном на-

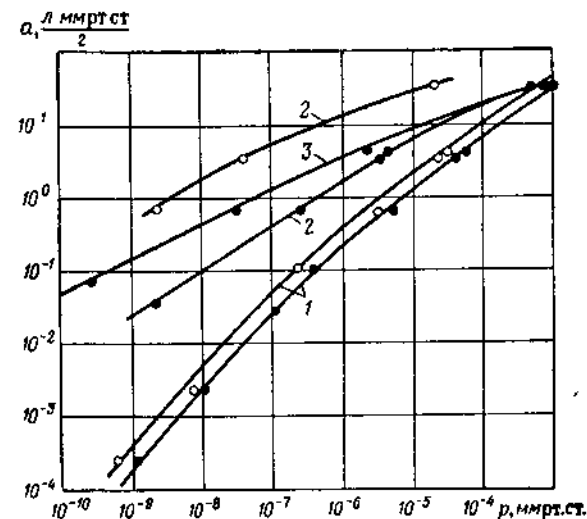


Рис. 30. Изотермы адсорбции азота углем СКТ при $77,35^\circ K$ (темные точки) и $63,45^\circ K$ (светлые точки):

1 — динамическая; 2 — практическая; 3 — истинная

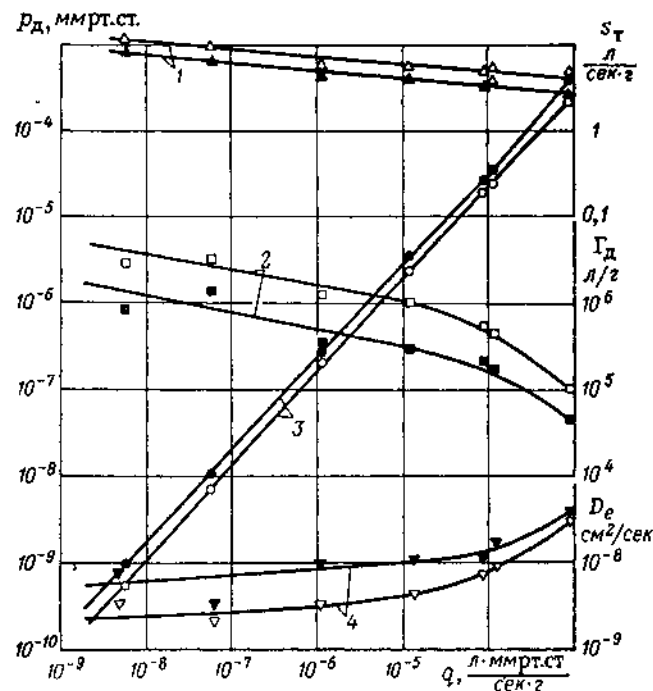


Рис. 31. Зависимость s_T (кривые 1), Γ_d (кривые 2), p_d (кривые 3) и D_e (кривые 4) от удельного натекания q азота в процессе адсорбции активным углем СКТ при 77,35 (темные точки) и 63,45°K (светлые точки)

течении, характеризующегося линейным возрастанием давления во времени, давление в азотном баке уменьшали откачкой с 760 до 100 мм рт. ст. Для ускорения процесса доохлаждения адсорбента в объем установки на 40—50 мин (постоянное натекание азота оставалось прежним) вводили гелий до давления около 10^{-2} мм рт. ст., после чего его удаляли диффузионным насосом.

В процессе натекания исследуемого газа (азота) записывали кинетическую кривую при 63,45°K, позволяющую определить основные характеристики кинетики адсорбции при этой температуре. Определение основных характеристик кинетики адсорбции при постоянном натекании и неизменности других параметров, но при различных температурах позволяет получить наиболее

достоверные сравнительные данные. Снижение температуры адсорбента примерно на 14°K приводит к резкому уменьшению предельного давления, которое определяется изотермой адсорбции (рис. 30, кривые 2). Небольшое различие давлений динамических изотерм адсорбции (кривые 1) объясняется слабой зависимостью величин p_d и s_T от температуры. При переохлаждении адсорбционного насоса динамическая адсорбируемость азота Γ_d в 3—4 раза повышается, в результате чего давление у входного патрубка насоса в квазистационарном режиме практически не меняется в области давлений ниже 10^{-6} мм рт. ст. Это позволяет характеризовать переохлажденный адсорбционный насос в указанном диапазоне давлений практически постоянной установившейся скоростью откачки. Величина ее определяется входной проводимостью насоса (для данной конструкции около 400 л/с) и начальной теоретической скоростью откачки (диффузионная проводимость) использованного количества адсорбента $S_T = s_T \cdot M$.

Эффективный коэффициент диффузии азота в активном угле СКТ (рис. 31) заметно возрастает с увеличением удельного натекания адсорбции, особенно при давлении выше 10^{-6} мм рт. ст.

СТАТИЧЕСКАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ АДсорБИРУЕМОСТЬ ГАЗА

Предельное давление адсорбционного насоса возрастает по мере увеличения количества откачанного газа в соответствии с изотермой адсорбции. Скорость возрастания давления определяется относительной адсорбируемостью газа $\Gamma = da/dp$ (см. гл. III).

При статических условиях относительную адсорбируемость газа можно определить графическим дифференцированием экспериментальной изотермы адсорбции. Для простоты вычислений аппроксимируют участок изотермы, построенной в двойных логарифмических координатах, с помощью уравнения Фрейндлиха $a = p^n$. В этом случае относительная адсорбируемость

$$\Gamma_{ст} = n \frac{a}{p},$$

где $n = \frac{\Delta \lg a}{\Delta \lg p}$ — коэффициент, определенный тангенсом угла наклона изотермы.

Если адсорбцию выразить в л·мм рт. ст./г, то относительная адсорбируемость имеет размерность л/г и численно равна объему газа, приведенному к равновесному давлению и поглощаемому единицей массы адсорбента при единичном увеличении давления. Относительная адсорбируемость может заметно отличаться от относительного газосодержания $\Gamma = a/p$ для реальных нелинейных изотерм адсорбции и полностью совпадает в случае линейной изотермы ($n=1$).

Относительную адсорбируемость газа Γ_d в режиме непрерывной адсорбции (при постоянном натекании) можно вычислить по формуле (47) обработкой экспериментальных кинетических кривых.

Относительную адсорбируемость газа в статических и динамических условиях необходимо сравнивать при одинаковом давлении газа над адсорбентом. В этом случае концентрация адсорбированного газа на всей поверхности адсорбента должна быть одинаковой, хотя вследствие градиента концентрации по сечению зерна усредненная величина адсорбции при постоянном натекании значительно меньше, чем на поверхности.

На рис. 32 приведены зависимости относительной адсорбируемости азота на угле СКТ от давления, построенные по экспериментальным данным (см. рис. 30 и 31). Давление при непрерывной адсорбции брали равным давлению газа над адсорбентом в конце процесса натекания, т. е. в установившемся квазистационарном режиме. Относительная адсорбируемость в динамических условиях совпадает со статической при давлении 10^{-5} мм рт. ст. и ниже: значения Γ_d лежат между $\Gamma_{ст}$ и Γ . При давлении 10^{-4} мм рт. ст. Γ_d больше $\Gamma_{ст}$, что является следствием допущения о линейности изотермы адсорбции. В диапазоне давлений 10^{-9} — 10^{-3} мм рт. ст. статическая адсорбируемость резко возрастает с уменьшением давления (адсорбции). Поэтому область сверхвысокого вакуума (10^{-8} мм рт. ст. и ниже) — наиболее приемлемая для работы адсорбционного насоса. При давлении 10^{-6} мм рт. ст. и ниже динамическая адсорбируемость слабо зависит как от давления, так и от температуры и сильно отличается от статической адсорбируемости, особенно в области сверхвысокого вакуума. По-видимому, такое расхождение величин Γ_d и $\Gamma_{ст}$ объясняется замедленной диффузией молекул газа в ультрапорах, вследствие чего они почти не принимают

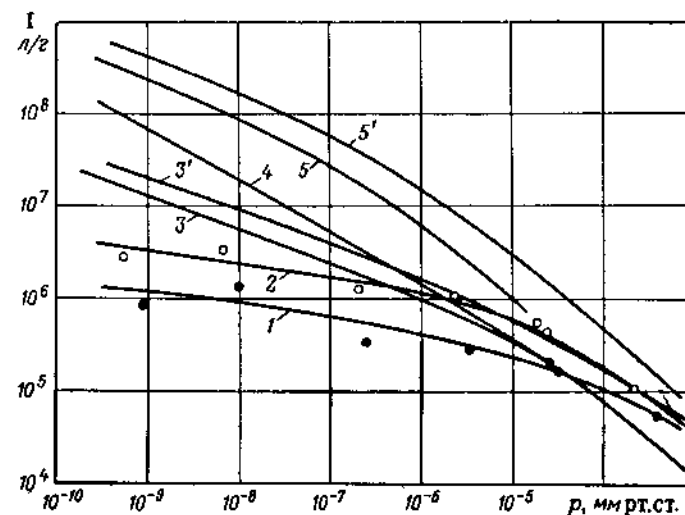


Рис 32. Зависимость относительной адсорбируемости азота на угле СКТ от давления при 77,35 (кривые 1, 3, 3', 4) и 63,45°K (кривые 2, 5, 5'):

1, 2 — динамическая адсорбируемость Γ_d ; 3, 5 — статическая адсорбируемость $\Gamma_{ст} = da/dr$ через сутки после прекращения натекания, 4 — статическая адсорбируемость $\Gamma_{ст}$ при равновесии, 3', 5' — относительное газосодержание $\Gamma = a/p$

участия в процессе непрерывной адсорбции, но заметно снижают предельное давление при установлении равновесия.

При давлении 10^{-5} мм рт. ст. и выше объем ультрапор оказывается полностью заполненным. В этой области давлений значения Γ_d и $\Gamma_{ст}$ соизмеримы, и равновесие устанавливается за время не более $(2 \div 3) t_1$. Факт совпадения Γ_d и $\Gamma_{ст}$ в области давлений 10^{-5} мм рт. ст. и выше свидетельствует о том, что температура адсорбента одинаковая при постоянном натекании и в статических условиях при отсутствии натекания. Аналогичный характер зависимости Γ_d и $\Gamma_{ст}$ от давления получен также при исследовании кинетики адсорбции других газов на угле СКТ. Основные результаты этих исследований представлены на рис. 8, 22, 25—28. Отличие между Γ_d и $\Gamma_{ст}$ в области ультравакуума возрастает с увеличением относительной адсорбируемости $\Gamma_{ст}$ (см. рис. 32, кривые 1 и 3, 2 и 5). Для менее эффективного

адсорбента это отличие меньше. Так, в диапазоне изменения адсорбируемости $\Gamma \approx 10^3 \div 10^4$ л/г значение $\Gamma_{ст}$ превышает Γ_d в 3—4 раза, а при $\Gamma \leq 10^2$ л/г значения Γ_d и $\Gamma_{ст}$ практически совпадают (примером может служить адсорбция азота и аргона на цеолите NaX — см. рис. 20, 21).

Большое отличие между $\Gamma_{ст}$ и Γ_d в области давлений ниже 10^{-5} мм рт. ст. не позволяет при расчете давления в условиях непрерывной адсорбции использовать значения статической адсорбируемости, определяемой по экспериментальной изотерме. Ошибка возрастет с повышением эффективности применяемого адсорбента и понижением его температуры, например, при переохлаждении насоса.

СТАБИЛЬНОСТЬ СКОРОСТНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАСОСА

Скорость откачки адсорбционного насоса не является постоянной и уменьшается по мере увеличения количества откачанного газа, причем это явление усугубляется с возрастанием удельного натекания, особенно при использовании малоэффективных адсорбентов. В работе [68] исследовано изменение скорости откачки адсорбционного насоса по азоту с использованием цеолитов CaA и NaX методом постоянного потока. Авторы нашли, что при натекании в течение промежутка времени до 4 ч давление над адсорбентом возрастает пропорционально \sqrt{t} , причем давление возрастает значительно быстрее при использовании цеолита CaA, чем NaX (рис. 33). Такое изменение давления свидетельствует о том, что квазистационарный режим непрерывной адсорбции еще не установился. Время установления квазистационарного режима составляет 1—3 ч (см. рис. 20), и в течение этого времени должна соблюдаться указанная зависимость давления от \sqrt{t} .

Начальная скорость откачки насоса была практически постоянной до давления $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., затем сильно уменьшалась, особенно при использовании цеолита CaA (рис. 34).

Аналогичные зависимости скорости откачки от продолжительности работы насоса и давления приведены в работе [18]: с увеличением продолжительности постоянного натекания газа скорость откачки насоса умень-

шается, причем с увеличением давления (натекания) это явление усугубляется.

Экспериментальные кинетические кривые непрерывной адсорбции (см., например, рис. 5, 19—21) наиболее наглядно иллюстрируют изменение давления и скорости откачки адсорбционного насоса. Как показано при

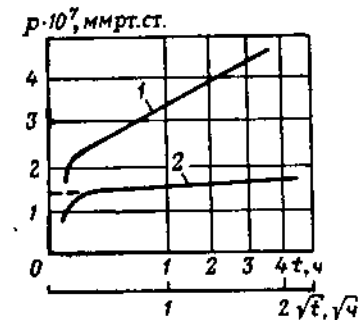


Рис. 33. График изменения во времени давления азота над цеолитом CaA (кривая 1) и NaX (кривая 2) при постоянном натекании [68]

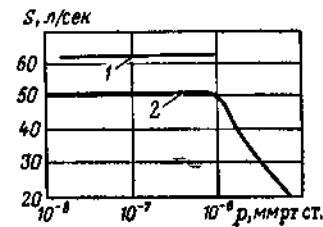


Рис. 34. Зависимость начальной скорости откачки насоса от давления [68] при использовании адсорбента NaX (кривая 1) и CaA (кривая 2)

рассмотрении экспериментальных результатов по кинетике адсорбции в высоком вакууме, скорость откачки адсорбционного насоса определяется почти исключительно эффективностью применяемого адсорбента, от которой зависит характер изменения давления газа над адсорбентом. Начальная скорость откачки лимитируется пропускной способностью насоса $F_{вх}$. При использовании неэффективного адсорбента давление на входе насоса может возрастать столь быстро, что за промежуток времени порядка нескольких минут она может заметно превысить начальное давление $p_{вх} = Q/F_{вх}$. Этим можно объяснить тот факт, что, согласно рис. 24 и 34, начальная скорость откачки насоса при использовании силикагеля и цеолита CaA значительно меньше, чем при использовании активного угля и цеолита NaX.

