

На правах рукописи

ГЛАЗНЕВ Иван Сергеевич



**ДИНАМИКА ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ В ЗЕРНЕ И СЛОЕ
СОРБЕНТОВ CaCl_2 /СИЛИКАГЕЛЬ И CaCl_2 /ОКСИД АЛЮМИНИЯ**

02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2006

Работа выполнена в Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук.

Научные руководители:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник Аристов Ю.И.
доктор химических наук,
старший научный сотрудник Коптюг И.В.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор Терехов В.И.

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Иванов А.А.

Ведущая организация:

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова Химический факультет,
г. Москва

Защита диссертации состоится "6" декабря 2006 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Автореферат разослан

3 ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., проф.



В.И. Бухтияров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Кинетика сорбции воды в единичном зерне и слое адсорбента представляет фундаментальный интерес для осушки газов, адсорбционных тепловых насосов и холодильников, адсорбционных систем запасания тепла. Достаточно детально изучена кинетика этого процесса в обычных *однокомпонентных* адсорбентах воды – цеолитах и силикагелях. Высокая сорбционная емкость, низкая температура регенерации и возможность целенаправленно варьировать сорбционные свойства в широком диапазоне обуславливают повышенный интерес к *двухкомпонентным* сорбентам воды типа «соль в пористой матрице» и, как следствие, стремительный рост работ по их изучению в мире.

Несмотря на этот интерес, кинетику сорбции такими композитами ранее подробно не изучали, хотя именно она часто определяет динамические характеристики реальных адсорбционных устройств. В двухкомпонентных сорбентах значительная доля воды поглощается введенной в поры гигроскопичной солью. Это может приводить к новым кинетическим эффектам, связанным с химическим взаимодействием воды с солью, особенностями пространственного распределения соли в матрице, образованием водного раствора соли в порах и пр. В связи с этим актуальным является детальное изучение кинетики сорбции воды в материалах «соль в пористой матрице». Для этого необходимо исследовать влияние температуры, давления паров воды и содержания соли на скорость поглощения воды, механизм транспорта, определить количественные кинетические параметры процесса (константу скорости сорбции, эффективный коэффициент диффузии и др.).

Поскольку в реальных устройствах используют адсорбент либо в виде свободно лежащих зерен, либо в виде слоя, в котором зерна консолидированы с помощью связующей добавки, в работе исследована динамика сорбции воды в обоих этих случаях. Полученные знания могут быть применены для оптимизации процесса сорбции воды и синтеза консолидированного слоя двухкомпонентных сорбентов, оптимального для использования в адсорбционных тепловых насосах и холодильниках.

Работа выполнена в Институте катализа СО РАН и МТЦ СО РАН в рамках планов НИР, проектов РФФИ (гранты 02-03-32304, 02-03-32770, 03-02-39017, 03-03-89014-NWO,

04-02-81028, 05-02-16953 и 05-03-34762), ИНТАС (03-51-6260), Интеграционного проекта СО РАН №166 и при частичной финансовой поддержке Международного благотворительного фонда им. К.И. Замараева и Молодежной программы фонда Глобальная Энергия (грант МГ-2005/04/3).

Целью диссертационной работы является исследование динамики поглощения воды в единичном зерне и консолидированном слое композитных сорбентов «CaCl₂/силикагель КСК» и «CaCl₂/оксид алюминия» и определение количественных характеристик этого процесса.

Направления исследований. В рамках данной работы исследования проводили по двум основным направлениям: а) изучение кинетики поглощения воды в единичном зерне композитных сорбентов в зависимости от давления паров воды P_{H2O} (и, соответственно, количества поглощенной воды), размера зерна, температуры и содержания соли; б) исследование влагопереноса в консолидированном слое в зависимости от состава и пористой структуры слоя.

Методы исследований. Кинетику сорбции в зерне изучали на термогравиметрической установке дифференциальным изотермическим методом. С помощью моделирования экспериментальных кинетических кривых определяли эффективный коэффициент диффузии и коэффициент диффузии воды в порах, их температурную зависимость, оценивали извилистость пор и анализировали вклад термических эффектов. Влагоперенос в слое со связующим изучали современными методами ¹H ЯМР-томографии и γ-просвечивания *in situ*, которые взаимно дополняли друг друга.