Сравнение скоростных характеристик насоса при использовании различных адсорбентов лучше всего проводить по уравнению (46), описывающему изменение давления над адсорбентом в квазистационарном режиме

непрерывной адсорбции. С учетом пропускной способности насоса уравнение (46) можно представить в следующем виде:

$$p = p_0 + p_{вх} + p_d + \Delta p, \quad (50)$$

где p_0 — начальное давление перед созданием постоянного натекания, которым в ряде случаев можно пренебречь; $p_{вх}$, p_d и Δp определяют по формулам соответственно (45, 36 и 38).

В качестве одного из критериев для сравнения адсорбентов следует принять величину s_t согласно формуле (48), а для сравнения адсорбционных насосов величину

$$S_t = Ms_t,$$

которая является теоретической начальной скоростью откачки насоса.

Вторым и основным критерием является динамическая адсорбируемость газа Γ_d , характеризующая, согласно уравнению (38), скорость возрастания давления над адсорбентом для квазистационарного режима при $Q = \text{const}$. Стабильность скоростной характеристики насоса (изменение давления) во времени однозначно определяется произведением $M\Gamma_d$, т. е. динамической адсорбируемостью и количеством адсорбента. При отсутствии ограничения объемной скорости подвода газа к адсорбенту величина S_t соответствует расчетной начальной установившейся скорости насоса.

Все адсорбенты, которые можно использовать в высоковакуумных насосах, по эффективности следует условно разделить на три группы.

1. Высокоэффективные адсорбенты, давление над которыми в квазистационарном режиме непрерывной адсорбции практически не меняется в течение длительного времени, т. е. $\Delta p \ll p_d$.

В этом случае установившееся давление над адсорбентом, согласно уравнению (50), в основном определяется суммой $p_{вх} + p_d$. Установившаяся начальная скорость откачки насоса мало отличается от начальной теоретической скорости откачки

$$S_0 = \frac{F_{вх} S_t}{F_{вх} + S_t}.$$

Динамическая адсорбируемость газа в этом случае составляет не менее 10^5 л/г. С такими адсорбентами

насосы могут работать в течение очень длительного времени (от десятков часов до нескольких суток) без заметного снижения скорости откачки. Примером является откачка азота насосом с углем СКТ в условиях полного охлаждения адсорбента (см. рис. 27—29) или переохлаждения насоса (см. рис. 31) при давлении 10^{-7} мм рт. ст. и ниже.

2. Эффективные адсорбенты, давление над которыми в квазистационарном режиме за промежуток времени около 10 ч заметно возрастает, т. е. $\Delta p \geq p_d$.

Динамическая адсорбируемость газа составляет примерно 10^4 л/г. Установившаяся скорость откачки насоса меньше S_0 и заметно уменьшается во времени. Ресурс работы насосов с такими адсорбентами без заметного снижения скорости откачки ограничен. После нескольких часов работы насоса при давлении 10^{-5} мм рт. ст. и выше предельное давление лишь примерно на порядок меньше динамического давления при постоянном натекании. Запас предельного давления определяется статической и динамической изотермами адсорбции. Примером может служить адсорбция газов на угле СКТ (см. рис. 22).

3. Малоэффективные адсорбенты, давление над которыми в квазистационарном режиме непрерывной адсорбции быстро возрастает, и через несколько часов $\Delta p \gg p_d$.

Динамическая адсорбируемость равна 10^3 л/г и менее. Скорость откачки, близкая к S_0 , обеспечивается в течение нескольких минут или десятков минут. Такие адсорбенты можно использовать в насосах, обслуживающих установки с очень небольшими и кратковременными газовыми нагрузками. Примером может служить адсорбция азота и, особенно, аргона на цеолитах NaX (см. рис. 20—22), а также водорода на обычных адсорбентах при 78°K.

Как показано ранее, величина s_t мало меняется в достаточно широком диапазоне изменения удельного натекания q , динамической адсорбируемости и условий охлаждения (см. рис. 22, 27, 29, 31). В связи с этим основным критерием для выбора эффективного адсорбента является динамическая адсорбируемость газа Γ_d . Экспериментальные данные (см. рис. 22, 27, 29 и 31) показывают, что с увеличением натекания (давления) Γ_d заметно уменьшается, особенно в области давлений

выше 10^{-6} мм рт. ст. Поэтому один и тот же адсорбент в зависимости от области давлений может быть отнесен как к первой, так и ко второй группе.

СКОРОСТЬ ОТКАЧКИ УГЛЕКИСЛОТЫ

Согласно литературным данным [27], при 78°K расчетная упругость пара углекислоты $p_s = 1,05 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст., что соответствует $2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. по показаниям манометра, находящегося при комнатной температуре. В связи с этим можно ожидать существенного отличия скорости откачки углекислоты адсорбционным насосом при давлениях выше и ниже p_s .

В работе [4] откачка углекислоты высоковакуумным адсорбционным насосом в области давлений 10^{-9} — 10^{-6} мм рт. ст. была исследована методом кинетических кривых при постоянном натекании. Кинетические кривые в диапазоне давлений от 10^{-9} до 10^{-6} мм рт. ст. были записаны на ленте электронного потенциометра (рис. 35). Сразу после создания натекания начальная скорость откачки составляла 1700—1800 л/с при давлении ниже $3 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., затем с уменьшением давления снижается до 220—260 л/с и далее практически не меняется (рис. 36). Скорость возрастания давления в большей степени зависит от натекания, что объясняется насыщением открытой поверхности азотного бачка

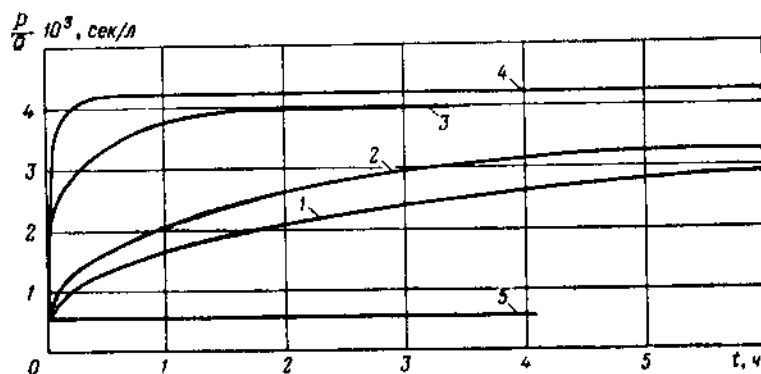


Рис. 35. Кинетические кривые откачки углекислоты адсорбционным насосом (Q в л·мм рт. ст./с; p — начальное давление в мм рт. ст.):
1 — $Q = 2,87 \cdot 10^{-6}$ л·мм рт. ст./с, $p \approx 10^{-9}$ мм рт. ст.; 2 — $Q = 1,08 \cdot 10^{-6}$, $p \approx 10^{-8}$;
3 — $Q = 7,65 \cdot 10^{-6}$, $p \approx 10^{-7}$; 4 — $Q = 1,1 \cdot 10^{-4}$, $p \approx 10^{-6}$ мм рт. ст.; 5 — $Q = 3,55 \cdot 10^{-3}$, $p \approx 10^{-6}$ мм рт. ст.

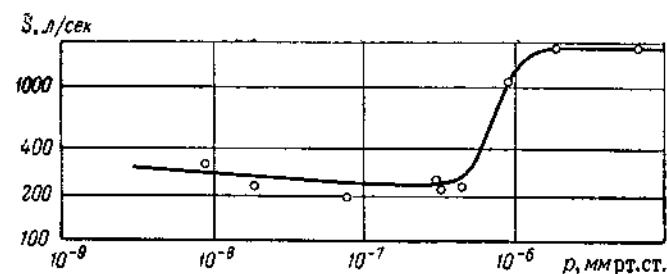


Рис. 36. Зависимость установившейся скорости откачки углекислоты от давления на входе насоса

насоса при конденсации углекислоты при давлениях ниже упругости пара.

Установившаяся скорость откачки 220—260 л/с заметно меньше входной проводимости насоса, равной 320 л/с. После прекращения натекания давление углекислоты очень медленно снижается до 10^{-9} — 10^{-10} мм рт. ст. вследствие чрезвычайно медленной диффузии CO_2 в зернах активного угля.

В области давлений $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. и выше углекислота конденсируется со скоростью 1800 л/с на открытой поверхности азотного бачка (площадью около 190 см^2).

Удельная скорость откачки на единицу открытой поверхности азотного бачка равна теоретической скорости откачки, которая определяется объемом газа, падающим на единицу поверхности.

После завершения серии экспериментов, результаты которых представлены на рис. 35 (поглощено 180 см^3 углекислоты), давление уменьшается до $2,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., а затем остается постоянным. Вследствие очень медленной диффузии углекислоты в адсорбенте при 78°K давление в установке в течение 2 суток не уменьшилось ниже $2,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. По-видимому, вся откачанная углекислота была поглощена наружной поверхностью зерен адсорбента. Изостерическая теплота адсорбции углекислоты, измеренная при давлении $2,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. по увеличению давления при повышении температуры азотного бачка на $2,8^{\circ}\text{K}$, была равна 6100 кал/моль, что практически совпадает с теплотой сублимации углекислоты 6031 кал/моль.

Таким образом, адсорбционный насос обладает относительно невысокой установившейся скоростью откачки углекислоты при давлениях ниже упругости пара (из-за крайне замедленной диффузии газа в адсорбенте) и теоретически максимальной скоростью откачки (конденсации) при давлениях выше упругости пара. Аналогичное явление очень медленного установления равновесия отмечено [50] при изучении адсорбции водорода на угле БАУ при 4,2°K.

Адсорбционный насос, охлаждаемый жидким азотом, является эффективным средством откачки всех газов, кроме гелия, неона и водорода. Из трех низки кипящих газов наибольшие трудности вызывает откачка водорода (основной компонент газовой выделения), так как в практике почти не встречаются случаи откачки больших количеств неона и гелия.

При температуре жидкого азота адсорбция водорода сравнительно невелика (рис. 37, кривая 7). Изотерма адсорбции в области давлений 10^{-3} — 10^{-2} мм рт. ст. почти линейна, и статическая адсорбируемость водорода на угле БАУ составляет около 6—8 л/г.

Кинетические кривые адсорбции водорода углем СКТ [15] характеризуются быстрым ростом давления (рис. 38), в результате чего через 30—60 мин скорость откачки насоса с 1,6 кг адсорбента становится менее 1 л/с. Динамическая адсорбируемость водорода, оцениваемая по линейным участкам кинетических кривых, составляет около 3 л/г и мало отличается от статической адсорбируемости, равной 5 л/г в диапазоне давлений 10^{-4} — 10^{-2} мм рт. ст. Столь слабая адсорбируемость водорода при 78°K практически исключает эффективное использование адсорбционного насоса в динамических вакуумных системах.

Адсорбция гелия и неона при 78°K незначительна, и ею практически можно пренебречь. Это наглядно иллюстрируется следующим опытом. Объем установки с адсорбционным насосом (см. рис. 6) перед охлаждением заполняли гелием до давления 10^{-6} мм рт. ст., причем чистоту газа контролировали масс-спектрометром. После полного охлаждения насоса давление гелия уменьшилось всего на 10—15%. Этот эксперимент подтверждает практическое отсутствие адсорбции гелия активным углем СКТ при 78°K. Некоторое снижение давления гелия после охлаждения частично объясняется также термомолекулярным эффектом, т. е. увеличением концентрации молекул гелия в объеме охлажденной части уста-

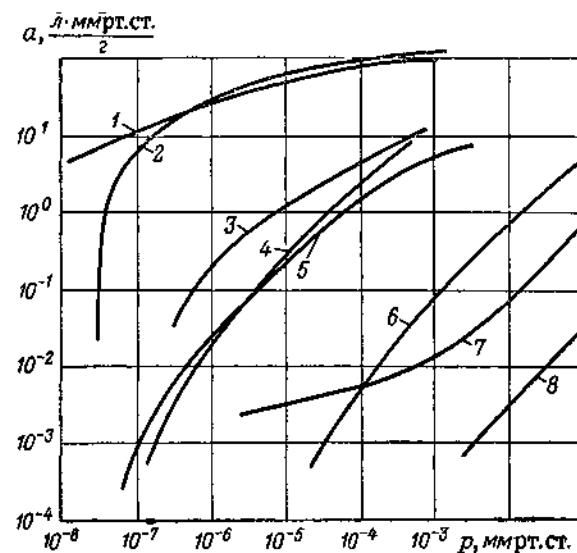


Рис. 37. Изотермы адсорбции низкокипящих газов при 20,4°K:

1 — H_2 на СаА [76]; 2 — H_2 на БАУ [50]; 3 — H_2 на СаА, NaА, KNaТ [51]; 4 — Ne на БАУ [51]; 5 — H_2 на КСМ [52]; 6 — Ne на БАУ [51]; 7 — H_2 и D_2 на БАУ при 80°K [51]; 8 — Ne на КСМ [52]

новки. В связи с этим незначительное ($10^{-5}\%$) количество гелия и неона в атмосферном воздухе ограничивает возможности адсорбционных насосов предельного разрежения [75], так как достигаемое предельное давление определяется парциальным давлением гелия и неона в атмосфере.

При охлаждении адсорбентов жидким водородом адсорбируемость гелия и неона является достаточной

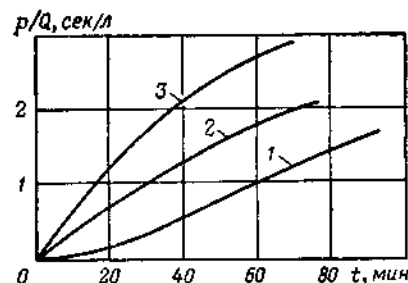


Рис. 38. Кинетические кривые адсорбции водорода [15] углем СКТ (1,6 кг):

1 — $Q = 10 \cdot 10^{-4}$ л·мм рт.ст./с; 2 — $Q = 4,4 \cdot 10^{-4}$ л·мм рт.ст./с; 3 — $Q = 6,1 \cdot 10^{-4}$ л·мм рт.ст./с.