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные по кинетике и равновесию процесса сорбции воды единичными зёрнами композитных сорбентов «CaCl₂/силикагель» и «CaCl₂/оксид алюминия», измеренные при различных температурах (30÷70°С), давлениях паров воды (6÷80 мбар) и содержаниях соли (5÷33 вес.%), механизм транспорта воды и его количественные характеристики;
- методика синтеза, позволяющая контролируемо изменять динамику влагопереноса в слое исследованных композитных сорбентов со связующей добавкой - псевдобемитом;

- данные по динамике влагопереноса в консолидированном слое сорбентов «CaCl₂/силикагель» и «CaCl₂/оксид алюминия» в зависимости от содержания связующего и соли, а также размера зерен сорбента.

Научная новизна работы состоит в том, что

- для двухкомпонентных сорбентов «CaCl₂/силикагель» и «CaCl₂/оксид алюминия» с разным содержанием соли исследовано сорбционное равновесие с парами воды;
- измерены эффективный коэффициент диффузии и коэффициент диффузии воды в порах в зависимости от температуры и содержания соли, и установлен механизм транспорта воды;
- впервые получены количественные результаты по динамике влагопереноса *in situ* в слое, позволившие выделить параметры слоя, определяющие режим влагопереноса.

Практическая полезность. Измеренные коэффициенты могут быть использованы для математического моделирования адсорбционных устройств, в которых применяют исследованные сорбенты. Проведено сравнение этих характеристик с однокомпонентным адсорбентом Fuji Davison silica RD, который в настоящее время используют в адсорбционных холодильниках. Выработаны рекомендации по синтезу консолидированного слоя композитного сорбента, наилучшим образом удовлетворяющего динамическим требованиям адсорбционных тепловых насосов и холодильников.

Апробация работы. Основные результаты представлены на Всероссийских и Международных конференциях, среди которых XXVI и XXVII Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2002, 2004), Международная конференция по сорбционным тепловым насосам (Шанхай, Китай, 2002), III международная конференция по тепловым циклам (Ларнака, Кипр, 2004), Международный семинар «Научные достижения в разработке катализаторов и сорбентов» (Лион, Франция, 2005).

Публикации. Материалы диссертации представлены в 12 публикациях, среди которых 6 статей и 6 тезисов конференций.

Личное участие автора. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно готовил образцы, проводил большинство экспериментов и обрабатывал результаты, принимал участие в интерпретации полученных дан-

ных и подготовке статей к публикации. Часть экспериментов проведена в сотрудничестве с Ю.И. Аристовым, Л.Г. Гордеевой (ИК СО РАН), И.В. Коптюгом, Л.Ю. Ильиной (МТЦ СО РАН) и Р.А. Хайрулиным (ИТ СО РАН) при непосредственном участии автора.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и списка цитированной литературы, включающего 134 наименования. Работа изложена на 144 страницах, содержит 77 рисунков и 14 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели работы и дано краткое описание структуры диссертации.

В **Главе I** (Литературный обзор) рассмотрены публикации, касающиеся кинетики поглощения паров воды твердыми пористыми адсорбентами, в первую очередь однокомпонентными материалами типа цеолитов и силикагеля. В отдельном разделе обсуждаются особенности равновесия в системе « $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ » и известные к настоящему моменту сорбционные свойства новых двухкомпонентных адсорбентов « CaCl_2 в пористой матрице». Обсуждаются факторы, которые могут влиять на кинетику поглощения воды в таких композитных материалах. На основе этого анализа сформулирована цель работы и выбраны объекты исследования — композитные сорбенты « CaCl_2 /силикагель» и « CaCl_2 /оксид алюминия».

В **Главе II** (Экспериментальная часть) подробно представлены экспериментальные методы, с помощью которых исследовали динамику поглощения воды в двухкомпонентных сорбентах. Для изучения кинетики сорбции воды в зерне в основном использовали дифференциальный изотермический метод с термогравиметрической регистрацией. Динамику сорбции в слое со связующим изучали методами ^1H ЯМР-томографии и γ -просвечивания *in situ*, которые реализованы в МТЦ и ИТ СО РАН, соответственно.