(см. рис. 37), чтобы давление их при откачке воздуха не ограничивало предельное давление адсорбционного насоса.

Радикально повысить адсорбируемость водорода можно двумя путями: снизить температуру адсорбента (охлаждать его жидким водородом) или при 78°K использовать специальные адсорбенты [2, 3, 10, 15], представляющие собой дисперсные металлы (платина, палладий), осаждаемые на адсорбенте, который выполняет в этом случае роль носителя.

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При 20,4°K водород адсорбируется достаточно хорошо (см. рис. 37). Активные угли и цеолиты являются более эффективными адсорбентами, чем силикагели. В одинаковых условиях [50, 51] при использовании активного угля БАУ достигнуты более низкие разрежения, чем при испытаниях серий цеолитов (рис. 37, кривые 2, 3); в то же время результаты других исследований [76] цеолита СаА значительно отличаются в лучшую сторону (кривая 1). Столь сильное расхождение результатов экспериментов на цеолитах (адсорбентах со строго регулярной пористой структурой) можно объяснить различными условиями подготовки адсорбентов и их недостаточно полным охлаждением, особенно при очень низких температурах.

Сведения о скоростных характеристиках адсорбционных насосов по водороду немногочисленны. Отсутствие количественных данных по кинетике адсорбции низкокипящих газов при температуре 20°K и ниже не позволяет сделать обоснованный выбор наиболее эффективного адсорбента, обеспечивающего высокую и стабильную во времени скоростную характеристику насоса. Поэтому ограничимся кратким обзором литературных данных.

В работе [39] указано, что скорость откачки насоса, охлаждаемого жидким водородом, резко возрастала с увеличением давления. Авторы работы [69] отмечают, что насос, охлаждаемый жидким гелием и имеющий криосорбционную панель с цеолитом NaX, обладает стабильной во времени скоростью откачки азота, а скорость откачки водорода и, особенно, гелия уменьшается с

увеличением давления. Это явление авторы объясняют нелинейностью изотерм адсорбции.

В работе [76] приведены скоростные характеристики криосорбционной панели с цеолитом СаА по водороду при 20,4°K. После создания постоянного натекания давление водорода (диапазон 10^{-8} мм рт. ст.) над криопанелью вначале быстро возрастает, затем стабилизируется и остается практически постоянным, если количество адсорбированного водорода невелико. Установившаяся скорость откачки водорода составляла всего

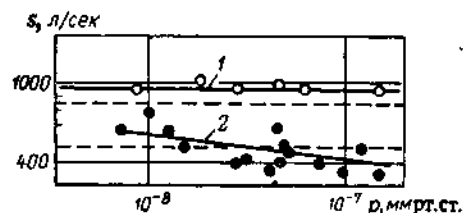


Рис. 39. Скоростная характеристика по водороду (кривая 1) и гелию (кривая 2) криогенного насоса с криопанелью из СаА при охлаждении жидким гелием

лишь 0,16 от теоретической скорости, определяемой условиями подвода газа к поверхности. При увеличении количества преадсорбированного водорода скорость откачки уменьшалась быстрее, причем это явление резко усугублялось преадсорбцией азота. Для последнего случая в установившемся режиме при постоянном натекании водорода давление в диапазоне 10^{-7} мм рт. ст. возрастает во времени линейно и значительно интенсивнее, чем после преадсорбции водорода. Авторы работы [76] предполагают, что скорость откачки водорода криопанелями с цеолитом СаА можно увеличить с 0,16 до 0,73—0,96 от величины, ограниченной объемной скоростью подвода газа к криопанели, так как температура криопанели примерно на 4°K превышала температуру хладагента.

При охлаждении адсорбента (цеолит СаА) жидким гелием [60] скоростная характеристика насоса по водороду (рис. 39) в области давлений 10^{-7} — 10^{-10} мм рт. ст. очень стабильна во времени и практически совпадает с пропускной способностью системы жалюзийных экранов шевронного типа (штриховые линии). Скорость откачки водорода несколько уменьшилась после того, как количество откачанного газа составило 20—25% максимальной величины адсорбции. Скорость откачки гелия в об-

ласти давлений ниже 10^{-8} мм рт. ст. ограничена пропускной способностью системы экранов и несколько снижается с увеличением давления, особенно при повышении температуры криопанели.

В работе [77] отмечено, что при охлаждении криопанелей с цеолитом СаА жидким гелием достигаются очень высокие удельные скорости откачки [21 — 29 л/(с·см²)], что составляет 0,7—0,9 от теоретической скорости.

Рассмотренные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при охлаждении криопанелей с адсорбентом жидким водородом обеспечивается очень высокая удельная скорость откачки водорода (до 0,7—0,9 от теоретической), ограниченная в основном объемной скоростью подвода газа к криопанели. Количество водорода, откачанного без заметного ухудшения скоростной характеристики, можно считать равным 0,15—0,30 от максимальной адсорбции.

Скорость откачки гелия уменьшается с повышением давления; адсорбционный насос, охлаждаемый жидким водородом, не рекомендуется использовать для откачки больших количеств гелия. Однако адсорбционная способность криопанелей по гелию достаточно велика, поэтому разрежению в вакуумной системе при наличии воздушной течи не ограничивается накоплением атмосферного гелия. При охлаждении криопанелей жидким гелием обеспечивается очень высокая и устойчивая скорость откачки не только водорода, но и гелия. При изготовлении криопанелей по технологическим соображениям используют цеолиты.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ АДсорбЕНТЫ ВОДОРОДА

Резкое увеличение поглощения водорода при 78°K достигается использованием хемосорбционной способности ряда металлов. Исходя из специфики работы адсорбционного насоса, целесообразно на адсорбент нанести дисперсные металлы. В работе [10] показано, что при 78°K на платине, нанесенной на силикагель, водород образует монослой при давлении 10^{-5} мм рт. ст. При этом каждый поверхностный атом платины адсорбирует один атом водорода. Специальные методы осаждения платины на силикагель позволяют получить докристаллические «слои» платины, в которых все атомы

платины при 78°K доступны для хемосорбции водорода.

В работах [2, 3] приведены данные по адсорбции водорода палладированными силикагелями (рис. 40). Для некоторых марок палладированных силикагелей, содержащих от 2 до 5% палладия, адсорбция водорода дости-

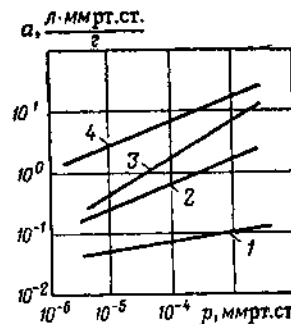


Рис. 40. Изотермы адсорбции водорода на палладированных силикагелях при 78°K [2, 3] и различным содержании Pd; 1 — 0,8% Pd; 2 — 4,5% Pd; 3 — 5% Pd; 4 — 3,8% Pd

гает 10 л·мм рт.ст./г в диапазоне давлений 10^{-5} — 10^{-4} мм рт.ст. Преадабсорбция водорода не снижает адсорбционную способность силикагелей по другим газам.

Начальные скорости откачки насосом водорода [15] при использовании платинированных силикагелей несколько выше, чем для палладированных, хотя адсорбционная емкость последних заметно больше. Это объясняется лучшими кинетическими характеристиками адсорбентов с чрезвычайно мелко дисперсными «слоями» платины.

Скоростная характеристика по водороду насоса с палладированным силикагелем в большой степени зависит [15] от натекания: до некоторой критической величины натекания скорость откачки хотя и уменьшается, но достаточно стабильна во времени, а после достижения критического значения скорость резко падает (рис. 41).

Изотерма адсорбции водорода на платине (адсорбент — активный уголь СКТ) очень сильно зависит от давления (рис. 42) и при коэффициенте заполнения поверхности $\theta = 0,1 \div 0,7$ удовлетворительно описывается уравнением Темкина (7) $\theta = k \lg(A_0 p)$ при $k = 0,26$ и $A_0 = 3,55 \cdot 10^9$ л/мм рт.ст. Кинетические кривые адсорбции водорода платинированным углем (рис. 43) характеризуются постепенным ростом относительного давления с увеличением количества преадабсорбированного водорода θ_0

Рис. 41. График изменения во времени скорости откачки адсорбционного насоса с палладированным силикагелем при постоянном натекании Q водорода:

1 — $Q = 1,75 \cdot 10^{-4}$ л·мм рт.ст./с;
2 — $Q = 0,35 \cdot 10^{-4}$ л·мм рт.ст./с;
3 — $Q = 6,9 \cdot 10^{-4}$ л·мм рт.ст./с;
4 — $Q = 2,3 \cdot 10^{-3}$ л·мм рт.ст./с

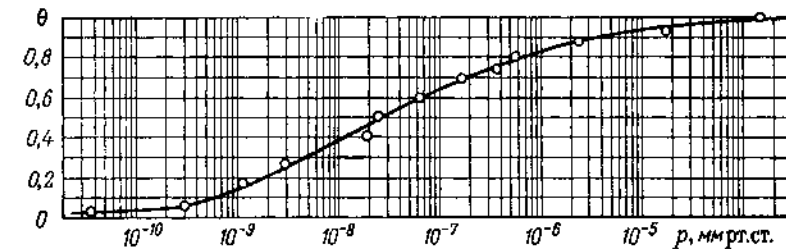
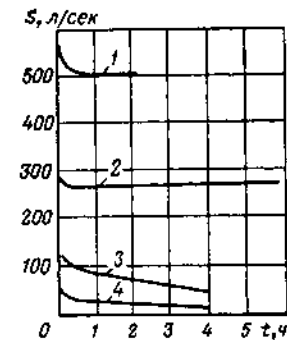


Рис. 42. Изотерма адсорбции водорода платинированным углем при 78°K

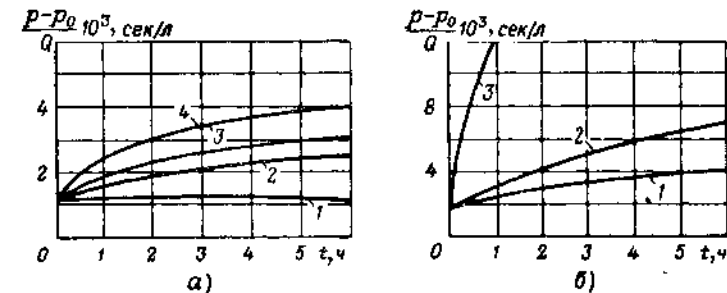


Рис. 43. Кинетические кривые адсорбции водорода платинированным углем:

а — при натекании $Q = 3,7 \cdot 10^{-6}$ л·мм рт.ст./с и различным количестве θ предварительно адсорбированного водорода (1 — $\theta_0 = 0$; 2 — $\theta_0 = 0,125$; 3 — $\theta_0 = 0,245$; 4 — $\theta_0 = 0,340$); б — при различных Q и близких значениях θ_0 (1 — $\theta_0 = 0,340$ и $Q = 3,9 \cdot 10^{-4}$ л·мм рт.ст./с; 2 — $\theta_0 = 0,385$ и $Q = 2,2 \cdot 10^{-4}$ л·мм рт.ст./с; 3 — $\theta_0 = 0,460$ и $Q = 3,4 \cdot 10^{-4}$ л·мм рт.ст./с)

и достаточно быстрым увеличением давления с возрастанием натекания, особенно, когда величина адсорбции приближается к предельному значению a_s . При относительно малых натеканиях, когда сохраняется высокая доля сво-

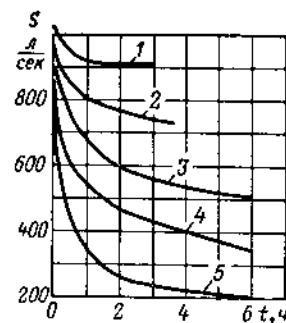
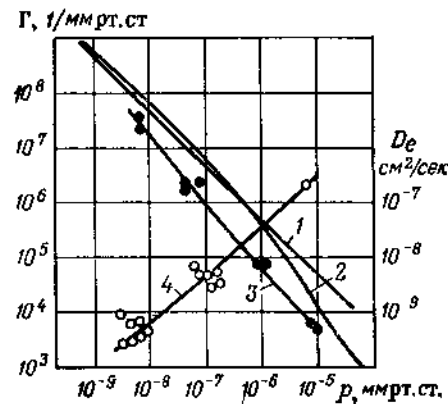


Рис. 44. График изменения во времени скорости откачки водорода адсорбционным насосом с платинированным углем при постоянном натекании ($a_s = 19$ л·мм рт. ст.) в диапазоне давления $p \approx 10^{-9}$ (кривые 1—3) и $p \approx 10^{-8}$ (кривые 4, 5):

1 — $\theta_0 = 0$, $Q = 4,9 \cdot 10^{-5}$ л·мм рт. ст./с;
2 — $\theta_0 = 0,0023$, $Q = 7,6 \cdot 10^{-6}$ л·мм рт. ст./с;
3 — $\theta_0 = 0,067$, $Q = 5,3 \cdot 10^{-6}$ л·мм рт. ст./с;
4 — $\theta_0 = 0,01$, $Q = 3,8 \cdot 10^{-5}$ л·мм рт. ст./с;
5 — $\theta_0 = 0,164$, $Q = 3,2 \cdot 10^{-5}$ л·мм рт. ст./с

Рис. 45. Зависимость статической расчетной (по уравнению Темкина (кривая 1), статической экспериментальной (кривая 2), динамической (кривая 3) адсорбируемости Γ водорода платинированным углем, а также коэффициента диффузии D_0 (кривая 4) от давления



бодной поверхности платины ($\theta < 0,1$), скорость откачки насоса лимитируется в основном объемной скоростью подвода газа к адсорбенту и очень стабильна во времени (рис. 44, кривая 1). Сильная зависимость скорости откачки от преадсорбции водорода θ_0 и натекания объясняется [15] очень резким уменьшением адсорбируемости водорода на платине (рис. 45). Для случая хемосорбции относительная адсорбируемость газа $\Gamma = \frac{\partial \theta}{\partial p}$ не зависит от предельной величины адсорбции a_s и определяется изотермой адсорбции

$$\theta = \frac{a}{a_s} = f(p).$$

Относительная адсорбируемость однозначно определяет скорость увеличения давления по мере возрастания коэффициента заполнения поверхности адсорбции. В квазистационарном режиме непрерывной адсорбции линейное увеличение давления Δp за время постоянного натекания газа Δt определяется динамической адсорбируемостью

$$\Delta p = \frac{\Delta \theta}{\Gamma_d} = \frac{\Delta a}{a_s \Gamma_d} = \frac{Q \Delta t}{a_s \Gamma_d}.$$

Динамическая адсорбируемость, рассчитанная по тангенсу угла наклона кинетических кривых в конце постоянного натекания, резко снижается с увеличением давления (адсорбции); она в 3—5 раз ниже статической адсорбируемости (рис. 45, кривые 2, 3). Очень высокое значение относительной адсорбируемости в области сверхвысокого вакуума на чистой поверхности платины позволяет при малых натеканиях водорода (давление 10^{-9} мм рт. ст.) поддерживать высокую скорость откачки, в основном ограниченную условиями подвода газа к адсорбенту.