В этой главе также описаны материалы и методики, которые использовали для приготовления слоев изучаемых композитных сорбентов. Соль в поры вносили методом пропитки сухой матрицы водным раствором хлорида кальция по влагоемкости.

В **Главе III** изложены результаты исследования кинетики сорбции воды в единичном зерне композитных сорбентов. Рассмотрено, каким образом содержание хлорида кальция, температура, давление паров воды и размер зерен сорбента влияют на кинетику изотермической и неизотермической сорбции воды.

Показано, что сорбция воды зерном «CaCl₂/силикагель КСК» ускоряется при уменьшении его размера (Рис. 1), причем кинетические кривые сорбции удовлетворительно описываются изотермической диффузионной моделью [1]. На начальном участке количество поглощенной сорбентом воды m_t растет пропорционально $t^{1/2}$:

$$\frac{m_t}{m_\infty} \approx \sqrt{\frac{36 D_{\text{эфф}} \cdot t}{\pi R_{\text{ГР}}^2}},$$

и из наклона кинетической кривой в координатах $\Delta m \propto t^{1/2}$ можно

найти константу скорости сорбции $k_D = D_{\text{эфф}}/R_{\text{ГР}}^2$ и эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{эфф}}$. Оказалось, что определенный так коэффициент диффузии не зависит от размера гранул при $2R_{\text{ГР}} \geq 0.71$ мм. Для меньших зерен (фракция 0.375 – 0.410 мм) константа скорости сорбции растет медленнее, чем $R_{\text{ГР}}^{-2}$, по-видимому, из-за увеличения вклада тепловых эффектов при сорбции воды.

Этот вклад удалось учесть в рамках неизотермической модели сорбции [2]. Теоретические кривые, рассчитанные с помощью этой модели с постоянным $D_{\text{эфф}}$, равным полученному для зерен размером $2R_{\text{ГР}} \geq 0.71$ мм, хорошо согласуются с экспериментальными данными для меньшей фракции (Рис. 2). Оценены значения параметров, определяющих относительный вклад термических эффектов при сорбции воды –

$$\alpha = \frac{h S_{\text{вдс}} R_{\text{ГР}}^2}{C_{\text{вдс}} D_{\text{эфф}}} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{Q_{\text{вдс}}}{C_{\text{вдс}}} \left(\frac{\partial \ln_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial T} \right)_p,$$

где $C_{\text{вдс}}$ – теплоемкость, $S_{\text{вдс}}$ – площадь поверхности,

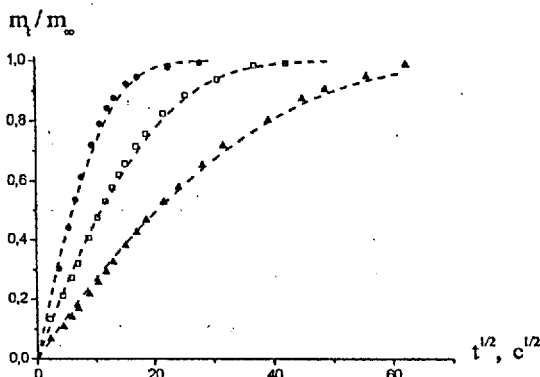


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции воды зернами CaCl₂(34 масс. %)/КСК различного среднего размера: ● - 0.39 мм, □ - 0.78 мм, ▲ - 1.3 мм. Пунктир – расчет по изотермической диффузионной модели. T=59.0°C и P_{H₂O}=20.2 мбар.

$Q_{\text{адс}}$ – теплота сорбции, h – коэффициент теплоотдачи сорбента.