Поглощение водорода при 78°K определяется процессом поверхностной хемосорбции, которая является неактивированной. При этой температуре активированная хемосорбция, связанная с диффузией водорода внутрь зерен платины, отсутствует. При повышении температу-

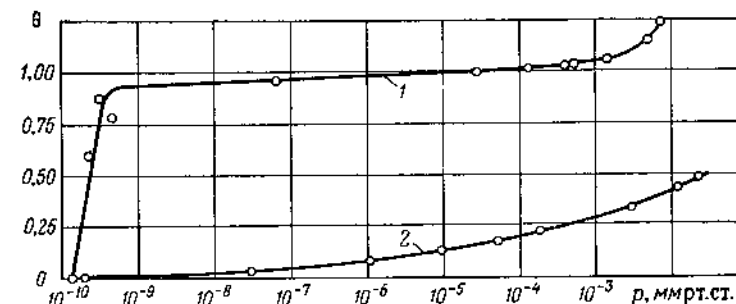


Рис. 46. Изотермы адсорбции водорода платинированным углем при 78°K (кривая 1) и 293°K (кривая 2)

ры до комнатной активированная адсорбция протекает быстро, и общая величина адсорбции возрастает.

Активированная адсорбция водорода на платинированном угле (рис. 46) оказалась ощутимой при комнатной температуре. Изотерма при 78°K получена после окончания процесса адсорбции водорода при комнатной температуре и последующего охлаждения жидким азотом. Равновесное давление водорода на платине при активированной адсорбции (кривая 1) остается чрезвычайно низким до $\theta \approx 1$; затем давление резко возрастает. При давлении 10^{-4} мм рт. ст. и выше становится заметной физическая адсорбция водорода на платинированном угле СКТ. Адсорбируемость водорода 12—15 л/г в этой области давлений лишь немного превосходит значение Γ (около 5 л/г) для чистого угля СКТ.

Температура регенерации специальных адсорбентов составляет 300—350°С, если носителем является силикагель, и 400—450°С, если в качестве носителя используют активный уголь. Для ускорения процесса удаления хемосорбированного кислорода и активирования адсорбента в процессе регенерации на 40—60 мин вводят водород (давление несколько мм рт. ст.). Адсорбционная способность платины восстанавливается [15] после откачки в течение 6—10 ч форвакуумным насосом через азотную ловушку при 300—350°С, причем увеличение температуры лишь ускоряет регенерацию. Для быстрой регенерации платинированного угля после образования монослоя водорода (давление 10^{-5} — 10^{-4} мм рт. ст.) оказывается достаточным отогреть адсорбента до комнатной температуры, при которой водород диффундирует в глубь кристаллов платины вследствие активированной адсорбции. Последующее охлаждение жидким азотом понижает давление водорода до 10^{-9} — 10^{-10} мм рт. ст., но предельная адсорбция уменьшается примерно на 30%.

О. С. Лысогоров и Л. И. Евсеева [43] показали, что при использовании пористого титана, получаемого прессованием порошка, обеспечивается высокая объемная скорость откачки водорода. Этот процесс протекает с высокой скоростью при температурах, близких или несколько превышающих комнатную, причем скорость адсорбции мало зависит от температуры в условиях, когда адсорбция значительно меньше предельной. При малых количествах поглощенного газа активность пористого

титана несколько возрастает по мере насыщения его водородом. Авторы работы [43] рекомендуют применение пористого титана для создания высокопроизводительных адсорбционных насосов для откачки водорода.

При использовании специальных адсорбентов можно достичь высокие скорости откачки водорода насосом, охлаждаемым жидким азотом. Такие насосы имеют устойчивую скорость откачки в области ультравакуума, когда относительная адсорбируемость водорода максимальна, а количество поглощенного газа составляет $(0,1 \div 0,2) a_s$.

Заметного поглощения водорода криогенным насосом (не имеющим адсорбента) можно достичь, конденсируя в насосе азот, аргон или углекислоту при температурах 2—20°K. Количественные характеристики адсорбции и удельные скорости откачки при использовании этого метода указаны в работе [54].

Адсорбционные насосы обладают низким предельным давлением и стабильной скоростью откачки при температуре 20°K и ниже. В технике низких температур разрабатываются способы получения температур 12—20°K с помощью установки типа машины Филипс, применение которых позволяет создать высокопроизводительные криогенные откачные системы [78, 79]. Использование таких машин, обладающих очень высоким ресурсом работы (порядка нескольких тысяч часов), позволит в будущем создавать автономные криогенные откачные системы производительностью в десятки и сотни тысяч л/с.

КОНСТРУКЦИЯ

Откачивающее действие адсорбционных насосов определяется относительной адсорбционной способностью применяемого адсорбента. Рациональная конструкция насоса должна обеспечить наиболее полное использование возможностей адсорбента.

Основные требования к конструкции адсорбционного насоса можно сформулировать следующим образом:

- 1) полное охлаждение адсорбента (вплоть до температуры хладагента);
- 2) минимальное сопротивление элементов насоса подводу откачиваемого газа к адсорбенту;
- 3) небольшой эксплуатационный расход хладагента, обеспечивающий длительную работу насоса без обслуживания (например, в течение суток и более);
- 4) быстрота регенерации и охлаждения адсорбента;
- 5) простота и технологичность конструкции;
- 6) возможность переохлаждения хладагента;
- 7) размещение возможно большего количества адсорбента;
- 8) защита адсорбента от загрязнения легко конденсирующими парами.

Наиболее просты по конструкции адсорбционные насосы предварительного разрежения (рис 47). Цилиндрическая колба, являющаяся корпусом насоса, заполнена адсорбентом (как правило, цеолит). Сетчатый патрон небольшого диаметра предназначен для улучшения подвода газа к адсорбенту в удаленной части насоса. Наличие внешнего сосуда для жидкого азота сильно

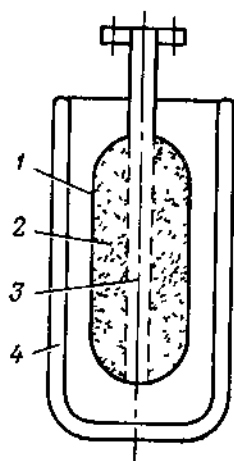


Рис 47 Адсорбционный насос
1 — корпус, 2 — адсорбент, 3 — сетчатый патрон,
4 — сосуд Дьюара для жидкого азота

упрощает конструкцию, но создает некоторые эксплуатационные неудобства, связанные с необходимостью поочередной замены сосуда для хладагента и печи для регенерации, а также с изменением температуры по мере расходования жидкого азота. Большая толщина

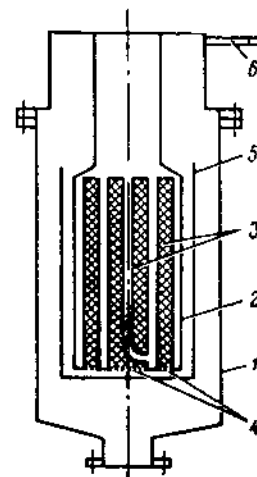


Рис 48 Насос предварительного разрежения с «двусторонним» охлаждением адсорбента [45]
1 — корпус, 2 — азотный бак, 3 — адсорбент, 4 — сетка, 5 — экран, 6 — предохранительный штуцер с резиновой пробкой

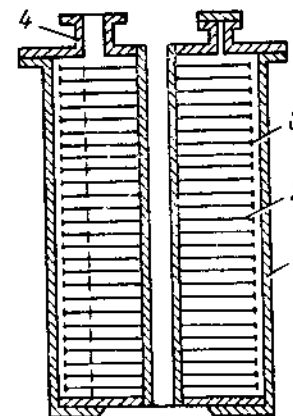


Рис 49 Многолотковый насос [75]
1 — корпус, 2 — лотки, 3 — сетка, 4 — фланец

слоя адсорбента приводит к возникновению заметных градиентов концентрации откачиваемого газа и температуры, что в значительной степени определяет время достижения предельного давления.

В другой конструкции [45] условия охлаждения слоя адсорбента, помещенного в концентрические полости, значительно улучшены, но путь для адсорбирующегося газа остался очень большим (рис. 48). Более удачна конструкция многолоткового насоса [75], в котором адсорбент расположен на кольцевых лотках тонким слоем (рис. 49). Доступность газа к адсорбенту и хорошие условия охлаждения обеспечивают значительное ускорение достижения предельного давления по сравнению с рассмотренными конструкциями.

Для повышения эффективности охлаждения адсорбента в насосах предварительного разрежения применяют [56, 57, 70] ребра, металлические шарики, выполняют конструктивные элементы из материалов с высокой теплопроводностью и т. д.

Насосы предварительного разрежения способны снизить давление в откачиваемом объеме от атмосферного до 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст., но не пригодны для обеспечения низкого динамического давления в области высокого вакуума. Для получения высокой и устойчивой скорости откачки высоковакуумного насоса необходимо обеспечить беспрепятственный подвод откачиваемого газа к адсорбенту, который для этой цели располагают слоем толщиной в несколько зерен. Наименьшим сопротивлением подводу газа обладает насос с адсорбентом, расположенным на внешней поверхности сосуда с хладагентом. Это приводит к нарушению самого важного требования к адсорбционному насосу — полноты охлаждения адсорбента. Лучистое тепло от стенок установки, а в области давлений выше 10^{-5} мм рт. ст. и молекулярная теплопроводность газа приводят к сильному нагреву адсорбента и соответственно — к резкому снижению адсорбционной способности. Конструкция адсорбционного насоса должна обеспечить в первую очередь полное охлаждение адсорбента, так как стабильность скоростной характеристики насоса обеспечивается динамической адсорбируемостью газа.

Эффективного охлаждения адсорбента можно добиться обеспечением хорошего теплового контакта между адсорбентом и охлажденной поверхностью (что характерно для криопанелей) или размещением слоя адсорбента внутри охлаждаемой полости, причем входное отверстие можно закрывать жалюзной ловушкой. Последнее конструктивное решение наиболее характерно для высоковакуумных адсорбционных насосов, охлаждаемых жидким азотом.

Одна из первых конструкций насосов такого типа [38] изображена на рис. 50. Отсутствие радиационной защиты (жалюзная ловушка) на входе приводит к заметному нагреву адсорбента и соответственно к уменьшению адсорбируемости.

Достаточно прост по конструкции вертикальный насос, входной фланец которого обращен вниз. Насос такого типа [4] имеет большой запас жидкого азота, до-

статочный для работы (рис. 51) в течение 1—2 суток. Нагреватель, встроенный в азотный бачок, упрощает и ускоряет температурную регенерацию адсорбента непосредственно в насосе. Тщательная полировка поверхностей и установка отражающих экранов вокруг азотного

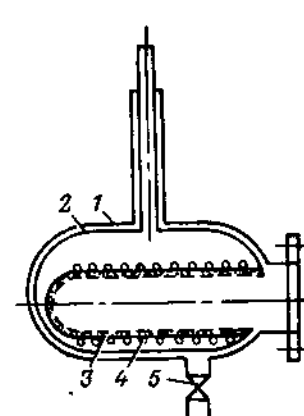


Рис. 50. Высоковакуумный горизонтальный адсорбционный насос [38]:
1 — корпус; 2 — азотный бачок;
3 — слой адсорбента; 4 — нагреватель; 5 — вентиль к насосу предварительного разрежения

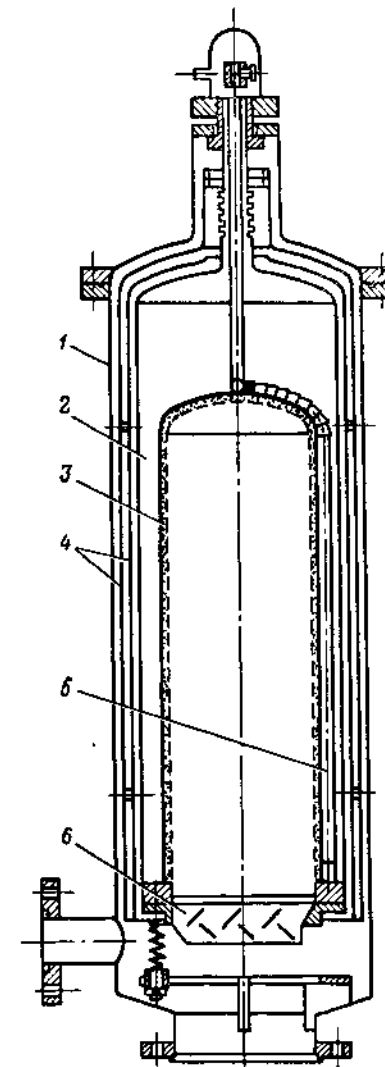


Рис. 51. Вертикальный насос [4]:
1 — корпус; 2 — азотный бачок;
3 — слой адсорбента; 4 — радиационные экраны; 5 — нагреватель; 6 — входная ловушка с упорами

бачка позволили снизить эксплуатационный расход жидкого азота до 0,06 л/ч.

Более простая конструкция насоса разработана и опробована автором (рис. 52). Азотный бачок выполнен из двух тонкостенных (толщина ≤ 1 мм) труб с небольшой разностью диаметров (10—20 мм) и сварен непосредственно с тонкостенным корпусом насоса, который

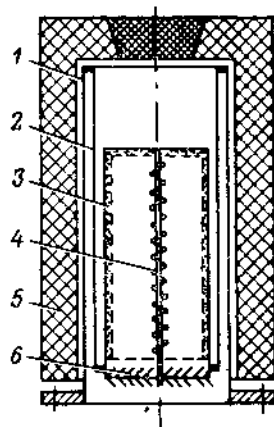


Рис 52 Адсорбционный насос с «холодным» корпусом

1 — корпус, 2 — азотный бачок, 3 — слой адсорбента, 4 — внутренний нагреватель, 5 — теплоизоляция из пенопласта, 6 — входная черненная ловушка

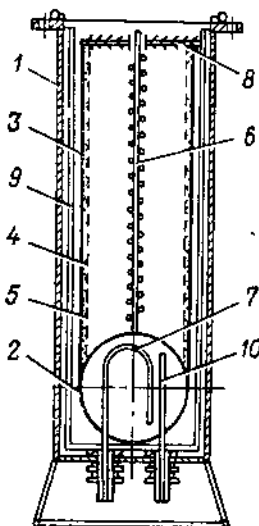


Рис. 53 Вертикальный адсорбционный насос [18]

1 — корпус, 2 — азотный бачок, 3 — патрон охлаждаемый, 4 — слой адсорбента, 5 — сетчатый патрон, 6 — нагреватель, 7 — трубка для заливки и слива жидкого азота, 8 — входная ловушка, 9 — радиационные экраны, 10 — трубка для отвода газообразного азота

является одновременно температурной развязкой. Материалом тонкостенных труб служит сталь X18H10T. Внешняя теплоизоляция из пенопласта позволяет избежать контакта азотного бачка и корпуса насоса с окружающим воздухом. Испарившийся азот проходит через зазор между корпусом и теплоизоляцией и «отдает» часть своего «холода», в результате чего уменьшается эксплуатационный расход хладагента. Заполнение насоса жидким азотом происходит через съемную крышку в

верхней части теплоизоляции. Внутренний нагреватель, расположенный по оси адсорбционного патрона, обеспечивает быстрый и экономичный нагрев адсорбента при регенерации. Входная ловушка выполнена черненой для полного исключения нагрева адсорбента вследствие теплоизлучения.

Насосы такой конструкции опробованы трех размеров: с диаметром условного прохода по адсорбционному патрону 75, 130 и 300 мм. Эксплуатационный расход жидкого азота для насоса с $D_y=130$ мм (при полированной ловушке) составляет 0,16 л/ч.

Все насосы, входной фланец которых обращен вниз, имеют один эксплуатационный недостаток: мелкие и пылевидные частицы адсорбента проваливаются через сетку и попадают в откачиваемый объем, что в ряде случаев недопустимо.

Этого недостатка лишены насосы с обращенным вверх входным фланцем, хотя конструкция их значительно сложнее. В этом случае [63] трудно создать настолько большой запас жидкого азота в бачке, чтобы при изменении его уровня для всей полости с адсорбентом обеспечивался непосредственный контакт с жидким азотом. В противном случае по мере снижения уровня жидкого азота температура адсорбента может заметно повыситься. Насосы такой конструкции требуют более частого пополнения жидким азотом.

В работе [18] описан насос с обращенным вверх фланцем (рис. 53). Слой адсорбента расположен вдоль медного стакана, припаянного к медному резервуару шаровидной формы. Охлаждение обеспечивается благодаря очень высокой теплопроводности меди. Насос заполняется хладагентом по трубкам, выведенным через днище насоса. Жалюзная ловушка и входное отверстие в полость адсорбционного патрона ограничивают начальную скорость откачки насоса.

Условия подвода газа к адсорбенту можно значительно улучшить, расположив его на внешней стороне резервуара для хладагента. Такой насос описан в работе [49]. Полученные изотермы адсорбции сами авторы признали аномальными.

А. Л. Донде [22] создал насос аналогичной конструкции, но расположил вокруг слоя адсорбента жалюзный экран, имеющий ту же температуру, что и резервуар для хладагента (рис. 54).

Развитая поверхность жалюзной тепловой защиты увеличивает входную пропускную способность насоса, а следовательно, и начальную скорость откачки. Для обеспечения эффективного охлаждения необходимо чернить

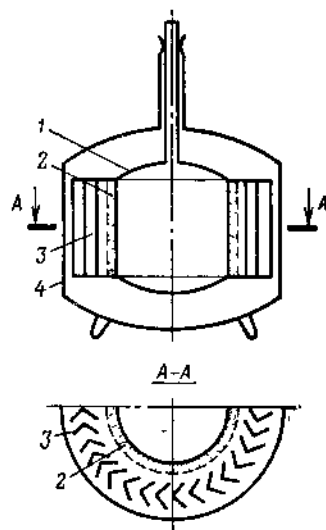


Рис. 54. Насос с внешним размещением адсорбента и жалюзной защитой [22]:

1 — азотный бачок; 2 — слой адсорбента; 3 — жалюзи; 4 — корпус

экран, что при такой конструкции насоса приводит к резкому увеличению эксплуатационного расхода хладагента. В процессе работы адсорбционный насос, особенно насос предварительного разрежения, может поглотить большое количество газа, в результате чего при размораживании давление в объеме насоса может во много раз превысить атмосферное. Это приводит к деформации тонкостенных элементов, нарушению герметичности и т. д.

Для предотвращения такого явления применяют предохранительные устройства, через которые при превышении давления избыточное количество газа выходит в атмосферу. Простейшим видом этого устройства является резиновая пробка, закрывающая отверстие трубки. В работе [56] описано более сложное устройство для прогреваемых вакуумных систем. В случае превышения давления алюминиевая фольга толщиной 0,025 до 0,076 мм прорывалась при накалывании об острие регулировочного винта. С успехом можно применять также пружинные предохранительные клапаны.

Рассмотренные устройства необходимы в основном для систем с адсорбционными насосами предварительного разрежения, предназначенными для откачки установок большого объема от атмосферного давления. Для высоковакуумных насосов, которые обычно откачивают относительно небольшое количество газа, предохранительные устройства могут понадобиться лишь в аварий-

ных ситуациях, например, при случайном попадании атмосферного воздуха в вакуумную систему с адсорбционным насосом.

Емкость резервуара для жидкого азота определяет одно из основных преимуществ адсорбционного насоса — продолжительность работы без наблюдения. Для уменьшения эксплуатационного расхода жидкого хладагента наружную поверхность резервуара и связанных с ним элементов полируют. В ряде конструкций применяют тонкостенные радиационные экраны из алюминиевой фольги, что способствует снижению лучистого теплообмена (см. рис. 6 и 51).

ОХЛАЖДЕНИЕ АДСОРБЕНТА

Как показано ранее, основное назначение жалюзной ловушки — полное предотвращение лучистого нагрева адсорбента, что достигается чернением ловушки. Эта операция приводит к увеличению эксплуатационного расхода жидкого азота в 2—4 раза, что следует принимать во внимание при создании насосов, которые должны поддерживать вакуум в установках с очень малой газовой нагрузкой и большим периодом между циклами обслуживания. Во всех других случаях необходимо для создания высокоэффективных адсорбционных насосов использовать черненные ловушки. Подвергать чернению следует лишь те поверхности ловушки, которые обращены к адсорбенту. Это позволяет часть поверхности жалюзи, обращенной к объему, оставить полированной.

Установка жалюзной ловушки приводит также к значительному уменьшению пропускной способности насоса и соответственно к уменьшению начальной скорости откачки. Поэтому для случая, когда газовая нагрузка невелика и очень кратковременна (до нескольких минут), насос без ловушки может обеспечить более низкое динамическое разрежение, чем с ловушкой. В подавляющем большинстве случаев, особенно при длительных газовых нагрузках, следует использовать черненные входные ловушки, что гарантирует наибольшую стабильность скоростной характеристики насоса во времени.

Эффективное охлаждение адсорбента сводит до минимума время подготовки насоса. Весьма заманчивым является обеспечение эффективного охлаждения созданием хороших условий теплопередачи между адсорбентом

том и металлической поверхностью. Слой адсорбента обычно охлаждается в основном за счет излучения, если молекулярной теплопроводностью остаточного газа можно пренебречь. Сами пористые адсорбенты — плохие проводники тепла. Эффективного охлаждения адсорбента стараются достичь в криопанелях, обеспечивая хороший тепловой контакт между адсорбентом и поверхностью с помощью специальных связующих [60, 73, 76]: различные цементы, компаунды, органические вещества и т. д. В них часто добавляют металлические опилки или шарики. Конструктивно криопанель чаще всего представляет собой медный диск, на одной или обеих сторонах которого расположен слой адсорбента.

Если применение теплопередающих связующих веществ позволяет поддерживать температуру адсорбента близкой к температуре хладагента без использования радиационной защиты, то в этом случае целесообразна конструкция насоса с адсорбентом, расположенным на наружной поверхности сосуда с хладагентом. Однако эксплуатационный расход хладагента при этом может значительно увеличиться.

В работе [62] описано применение в качестве адсорбента пористого серебра, нанесенного слоем 1,25 мм. Слой сплава серебра с кальцием был нанесен на поверхность, а затем окисленный кальций удаляли уксусной кислотой. Расчетное время охлаждения слоя такого адсорбента [62] 0,1 с. При таком эффективном охлаждении температура пористого адсорбента практически не отличается от температуры металлического корпуса даже при отсутствии экранов, защищающих адсорбент от излучения теплых частей установки.

Жалюзная ловушка шевронного типа была применена [76] для экранирования криосорбционного насоса, охлаждаемого водородом. Поверхности ловушки покрывали графитом для увеличения эффективности защиты и охлаждали жидким азотом. В дальнейшем было обнаружено, что температура ловушки примерно на 100°K превышала температуру жидкого азота, а температура криопанели составляла около 24°K вместо 20,4°K. Недостаточная эффективность охлаждения криопанелей хорошо объясняет относительно невысокую скорость откачки насоса.

Для обеспечения глубокого охлаждения адсорбента необходимо, чтобы температура радиационных экранов

была равна температуре хладагента. Если крионасос охлаждается жидким водородом или гелием, то его надо дополнительно защищать экранами, охлаждаемыми жидким азотом. Это приводит к уменьшению начальной скорости откачки насоса, ограниченной пропускной способностью системы жалюзи. Эффективность защитных радиационных экранов [60] позволяет получить высокие начальные скорости откачки насоса, близкие к пропускной способности экранов. С увеличением количества поглощенного газа скорость откачки заметно уменьшалась.

Охлажденные защитные экраны или входные ловушки предохраняют адсорбент от загрязнения легко конденсируемыми веществами (пары воды, углекислота, углеводороды и т. п.). Отсутствие экранов приводит к заметному уменьшению адсорбируемости газов вследствие закупорки пор этими веществами. Однако такое защитное действие экранов не является абсолютно эффективным, если давление насыщенного пара конденсируемого вещества при температуре защитного экрана по абсолютной величине достаточно велико (10^{-5} — 10^{-8} мм рт. ст.). В этом случае адсорбент, расположенный за защитным экраном, будет загрязняться легко конденсируемым веществом с интенсивностью, определяемой упругостью пара вещества при температуре экрана. Этим явлением объясняется резкое снижение адсорбционной способности активного угля СКТ после откачки относительно небольшого количества углекислоты при 78°K ($p_s = 2,5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст.), описанной в гл. V.

Большое значение имеет время, необходимое для полного охлаждения адсорбента. В высоком вакууме процесс охлаждения зерен адсорбента обусловлен в основном лучистым теплообменом, интенсивность которого уменьшается при снижении температуры. Так, при использовании угля СКТ (см. рис. 25) после его доохлаждения восстановление давления до первоначальной величины заканчивается за 8—10 ч. Давление в этом случае является косвенным термометром, согласно которому температура адсорбента оказалась на 10—15°K выше температуры хладагента.

В работах [6, 7] непосредственно измерена температура в слое адсорбента при охлаждении его жидким гелием. В высоком вакууме температура угля БАУ и плас- ладированного силикагеля достигала температуры ге-

ливой ванны соответственно через 30—40 и 10 ч. При давлениях 10^{-3} мм рт. ст. и выше, когда значительную роль в теплообмене начинает играть молекулярная теплопроводность газа, адсорбент охлаждается за 30—60 мин. Это явление используют для быстрого доохлаждения адсорбента. Следовательно, для полного охлаждения адсорбционного высоковакуумного насоса требуется 10—20 ч. Поэтому лучше охлаждать насос за сутки до начала работы, чтобы адсорбент успел полностью охладиться. Это очень важно при определении статических или динамических характеристик адсорбента, так как снижение температуры вызывает уменьшение давления. По данным работы [67], этот процесс приводил к появлению ложного максимума при измерении скорости откачки недоохлажденного насоса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕГЕРМЕТИЧНОСТИ

Современные высоковакуумные системы характеризуются очень высокой герметичностью, без которой невозможно получать предельно низкие разрежения. Некоторая сложность в технике течеискания возникает при использовании масс-спектрометрических течеискателей в установках, оборудованных только адсорбционными насосами. Подключение течеискателя (с рабочим давлением $p=10^{-5}$ мм рт. ст.) может значительно повысить как динамическое, так и предельное давление работающего адсорбционного насоса. Проверку герметичности таких установок лучше производить перед охлаждением насоса, когда установка откачивается насосом предварительного разрежения.

Если в установке имеется вспомогательная высоковакуумная система (например, для удаления неона, гелия или водорода) на базе молекулярного или диффузионного насосов, то применение масс-спектрометрических течеискателей не вызывает затруднений.

Наиболее распространенным методом течеискания в системе с адсорбционными насосами является манометрический. Этот метод основан на изменении показания манометра при попадании пробного газа (или жидкости) в вакуумную систему через неплотность. В качестве пробного газа используют гелий или неон, которые практически не поглощаются адсорбентом. Вспомогательная высоковакуумная система должна быть отклю-

чена на период обнаружения течи. Этот способ обеспечивает надежное обнаружение течи, если давление определяется натеканием из атмосферы. Для повышения чувствительности метода в процессе течеискания следует периодически откачивать вспомогательной высоковакуумной системой гелий и неон, которые накапливаются в установке вследствие натекания воздуха или попадания пробного газа.