Экспериментально измеренный эффективный коэффициент диффузии связан с коэффициентом диффузии в порах D выражением [3]:

$$D_{\text{эфф}}(c_{\text{H}_2\text{O}}, T) = \frac{\varepsilon \cdot D}{\varepsilon + (1 - \varepsilon) \cdot K(c_{\text{H}_2\text{O}}, T)},$$

где ε – пористость,

$K(c_{\text{H}_2\text{O}}, T) = \left(\frac{\partial \ln_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial T} \right)_p$ – наклон изо-

термы сорбции. Рассчитанное значение D оказалось не зависящим от концентрации паров и равным $D = (3.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$.

Этот коэффициент диффузии можно сравнить с коэффициентом газовой диффузии $D_{\text{цил.пор}}$ в прямой цилиндрической поре диаметром, равным среднему размеру пор исследуемого сорбента. Для силикагеля КСК со средним размером пор 15 нм основной вклад дает кнудсеновская диффузия с $D_{\text{кн}} = 31 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, т.е. в реальном сорбенте диффузия протекает медленнее, чем в модельной прямой цилиндрической поре. Обычно этот эффект учитывают с помощью коэффициентов пористости ε и извилистости χ :

$$D = \frac{\varepsilon}{\chi} \cdot D_{\text{цил.пор}}$$

При пористости исследуемого сорбента $\varepsilon = 0.5$ отношение $D_{\text{цил.пор}}/D$ дает величину $\chi \approx 5$, что несколько превышает встречающиеся в литературе типичные значения 2-3 для силикагеля без соли [4]. Такое замедление процесса адсорбции может быть связано с блокировкой части поровых каналов матрицы-хозяина введенной в них солью, что может приводить к удлинению диффузионного пути молекулы воды.

Поскольку одним из основных факторов, которые могут влиять на кинетику сорбции воды, является количество соли, в работе измерена кинетика для сорбентов «CaCl₂/

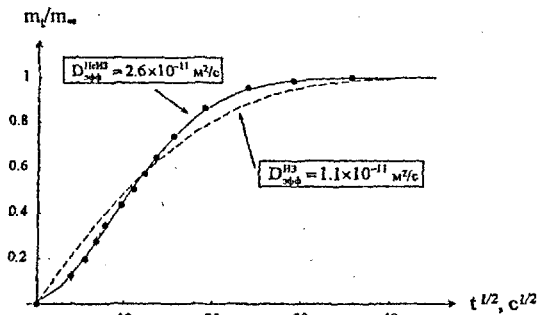


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции зернами CaCl₂ (34 масс.%) / КСК размером 0.375 – 0.410 мм. • - экспериментальные данные, сплошная линия – результат моделирования с использованием неизо-термической модели, пунктир – изотермическая модель. T=59.0°C и P_{H₂O}=40.6 мбар.

силикагель» с различным содержанием хлорида кальция w_{CaCl_2} (рис. 3а). Показано, что она описывается диффузионной моделью Фика и влияние соли проявляется в основном через форму изотермы адсорбции (ее локальный наклон K). Полученные из экспериментальных кривых коэффициенты диффузии воды в порах D для образцов с содержанием соли от 6 до 19 масс.% оказались близки (рис. 3б).

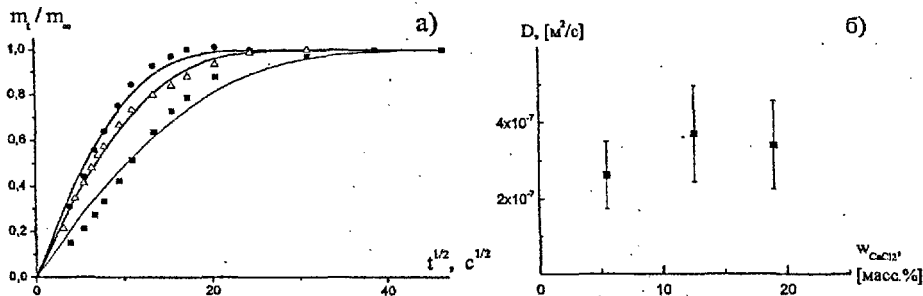


Рис. 3. а) Кинетические кривые сорбции зернами 0.78 мм с различным содержанием соли: ■- $CaCl_2$ (19 масс.%) /КСК, Δ - $CaCl_2$ (13 масс.%) /КСК и ●- $CaCl_2$ (6 масс.%) /КСК. б) Зависимость среднего коэффициента диффузии воды в порах от содержания соли в адсорбенте. $T=49^\circ C$.

Им соответствует коэффициент извилистости $\chi \approx 5$. Таким образом, при внесении небольшого количества соли ($w_{CaCl_2} \leq 6$ масс.%) извилистость пор силикагеля увеличивается и в дальнейшем слабо зависит от w_{CaCl_2} . Вероятно, при синтезе сорбента уже первые порции соли блокирует перешейки между порами, которые до внесения соли участвовали в транспорте паров воды, что и замедляет диффузию. Гипотеза о такой блокировке пор согласуется с данными низкотемпературной адсорбции азота, из которых видно, что объем пор силикагеля уменьшается сильнее, чем на объем внесенной в поры соли (Табл. 1).

Таблица 1.

Объем пор исследованных композитных сорбентов в зависимости от содержания соли.

Образец	$V_{\text{пор}}^*$ [см ³ /г]	$V_{\text{пор}}$ [см ³ /г _{КСК}]	$V_{\text{пор}}^* = 1.16 \cdot m_{CaCl_2} / \rho_{CaCl_2}$ [см ³ /г _{КСК}]	Степень блокировки $v = (V_{\text{пор}}^* - V_{\text{пор}}) / V_{\text{пор}}^*$
Силикагель КСК без соли	1.16	1.16	1.16	0
$CaCl_2$ (6 масс.%) /КСК	0.72	0.76	1.14	0.33
$CaCl_2$ (13 масс.%) /КСК	0.68	0.78	1.10	0.29
$CaCl_2$ (19 масс.%) /КСК	0.53	0.65	1.07	0.39

Другой причиной замедленной диффузии может быть увеличенное время жизни τ адсорбированной молекулы воды на поверхности гигроскопичной соли по сравнению с чистым силикагелем. В этом случае должна наблюдаться соответствующая температурная зависимость $D(T) \sim \exp(-\text{const}/T)$ [5]. Однако оказалось, что хотя скорость сорбции и возрастает при увеличении температуры, этот рост обусловлен только соответствующей зависимостью наклона изотермы $K(T)$. Определенный из экспериментальных данных коэффициент диффузии в порах D не зависит от температуры (Рис. 4), что в итоге делает гипотезу о стерических факторах более предпочтительной.

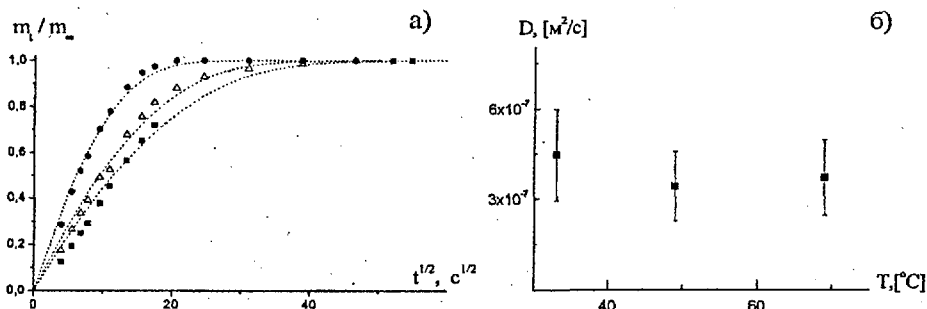


Рис. 4. (а) Кинетические кривые сорбции зернами $\text{CaCl}_2(19 \text{ масс.}\%)/\text{КСК}$ размером 0.78 мм при различных температурах: \bullet - $T=69^\circ\text{C}$, Δ - $T=49^\circ\text{C}$ и \blacksquare - $T=33.6^\circ\text{C}$. Пунктир - изотермическая диффузионная модель. б) Температурная зависимость коэффициента диффузии воды в порах $D(T)$.

Показано, что по скорости сорбции воды изученные композитные сорбенты не уступают силикагелю Fuji Davison RD, который в настоящее время используют в адсорбционных холодильниках и тепловых насосах (Рис. 5).