Использование масс-спектрометра позволяет резко увеличить чувствительность манометрического метода течеискания благодаря возможности надежной индикации очень малого парциального давления пробного газа даже при относительно высоком уровне общего давления. Чувствительность метода в этом случае близка к чувствительности масс-спектрометрического течеискателя типа ПТИ-6.

Чрезвычайная избирательность адсорбционного насоса по гелию послужила основой для создания [46, 71, 72] адсорбционного течеискателя. В этом случае чувствительный манометр (с обратной связью для компенсации выходного сигнала) отделен от проверяемого объекта адсорбционным насосом упрощенной конструкции (например, охлаждаемая ловушка, заполненная адсорбентом). Благодаря наличию слоя адсорбента давление легко адсорбирующихся или конденсирующихся компонентов в манометре значительно ниже, чем в объеме. Пробный газ (гелий), попав через неплотность в проверяемый объем, легко проникает через слой охлажденного адсорбента и вызывает изменения показаний манометра. Чувствительность такого способа достигает 10^{-8} л·мм рт. ст./с.

Практическое отсутствие адсорбции гелия при температуре жидкого азота позволяет использовать адсорбционные насосы для повышения чувствительности масс-спектрометрического течеискателя типа ПТИ-6 при методе накопления. Для этого проверяемый объект отсоединяют от вакуумной системы течеискателя и насоса предварительного разрежения. Давление пробного газа (при наличии течи) возрастает, что позволяет после подключения объема к течеискателю регистрировать течи на 1—2 порядка меньше предела чувствительности течеискателя. Чтобы избежать повышения фонового давления в объекте за время накопления и соответственно появления ложного сигнала течи, к проверяемому объек-

ту подключают адсорбционный насос, который поддерживает в процессе накопления в объеме общее давление на уровне 10^{-5} — 10^{-6} мм рт. ст.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОТКАЧКА

Адсорбционные насосы применяют для безмасляной предварительной откачки объемов от начального давления, равного атмосферному, а также для получения и поддержания высокого вакуума. Для предварительной откачки применяют один или несколько адсорбционных насосов, подсоединяемых к установке через краны. Такие насосы работают одновременно или поочередно в зависимости от конкретных условий. Один из насосов, называемый «черновым», начинает работать от атмосферного давления. Откачка «чистовым» насосом (вторая ступень) может быть эффективной лишь в случае, если предельное давление «чернового» насоса лимитируется адсорбируемыми компонентами, а не гелием и неоном.

Одно- или двухступенчатая откачка адсорбционными насосами объема от атмосферного давления обеспечивает достижение предельного давления, определяемого суммой парциальных давлений гелия и неона в откачиваемой смеси газов. В воздухе парциальное давление гелия и неона составляет $1,7 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Практическое предельное давление, достигаемое при одно- или двухступенчатой откачке воздуха, достаточно близко к этой величине. При отсутствии этих неадсорбирующихся компонентов расчетное предельное давление насоса при откачке небольших объемов, заполненных, например, азотом, определяемое по изотерме адсорбции, составляло бы 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст. при одноступенчатой и $\sim 10^{-9}$ мм рт. ст. при двухступенчатой откачке от атмосферного давления.

Один из методов получения низкого предельного давления заключается в вытеснении воздуха или «промывке» объема перед откачкой легко адсорбируемым газом очень высокой чистоты, например, азотом, углекислотой и т. д. Предельное давление в этом случае определяется долей неадсорбирующихся примесей (гелия и неона), а также газовой выделением водорода и давлением чистого газа (в соответствии с изотермой адсорбции). Время достижения предельного давления определяется

продолжительностью процессов установления адсорбционного равновесия и охлаждения адсорбента.

Рациональное размещение адсорбента предусматривает хорошую доступность зерен адсорбента молекулам откачиваемого газа. При откачке от атмосферного давления охлаждаемый адсорбент заметно нагревается за счет выделения теплоты адсорбции и молекулярной теплопроводности газа; в этих случаях время достижения предельного давления в основном определяется временем, необходимым для установления температуры адсорбента. Использование предварительно охлажденных насосов позволяет [65] уменьшить время откачки большого объема (100 л) адсорбционными насосами до 10—15 мин, причем скорость откачки насосов оценивается в 180 л/с.

Значительное снижение предельного давления при предварительной откачке достигается предварительным уменьшением давления в откачиваемом объеме от атмосферного до нескольких или десятков мм рт. ст. с помощью водоструйных или газоежекторных насосов. В такой же пропорции уменьшается абсолютное давление неадсорбирующихся газов в объеме и количество откачиваемого газа на единицу массы адсорбента в насосе. Для этой цели с успехом можно применять механические насосы с масляным уплотнением. Предварительная откачка осуществляется до давлений, соответствующих нижней границе вязкостного течения газа, что полностью исключает миграцию паров масла в откачиваемый объем.

Оригинальный метод повышения эффективности двухступенчатой откачки от атмосферного давления только адсорбционными насосами предложен С. Стерном и Ф. Дипаоло [75] и назван ими «эффектом криозахвата».

Первая ступень откачки снижает давление в откачиваемом объеме и в адсорбционном насосе второй ступени не до предельного давления (например, 10^{-2} мм рт. ст.), а до давления около 1 мм рт. ст., соответствующего нижней границе вязкостного режима течения для конкретной установки. В процессе работы первой ступени откачиваемый воздух поступает к насосу с сохранением газового состава. В насосе поглощается адсорбирующаяся часть воздуха и накапливаются неадсорбирующиеся компоненты, парциальное давление

которых заметно возрастает в насосе и уменьшается в откачиваемом объеме. Процесс выравнивания давлений затрудняется из-за наличия направленного ламинарного течения газа и замедленной диффузии при относительно высоких давлениях. По мере снижения давления коэффициент диффузии возрастает, и при молекулярно-вязкостном и, особенно, молекулярном режимах течения (давление 10^{-2} мм рт. ст. и ниже) концентрация неадсорбирующихся компонентов в установке и в насосе выравнивается очень быстро. Поэтому предварительная откачка объема первой ступенью до относительно высоких давлений позволила получить с помощью второй ступени более низкое давление [75]:

Конечное давление первой ступени откачки в мм. рт. ст.	0,96	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Давление через 100 мин после начала работы второй ступени в мм рт. ст.	$3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$

Приведенные значения достигнутого давления не соответствуют действительному равновесию, и расчетное предельное давление в соответствии с изотермой адсорбции должно быть на порядок ниже. Аналогичные рекомендации приведены в работе [32].

Стремление сразу получить при первой ступени откачки более низкое давление (10^{-2}) вместо 1 мм рт. ст. приводит к тому, что при двухступенчатой откачке общее предельное давление в основном определяется давлением неона и гелия, которые не адсорбируются при температуре жидкого азота. Использование насосов с большим количеством адсорбента оказывается бессмысленным, так как общее давление определяется давлением неадсорбирующихся газов, хотя парциальное давление адсорбирующихся компонентов может быть значительно снижено.

Многочисленность использования адсорбционных насосов основана на обратимости процессов физической адсорбции: после нагрева адсорбента до комнатной температуры выделяется практически весь адсорбированный газ. Исключение составляют газы и пары, хорошо адсорбирующиеся при комнатной температуре. В первую очередь это относится к парам воды, угольной кислоты, органическим веществам и т. д. При чередовании циклов адсорбция — десорбция указанные вещества накаплива-

ются в адсорбенте, что приводит к постепенному снижению его адсорбционной способности. Наиболее характерно постепенное накопление паров воды при откачке атмосферного влажного воздуха, особенно при использовании цеолитов. В связи с этим необходимо периодически проводить температурную регенерацию адсорбента при температуре около 350°C , в то время как десорбция, например, азота достаточно полно протекает при комнатной температуре.

Для насосов предварительного разрежения, которые характеризуются большой величиной адсорбции, температурная регенерация практически не повышает адсорбционную способность в области больших заполнений. Для высоковакуумных адсорбционных насосов необходимо добиться наиболее полного освобождения пор адсорбента от газов и паров, что достигается температурной регенерацией при непрерывной откачке.

Для предварительной откачки объема и адсорбционного насоса используют механические насосы с масляным уплотнением, двухроторные или диффузионные насосы с защитными ловушками и др. Предварительная откачка позволяет резко снизить давление гелия и неона в откачиваемом объеме, поэтому предельное давление высоковакуумного насоса определяется в основном остаточным давлением водорода, который выделяется с поверхностей вакуумной системы, горячих элементов манометров, установки и т. д.

Преимущества многоступенчатой откачки хорошо иллюстрируются графо-аналитическим методом расчета давления [21, 49, 75]. Для этого используют экспериментальные изотермы адсорбции газов при температуре охлаждения насоса (например, 78°K) и при комнатной температуре. При отсутствии изотерм, полученных при комнатной температуре, с достаточной для практических расчетов точностью можно пренебречь количеством газа, адсорбированного при комнатной температуре, особенно в области относительно высоких давлений. Вместо изотермы при комнатной температуре строят зависимость $\frac{V}{M} \rho$ количества газа, заключенного в объеме установки в пересчете на единицу массы адсорбента, от давления. Общее количество газа в объеме V установки (с учетом собственного объема насосов, кранов и т. д.) определяется произведением $V\rho$.

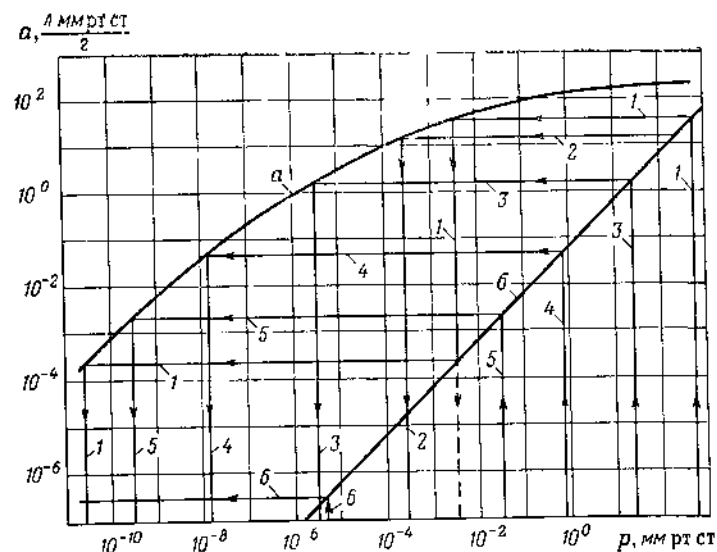


Рис. 55. График к расчету ступенчатой откачки объема адсорбционными насосами (а и б — изотермы адсорбции газа соответственно при 78° К и комнатной температуре)

Типичная схема графического расчета двухступенчатой откачки адсорбционными насосами приведена на рис. 55. Линия б построена для установки объемом 30 л и насоса, содержащего 500 г адсорбента.

Линия 1 соответствует последовательной откачке объема двумя адсорбционными насосами. Резкое снижение давления в установке при работе первой ступени позволяет после охлаждения второй ступенью достигнуть в принципе весьма низких разрежений. При одновременном охлаждении двух насосов (линия 2) достигаемое предельное давление ненамного отличается от величины, получаемой при охлаждении одного насоса.

Предварительное удаление газа из объема до давления около 20 мм рт. ст., например водоструйным насосом, позволяет одним адсорбционным насосом получить высокий вакуум (линия 3).

Уменьшая давление в объеме примерно до 1 мм рт. ст. механическим насосом без ловушки или адсорбционным насосом с учетом «эффекта криозахвата» [75], можно с помощью адсорбционного насоса получить достаточно низкие разрежения (линия 4). Используя для

предварительной откачки объема и адсорбционного насоса ротационный механический насос с защитной ловушкой, с помощью адсорбционного насоса можно получить расчетное (по азоту) предельное давление 10^{-8} мм рт. ст. и ниже (кривая 5). Действительное предельное давление в этом случае на практике может быть на 1—2 порядка выше и определяется накоплением гелия и неона вследствие воздушного натекания, а также водорода, как основного компонента газовой выделения вакуумной системы, манометров и т. д.

Предварительная откачка высоковакуумными насосами до давления порядка 10^{-6} — 10^{-7} мм рт. ст. (линия б) не дает особых преимуществ по сравнению с применением насоса предварительного разрежения (линия 5), так как расчетное предельное давление высоковакуумного адсорбционного насоса (например, по азоту), чрезвычайно низкое. Однако высоковакуумная откачка позволяет благодаря обезгаживанию резко снизить фоновое газовыделение системы и благодаря температурной регенерации полностью освободить самые тонкие поры адсорбентов от адсорбированных газов и, особенно паров, которые в течение длительной работы или контакта с атмосферным воздухом накапливаются в адсорбенте. Такая температурная тренировка при непрерывной откачке высоковакуумным насосом (а также форвакуумным насосом с эффективной защитной ловушкой) позволяет после охлаждения насоса создать высокий вакуум (10^{-8} мм рт. ст. и ниже). Это значение определяется обычно давлением неона, гелия и водорода, а при отсутствии течи давление других компонентов может быть на несколько порядков ниже.

РАСЧЕТ ДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В ВАКУУМНОЙ СИСТЕМЕ С АДСОРБЦИОННЫМ НАСОСОМ

При известной величине натекания динамическое давление в вакуумной системе с адсорбционным насосом можно вычислить по адсорбционным характеристикам сорбента [17]. Для квазистационарного режима адсорбции изменение давления во времени определяется формулой (50). Величина p_0 представляет собой достигнутое предельное давление насоса перед созданием натекания. Значение $p_{вх} = Q/F_{вх}$ определяется пропускной способностью $F_{вх}$ насоса (входное отверстие фланца

насоса, жалюзная ловушка, сетчатый патрон для поддержания адсорбента, соединительная часть вакуумпровода и т. д.) и натеканием Q .

Пропускная способность входной жалюзной ловушки зависит от ее конструкции, расположения, температуры и т. д. Точный расчет можно произвести методом статистических испытаний Монте-Карло. Для ориентировочных практических расчетов можно пользоваться значением удельной пропускной способности жалюзной ловушки, равным $2-3 \text{ л/(с·см}^2\text{)}$.