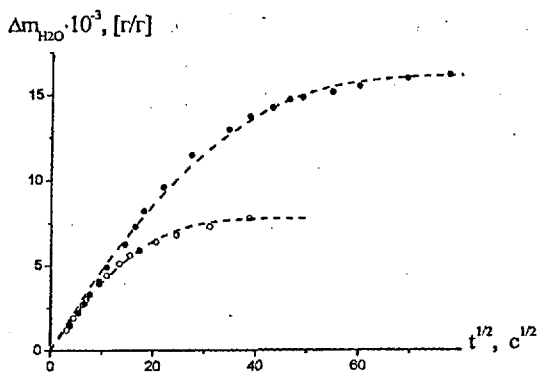


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции зернами размером 0.78 мм $\text{CaCl}_2(34\%)/\text{КСК}$ (\bullet) и 0.9 мм Fuji Davison RD (\circ), пунктир - изотермическая диффузионная модель. $T=49.0^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=19.5$ и $\Delta P_{\text{H}_2\text{O}}=1.5 \text{ мбар}$.

В разделе, посвященном кинетике сорбции в зерне

«CaCl₂/оксид алюминия», показано, что для этого сорбента лимитирующей стадией сорбции может быть не только массоперенос, но и химическая твердофазная реакция паров воды с солью. На коротких временах кинетическая кривая сорбции удовлетворительно описывается изотермической диффузионной моделью, которая позволяет определить коэффициент диффузии воды в порах $D=(2.0\pm 0.7)\cdot 10^{-7}$ м²/с. На больших временах наблюдается отклонение от диффузионно-лимитируемой модели. Равновесие наступает существенно позже, чем предсказывает эта модель: для этого требуются десятки часов, хотя в диффузионном режиме достаточно 0.5-2 часа (Рис. 6а). Этот эффект растет при увеличении содержания соли и уменьшении температуры. Мы полагаем, что он может быть обусловлен медленной химической реакцией между водой и дисперсной солью. На это, в частности, указывает существенное отличие кинетических кривых сорбции и десорбции воды (Рис. 6б). Отметим, что в композитных сорбентах на основе оксида алюминия часть соли, по-видимому, реагирует гораздо медленнее, чем в материалах на основе силикагеля, что и проявляется при больших временах сорбции.

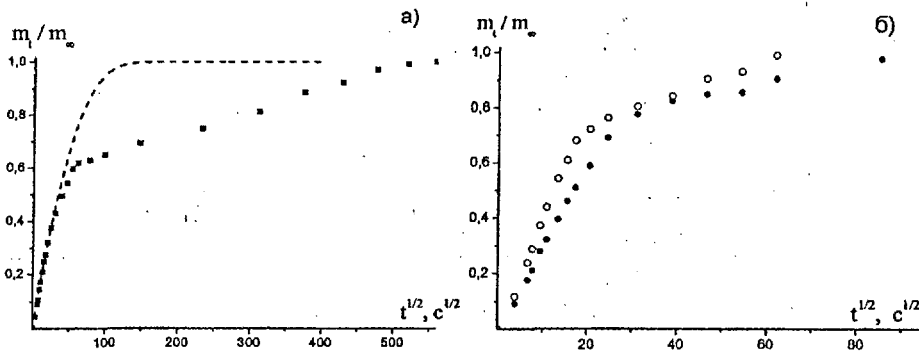


Рис. 6. а) ■-Кинетические кривые сорбции воды на зернах CaCl₂ (29.5 масс.%) / оксид алюминия размером 0.78 мм. Пунктир – изотермическая диффузионная модель; б) кинетические кривые сорбции (○) и десорбции (●) при P_{H2O}=39 мбар и ΔP_{H2O}=4.6 мбар. T=50°C.

В Главе IV изложены результаты исследования динамики сорбции воды в консолидированном слое сорбентов «CaCl₂/силикагель КСК» и «CaCl₂/оксид алюминия». Рассмотрено, каким образом размер исходных зерен сорбента, содержание соли и связующей добавки влияют на влагоперенос в слое при изотермической сорбции.