Величина p_d представляет собой увеличение давления газа на поверхности зерен адсорбента по сравнению с усредненным значением по сечению зерна. В соответствии с формулой (36) значение p_d однозначно определяется адсорбционно-диффузионными характеристиками адсорбента

$$p_d = k_s \frac{R^2}{D_e \Gamma_d} \frac{Q}{M} = k_s \frac{R^2}{D_e \Gamma_d} q_1 = \frac{q_1}{s_t}.$$

Для определения p_d можно пользоваться экспериментальными зависимостями p_d от $q_1 = Q/M$ (см. рис. 22, 27, 29, 31). Величина $s_t = q_1/p_d$ представляет собой теоретическую начальную скорость откачки единицы массы адсорбента. Значение s_t практически постоянно для конкретного типа адсорбента в широком диапазоне давлений. Для ориентировочных расчетов s_t можно принять равной $0,5-1,0 \text{ л/с·г}$. Точные значения p_d или s_t определяют по экспериментальным данным.

Величина Δp при известном натекании определяет скорость увеличения давления в квазистационарном режиме:

$$\Delta p = \frac{\Delta a}{\Gamma_d} = \frac{Q \Delta t}{M \Gamma_d} = \frac{q_1}{\Gamma_d} \Delta t.$$

Абсолютное значение Δp определяется самой важной характеристикой адсорбента — динамической адсорбируемостью газа Γ_d . Для вычисления Δp можно пользоваться экспериментальными зависимостями Γ_d от q_1 (см., например, рис. 22, 27, 29, 31, 32). Как показано в гл. V, Γ_d сильно отличается от статической адсорбируемости $\Gamma_{ст}$, особенно в области давлений 10^{-7} мм рт. ст. и ниже (см. рис. 32). При давлениях 10^{-5} мм рт. ст. и выше значения Γ_d и $\Gamma_{ст}$ близки, поэтому для ориентировочных расчетов можно пользоваться значе-

нием $\Gamma_{ст}$, которое легко определить по изотерме адсорбции графическим дифференцированием. В области давлений 10^{-7} мм рт. ст. и ниже, особенно для хорошо адсорбирующихся газов, величина Γ_d значительно меньше $\Gamma_{ст}$.

По формуле (50) можно рассчитать давление в вакуумной системе с адсорбционным насосом и соответственно эффективную скорость откачки и изменение ее во времени.

Если для конкретных условий (при известной газовой нагрузке) необходимо разработать или подобрать адсорбционный насос, то необходимо выполнить следующие расчеты. По заданным значениям газовой нагрузки и допустимого давления $p_{доп}$ определяют эффективную скорость откачки насоса $S_{эф} = Q/p_{доп}$. Для конкретного насоса с близким значением скорости по известной газовой нагрузке вычисляют давление и скорость откачки вакуумной системы с адсорбционным насосом. При разработке нового насоса по значениям $S_{эф}$ и удельной теоретической начальной скорости s_t предварительно определяют необходимое количество выбранного адсорбента

$$M = k \frac{S_{эф}}{s_t},$$

где $k \approx 2$ — коэффициент, учитывающий влияние входного сопротивления насоса и времени откачки на величину давления.

Далее, по конструктивным соображениям определяют основные размеры адсорбционной полости насоса с учетом толщины слоя и насыпной массы адсорбента. Повторный расчет позволяет уточнить изменение во времени давления и скорости откачки насоса. Такой расчет выполняют по основным компонентам откачиваемой газовой среды, сильно отличающимся по адсорбционным характеристикам.

Адсорбционные насосы при температуре жидкого азота практически не откачивают гелий и неон и плохо откачивают водород. Если давление гелия и неона превышает допустимое общее давление, то для удаления их необходимо использовать вспомогательное средство откачки очень небольшой производительности ($< 1 \text{ л/с}$).

Невысокая адсорбционная способность обычных адсорбентов по водороду исключает использование только адсорбционных насосов при больших газовыделениях во-

дорода. Для обеспечения необходимых скоростных характеристик вакуумной системы с адсорбционным насосом по водороду необходимо применять специальные адсорбенты (см. гл. VI) или дополнительный высоковакуумный насос. Для этого можно использовать молекулярный, диффузионный (с защитной ловушкой) или магниторазрядный насосы невысокой производительности.

Весьма перспективным следует считать использование сугубо избирательных насосов по водороду, принцип действия которых основан на высокой проницаемости палладия и некоторых его сплавов по водороду [64]. Палладиевая тонкостенная перегородка толщиной около 0,1 мм (например, трубка) разделяет вакуумную полость от атмосферы. Водород на стенке палладиевой перегородки, соприкасающейся с атмосферой, окисляется кислородом воздуха, вследствие чего концентрация

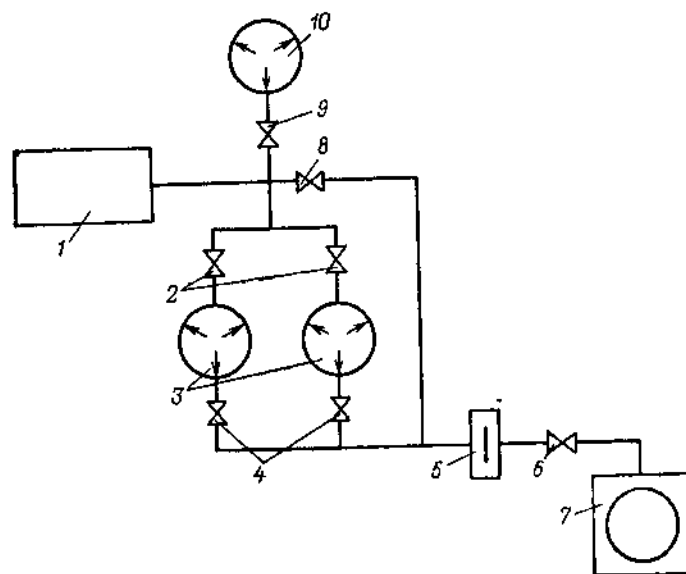


Рис. 56. Типовая схема установки с высоковакуумными адсорбционными насосами:

1 — откачиваемый объем, 2, 9 — высоковакуумные краны, 3 — высоковакуумные адсорбционные насосы, 4 — краны предварительной откачки адсорбционных насосов, 5 — защитная ловушка, 6 — форвакуумный кран, 7 — механический насос предварительного разрежения, 8 — кран предварительной откачки объема, 10 — вспомогательный высоковакуумный насос

водорода резко уменьшается. Под действием разности концентраций в палладиевой перегородке водород постоянно удаляется из откачиваемого объема.

Типовая вакуумная схема установки с высоковакуумными адсорбционными насосами представлена на рис. 56. Два поочередно работающих высоковакуумных адсорбционных насоса обеспечивают создание необходимого давления в объеме. Два насоса необходимы лишь в том случае, если из-за повышения предельного давления (насыщения адсорбента) необходимо производить регенерацию насоса с прерыванием технологического процесса. Кроме того, два насоса можно устанавливать для снижения непроизводительных потерь оборудования.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОВАКУУМНЫХ НАСОСОВ

Адсорбционные насосы применяют не только для получения безмасляного предварительного разрежения, но и для создания и поддержания высокого вакуума.

В работе [20] сообщалось об одном из первых случаев использования адсорбционных насосов для поддержания высокого вакуума (около 10^{-6} мм рт. ст.) при высокотемпературных металлографических исследованиях. Насос в виде латунной трубки длиной 300 и диаметром 30 мм был припаян непосредственно к камере установки. Активный уголь БАУ располагали слоем около 10 мм. Предварительно установку и адсорбционный насос откачивали форвакуумным насосом. После 15—20 ч работы насоса адсорбент регенерировали нагревом корпуса при $100—150^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5—2 ч при откачке форвакуумным насосом. Через 3—5 мин после охлаждения насоса давление понижалось до 10^{-6} мм рт. ст.

Насос подобной конструкции использован [34] для откачки и поддержания высокого вакуума в острофокусной рентгеновской трубке. За 3—5 мин достигалось давление 10^{-5} мм рт. ст. даже при наличии некоторой течи. Регенерацию (примерно один раз в месяц) проводили погружением насоса в кипяток при откачке форвакуумным насосом в течение 1—2 ч.

В работе [56] приведены конструкции четырех типов поглотительных устройств, охлаждаемых жидким азотом. Они были с успехом использованы вместо насоса предварительного разрежения в вакуумной системе с паротурбинными насосами. При этом не происходило по-

падение масла из форвакуумного насоса в диффузионный, сопровождающееся крекингом и ухудшением характеристик откачной системы. Предварительно обезгаженное устройство обеспечивает разрежение не выше 10^{-5} мм рт. ст. в течение нескольких дней.

Представляется интересным использование адсорбционного насоса, предварительно насыщенного аргоном, в установках для напыления тонких пленок с помощью ионной бомбардировки. Постоянное давление аргона, необходимое для соблюдения оптимальных условий распыления, обеспечивается без создания постоянного натекания.

Авторы работы [19] описывают использование адсорбционного насоса вместе с магниторазрядным для откачки и обезгаживания электровакуумных приборов с крупными оксидными катодами. Вследствие разложения карбонатов при обезгаживании оксидного катода давление в вакуумной системе с магниторазрядным насосом (без адсорбционного) возрастало до 10^{-2} мм рт. ст., т. е. значительно выше допустимого. Параллельное подключение адсорбционного насоса позволило снизить давление до 10^{-4} мм рт. ст. Высокая избирательная способность адсорбционного насоса по окислительным компонентам газовой среды (H_2O , CO_2) позволяет уменьшить вероятность протекания окислительных процессов. На заключительных стадиях обезгаживания прибора, когда выделение газа резко уменьшалось, адсорбционный насос отключали, так как его предельное давление было выше, чем в магниторазрядном насосе. Предварительное разрежение в описанной вакуумной системе обеспечивалось также адсорбционным насосом.

Попеременная работа двух адсорбционных насосов в сочетании с вспомогательным средством откачки [15] обеспечивала поддержание динамического давления 10^{-6} — 10^{-7} мм рт. ст. при температуре 600—650°C в установке обезгаживания. Достижимое предельное давление (10^{-8} — 10^{-9} мм рт. ст.) определялось натеканием атмосферного воздуха в камеру, а в отдельных случаях — давлением водорода вследствие насыщения адсорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арефьев А. В., Максимов С. П. Сорбция воздуха цеолитами при температуре жидкого азота и низких давлениях. ЖФХ, 1966, т. XL, № 8, стр. 1899—1902.
2. Арефьев А. В., Максимов С. П. Сорбция воздуха активированными углями и силикагелями при температуре жидкого азота и низких давлениях. ЖФХ, 1967, т. XLI, № 7, стр. 1565—1570.
3. Арефьев А. В., Максимов С. П. Сорбция воздуха цеолитами, силикагелями, алюмогелями и активными углями. В сб. «Физика и техника сверхвысокого вакуума». Под ред. Г. Л. Саксаганского, Л., «Машиностроение», 1968, стр. 22—31.
4. Арефьев А. В., Лисицын В. Я., Максимов С. П. Сорбционный сверхвысоковакуумный насос с азотным охлаждением ССНА-0,5, ПТЭ, 1968, № 3, стр. 149—153.
5. Астахов В. А. и др. Об уравнении изотермы адсорбции паров активными углями микропористой структуры. ЖФХ, 1968, т. XL, № 6, стр. 1240—1245.
6. Бабийчук В. П. и др. Некоторые характеристики угольных адсорбционных насосов. ПТЭ, 1968, № 4, стр. 161—163.
7. Бабийчук В. П. и др. Адсорбция гелия палладированным силикагелем при низких температурах. Труды физико-технического института низких температур АН УССР, Вып. 1. Харьков, 1968.
8. Беринг Б. П., Серпинский В. В. Изостеры адсорбции на синтетических цеолитах в потенциальной теории. В сб. «Синтетические цеолиты». Под ред. М. М. Дубинина и В. В. Серпинского. М., изд-во АН СССР, 1962, стр. 18—23.
9. Беринг Б. П. и др. Адсорбция паров аргона и азота на цеолите NaX, модифицированном водой. ЖФХ, 1966, т. XL, № 3, стр. 549—555.
10. Боронин В. С., Никулина В. С. и Полтораки О. М. Условия приготовления и дисперсность платины в платинированных силикагелях. ЖФХ, 1963, т. XXXVII, № 5, стр. 1174—1177.
11. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т. I. Физическая адсорбция. Пер. с англ. под ред. М. М. Дубинина. М., «Иностранная литература», 1948, 781 стр.
12. Волчкович А. И. Влияние охлаждения и толщины слоя адсорбента на характеристики высоковакуумного адсорбционного на-

соса. «Электронная техника», МЭП, СССР, сер. 1, «Электроника СВЧ», 1971, вып. 6, стр. 9—17.

13. Волчков А. И. Кинетика адсорбции газов микропористыми адсорбентами в высоком вакууме. Сб. «Электровакуумное машиностроение». Под ред. А. Т. Александровой, М., 1972, вып. 20, стр. 11—33 (труды МИЭМ).

14. Волчков А. И. Откачка углекислоты адсорбционным насосом. В сб.: «Электровакуумное машиностроение». Под ред. А. Т. Александровой, М., 1972, вып. 20, стр. 88—93 (труды МИЭМ).

15. Волчков А. И., Демешкевич Т. В. и Полторак О. М. Улучшение скоростных характеристик высоковакуумных адсорбционных насосов по откачке водорода при использовании специальных адсорбентов. Обмен опытом в электронной промышленности, 1968, вып. 8, стр. 76—83.

16. Волчков А. И., Кондрашев В. С. Теория высоковакуумного адсорбционного насоса. «Электронная техника», МЭП СССР. Сер. 1, «Электроника СВЧ», 1966, вып. 11, стр. 135—149.

17. Волчков А. И., Кондрашев В. С. Кинетика и расчет высоковакуумного адсорбционного насоса. «Труды конференций по электронной технике. Электроника СВЧ». Под ред. Черепнина Н. В. вып. 2, М., изд. института «Электроника», 1968, стр. 59—75.

18. Волчков А. И., Кондрашев В. С. Теория высоковакуумного адсорбционного насоса. В сб. «Физика и техника сверхвысокого вакуума». Под ред. Г. Л. Саксаганского. Л., «Машиностроение», 1968, стр. 81—99.

19. Востров Г. А., Гнучев М. В., Розанов Л. Н. Изучение изотерм адсорбции на цеолитах и активированном угле при температуре 77 и 293°К. «Электронная техника», МЭП СССР, Сер. 5, «Приемно-усилительные лампы», 1969, вып. 1, стр. 3—11.

20. Гегузин Я. Е. и Овчаренко Н. Н. Об использовании адсорбционного насоса при высокотемпературных металлографических исследованиях. ПТЭ, 1968, № 6, стр. 117—118.

21. Гнучев М. В., Розанов Л. Н. Исследование предельного давления адсорбционных насосов. В сб. «Физика и техника сверхвысокого вакуума». Под ред. Г. Л. Саксаганского. Л., «Машиностроение», 1968, стр. 99—116.

22. Донде А. Л. Адсорбционный насос с жалюзи. ПТЭ, № 3, 1966, стр. 167—168.

23. Дубинин М. М. Современное состояние теории объемного заполнения микропористых адсорбентов при адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах. ЖФХ, 1965, т. XXXIX, № 6, стр. 1305—1317.

24. Дубинин М. М. и Астахов В. А. Развитие представлений об объемном заполнении микропор при адсорбции газов и паров мик-

ропористыми адсорбентами. «Известия АН СССР», сер. «Химическая», 1971, № 1, стр. 5—28.

25. Дубинин М. М., Жукова З. А., Кельцев Н. В. О применимости потенциальной теории к адсорбции газов и паров синтетическими цеолитами. В сб. «Синтетические цеолиты». Под ред. М. М. Дубинина и В. В. Серпинского. М., «Изд. АН СССР», 1962, стр. 7—17.

26. Дубинин М. М. и Лезин Ю. С. К вопросу определения параметров микропористой структуры адсорбентов. «Известия АН СССР», сер. «Химическая», 1968, № 5, стр. 939—943.

27. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. Пер. с англ. Под ред. М. И. Меньшикова, М., «Мир», 1964, стр. 648.

28. Изотова Т. И. и Дубинин М. М. «Исследование микропористой структуры активных углей. ЖФХ, 1965, т. XXXIX, № 11, стр. 2796—2803.

29. Каганер М. Г. Новый метод определения удельной поверхности адсорбентов и других мелкодисперсных веществ. ЖФХ, 1959, т. XXXIII, № 10, стр. 2202—2210.

30. Каганер М. Г. О влиянии температуры термообработки силикагеля и алюмогеля на величину адсорбции при низких давлениях. ЖФХ, 1962, т. XXXVI, № 8, стр. 1761—1764.

31. Каганер М. Г. Зависимость адсорбции азота от диаметра пор адсорбентов. ЖФХ, 1968, т. XLII, № 5, стр. 1228—1234.

32. Кантер Б. З. Исследование вязкостного потока для понижения остаточного давления адсорбционного насоса ПТЭ, 1970, № 5, стр. 150—151.

33. Карслоу Г. и Егер Д. Теплопроводность твердых тел. Пер. с англ. Под ред. А. А. Померанцева. М., «Наука», 1964.

34. Коган В. С., Селиванов В. П., Булатова Р. Ф. Острофокусная рентгеновская трубка с адсорбционным насосом. ПТЭ, 1959, № 1, стр. 145—147.

35. Кольцов С. И. и Алексеевский Б. Г. Силикагель, его строение и химические свойства. Л., «Госхимиздат», 1963.

36. Кушнир Н. А., Лунев В. М., Романов А. А. Кинетика адсорбции N_2 , Ar и H_2 гранулами различных адсорбентов, охлажденных до температуры жидкого азота. ЖТФ, 1966, т. XXXVI, № 11, стр. 2075—2079.

37. Лазарев Б. Г. и Федорова М. Ф. Вакуумный адсорбционный насос. ЖТФ, 1959, т. XXIX, № 7, стр. 862—865.

38. Лазарев Б. Г. и Федорова М. Ф. Вакуумный адсорбционный насос большой производительности. ЖТФ, 1960, т. XXX, № 7, стр. 865—867.

39. Лазарев Б. Г. и Федорова М. Ф. Высоковакуумный адсорбционный насос для откачки водорода. ЖТФ, 1961, т. XXXI, стр. 864—866.

40. Лыков А. В. и Михайлов Ю. А. Теория переноса энергии и вещества. Минск, изд. АН БССР, 1959.
41. Лыков А. В. и Михайлов Ю. А. Теория тепло- и массопереноса. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963
42. Лыков А. В. Теория теплопроводности М., «Высшая школа», 1967.
43. Лысогоров О. С. и Евсеева Л. И. Кинетика адсорбции водорода порошковым прессованным титаном. «Электронная техника», МЭП СССР, Сер. 1, «Электроника СВЧ», 1970, вып. 3, стр. 86—95
44. Мартинсон Е. Н., Плечев Б. И., Путятин Ю. Т. «Цеолитовые вакуумные агрегаты непрерывного действия безмасляной откачки». ПТЭ, 1965, № 4, стр. 154—160.
45. Мартинсон Е. Н., Плечев Б. И. и Миронов А. И. «Новые форвакуумные цеолитовые насосы и агрегаты промышленного типа для безмасляной откачки. ПТЭ, 1968, № 2, стр. 160—162.
46. Ничипорович Г. А. Сорбционный течеискатель. ПТЭ, 1960, № 4, стр. 84—87.
47. Трепнелл Б. Хемосорбция. Пер. с англ. Под ред. А. В. Кыселева, М., изд-во иностр. лит., 1959
48. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М., изд. АН СССР, 1962, 252 стр.
49. Уиндзор Е. Цеолитовые сорбционные насосы. В сб. «Сорбционные процессы в вакууме». Пер. с англ. Под ред. К. Н. Мызника. М., Атомиздат, 1966, стр. 279—283
50. Федорова М. Ф. Изотермы адсорбции газов на угле БАУ при низких температурах в области давлений 10^{-9} — 10^{-2} мм рт. ст. ЖТФ, 1963, т. XXXIII, № 5, стр. 585—590.
51. Федорова М. Ф. Исследование физической адсорбции и ее практические применения. В сб. «Физика и техника сверхвысокого вакуума». Под ред. Г. Л. Саксаганского. Л., «Машиностроение», 1968, стр. 10—21.
52. Федорова М. Ф. и Алиев А. Н. Изотермы адсорбции газов на силикагеле при низких температурах в интервале давлений 10^{-8} — 10^{-2} мм рт. ст. ЖФХ, 1964, т. XXXVIII, № 4, стр. 989—992.
53. Федорова М. Ф. и Алиев А. Н. Изотермы адсорбции неона и аргона на угле БАУ и силикагеле КСМ при низких температурах и малых давлениях. ЖФХ, 1964 т. XXXVIII, № 12, стр. 2792—2795
54. Юферов В. Б. и Бусол Ф. И. Исследование сорбции водорода и неона слоями конденсированных твердых газов. В сб. «Физика и техника сверхвысокого вакуума». Под ред. Г. Л. Саксаганского. Л., «Машиностроение», 1968, стр. 31—40.
55. Barycka By. I. Artificial zeolites application in vacuum technology. "Acta physica polonica", 1969, v. 35, N 1, p. 161—171.
56. Batzer Th. H. and Mc. Farland R. H. Zeolite Gettering for

- the Production of an Ultrahigh Vacuum. RSI, 1965, v. 36, N 3, p. 328—330.
57. Danielson P. Aluminium sorption roughing pump for small vacuum systems. "Journal of vacuum Science and Technology". 1970, v. 7, N 5, p. 527—590.
58. Cheng D., Simson J. P. Cryosorption pumps for high vacuum. "Instrument and Control System", 1966, v. 39, N 9, p. 115—117.
59. Crank I. The Mathematics of Diffusion Oxford, Clarendon Press, 1956.
60. Garies P. I., Stern S. A. Pumping of helium and hydrogen in the high vacuum range by means of cryosorption arrays, "Liquid Helium Technology". Pergamon Press, 1966, p. 429—445.
61. Grenier G. E. and Stern S. A. Cryosorption Pumping of Helium at 4,2 °K. "Journal of Vacuum Science and Technology". 1966, v. 3, N 6, p. 334—337.
62. Hobson J. P. and Williams B. R. Cryosorption Pumping of Helium on Porous Silver at 4,2 °K. "Journal of Vacuum Science and Technology", 1965, v. 6, N 6, p. 965—967.
63. Inkley F. A., Coleman I. W. The Use of Porous Materials for Obtaining UHV. "Vacuum", 1965, v. 15, N 8, p. 401—406.
64. Jong I. R. Palladium-Diaphragm Hydrogen Pump. RSI. 1963, v. 34, N 4, p. 374—377.
65. Kietzmann B. N. Pumping large volumes with sorption pump. "Res Developm.", 1965, v. 16, N. 8, p. 41—43.
66. Kindall S. M. Treatment of vacuum cryosorption. "1963. Trans 10th National Vacuum Symposium. Amer. Vacuum Soc Ost". New York, Macmillan Co., London, Collier — Macmillan Ltd. 1963, p. 117—121.
67. Letters B. Pumping speed of molecular sieves. "Vacuum", 1968, v. 18, N 1, p. 22.
68. Mamoto T., Isii H. "Danki sicaiser iho. Bull Electrotechnik Laboratorn." 1967, v. 31, N 6, p. 745—750.
69. Pittlor I., Simson I. An Ultrahigh Vacuum Cryosorption Pump. "Semiconductor Prod and Solid state Technology". 1964, v. 7, N 12, p. 29—32.
70. Read P. L. Sorption Pumping at High and Ultra-High Vacuum. "Vacuum", 1963, N 13, p. 271—275.
71. Reichel I. Einige Erfahrungen mit einem Adsorptionslecksucher. "Exptl. Technik Physik". 1965, v. 13, N 1, p. 56—59.
72. Reichel I. Lecksuche mit Adsorptionspumpe und Piranimanometer. "Vacuumtechnik", 1966, v. 15, N 3, s. 66—67.
73. Sands A. and Dick S. M. Coating Griopump Surfoees with Molecular Sieve Materials. "Vacuum" v. 16, N 12, p. 691—694.
74. Stern S. A. and Dipaolo F. S. The Adsorption of Atmospheric

Gases on Molecular Sieves of Low Pressures and Temperatures. The Effect of Preadsorbed Water. "Journal of Vacuum Science and Technology". 1967, v. 4, N 6, p. 347—355.

75. Stern S. A. and Dipaolo F. S. Cryosorption pumping of air on molecular Sieves at 77°K — the ultimate achievable vacuum. "Journal of Vacuum Science and Technology". 1969, v. 6, N 6, p. 941—950.

76. Stern S. A., Hensteet R. A. and Rutterbur D. M. Cryosorption Pumping of Hydrogen at 20°K. II. Development and Performance of Cryosorption Panels "Journal of Vacuum Science and Technology". 1966, v. 3, N 3, p. 59—66.

77. Stern S. A., Millhaupt I. T., Hemstreet R. A. and Dipaolo F. S. Cryosorption Pumping of Hydrogen and Helium at 20°K "Journal of Vacuum science and Technology", 1965, v. 2, N 4, p. 165—167.

78. Venema A. Ein snell kryopump-opstelling reor ultrahoog vacuum. "Philips techniek tijdschrift", 1967, v. 28, N 12, p. 365—371.

79. Venema A. Le role des basses temperatures dans la technique du vide. "Stats matiere effets tres basses press", Paris, 1968, p. 517—528.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Адсорбция газов	5
Природа адсорбционных сил	5
Количественные характеристики адсорбции	9
Основные уравнения изотерм адсорбции	10
Краткая характеристика адсорбентов	21
Глава II. Кинетика адсорбции	28
Кинетика адсорбции на плоской поверхности	29
Кинетика адсорбции микропористыми адсорбентами при постоянном давлении и постоянном объеме	30
Кинетика адсорбции при постоянном натекании газа	37
Установление равновесного давления	49
Глава III. Экспериментальные методы	52
Изучение изотерм адсорбции	52
Исследование кинетики адсорбции	56
Измерение теплоты адсорбции	63
Глава IV. Предельное давление	66
Активные угли	67
Цеолиты	73
Силикагели	79
Равновесие	81
Теплота адсорбции	86
Глава V. Скорость откачки	91
Давление на входе насоса при постоянном натекании	91
Длина адсорбционного патрона	97
Эффективность охлаждения адсорбента	99
Толщина слоя адсорбента	102
Переохлаждение адсорбционного насоса	104
Статическая и динамическая адсорбируемость газа	107
Стабильность скоростной характеристики насоса	110
Скорость откачки углекислоты	114

Глава VI. Откачка водорода	117
Адсорбция водорода при низких температурах	119
Специальные адсорбенты водорода	121
Глава VII. Конструкция и эксплуатация адсорбционных насосов	128
Конструкция	128
Охлаждение адсорбента	135
Определение негерметичности	138
Предварительная откачка	140
Расчет динамического давления в вакуумной системе с адсорбционным насосом	145
Применение высоковакуумных насосов	149
Список литературы	151

Волчкович Анатолий Иванович

**ВЫСОКОВАКУУМНЫЕ
АДСОРБЦИОННЫЕ НАСОСЫ**

Редактор издательства *О. В. Маргулис*

Технический редактор *Е. П. Смирнова*

Корректор *А. А. Снастина*

Обложка художника *В. Б. Торгашова*

Сдано в набор 27/VII 1973 г. Подписано
к печати 2/X 1973 г. Т-17825 Формат
84×108¹/₃₂. Бумага № 2 Усл.-печ. л. 8,4
Уч.-изд. л. 8,1 Тираж 4000 экз. Заказ № 1547
Цена 42 коп.

Издательство «Машиностроение»
107885, Москва, Б-78, 1-й Басманный пер., 3
Московская типография № 32
«Союзполиграфпрома»
при Государственном комитете
Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии
и книжной торговли.

Москва, К-51, Цветной бульвар, д. 26