В работе предложена процедура синтеза слоя со связующим - псевдобемитом, позволяющая получать прочный материал с контролируемой бипористой структурой. Ее составляют мезопоры внутри исходных зерен и макропоры, соответствующие пространству между зернами.

Возможность контролируемо изменять пористую структуру позволила систематически исследовать влияние на влагоперенос упомянутых выше факторов. Динамику поглощения воды в слое изучали, регистрируя эволюцию пространственного распределения воды неразрушающими методами ЯМР-томографии и γ -просвечивания *in situ*, которые в сочетании друг с другом обеспечивают высокую чувствительность по воде во всем диапазоне влагосодержаний.

Получено, что при уменьшении содержания связующего от 20 масс.% до 2.5+5 масс.% режим влагопереноса изменяется от лимитируемого диффузией в пространстве между исходными зернами до режима, лимитируемого диффузией в зерне. В первом случае формируется фронт сорбированной воды, который движется внутрь слоя, а во втором вода поглощается равномерно по толщине слоя (Рис. 7а). Этот переход обусловлен уменьшением диффузионного сопротивления слоя за счет увеличения объема макропор, когда связующего в слое становится меньше (Рис. 7б).

Важным фактором, влияющим на транспорт воды в слое, является

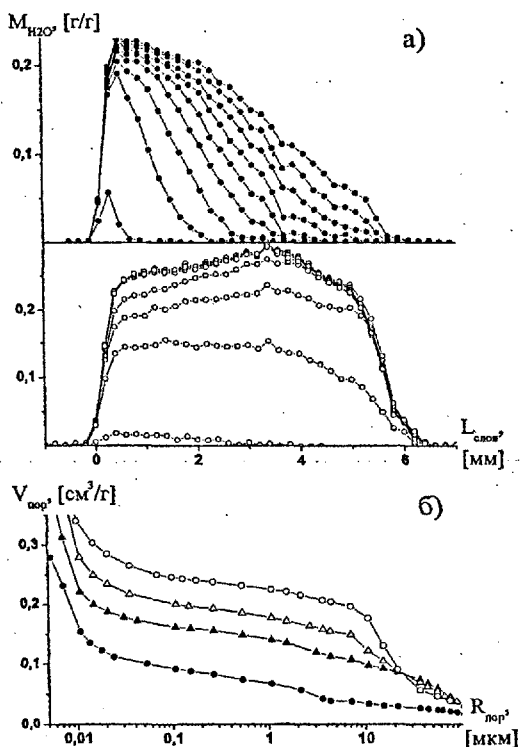


Рис. 7. а) Профили влагосодержания M_{H_2O} ($L_{\text{слой}}$) через каждые 86 минут и б) интегральный объем пор $V_{\text{пор}}$ в слоях «CaCl₂(24 масс.%) / оксид алюминия» с различным содержанием связующего: ●-20%, ▲-10%, △-5%, и ○-2.5 масс.%.

размер исходных зерен $R_{гр}$. Его увеличение приводит к росту среднего размера макропор и переходу в режим внутридиффузионного торможения (Рис. 8), который обусловлен как возрастанием диффузионного сопротивления в зерне $R_{гр}^2/D_{эфф}$, так падением сопротивления в слое $L_{слоя}^2/D_{слоя}(R_{микро})$.

Несколько более сложным образом на динамику сорбции воды влияет содержание соли. Так, если профили влагосодержания изначально имеют прямоугольную форму, т.е. $L_{слоя}^2/D_{слоя} \ll R_{гр}^2/D_{эфф}$ и лимитирует диффузия в зерне, то уменьшение содержания соли не изменяет их форму. По данным ртутной порометрии в этом случае объем макропор не изменяется, следовательно, соль располагается в мезопорах, а кинетика сорбции определяется процессами в единичном зерне. Из кривых сорбции, полученных интегрированием профилей $M_{H_2O}(L_{слоя})$, видно, что при уменьшении содержания соли сорбционное равновесие в слое достигается быстрее (Рис. 9), что согласуется с результатами, полученными в главе III для единичных зерен этого сорбента.

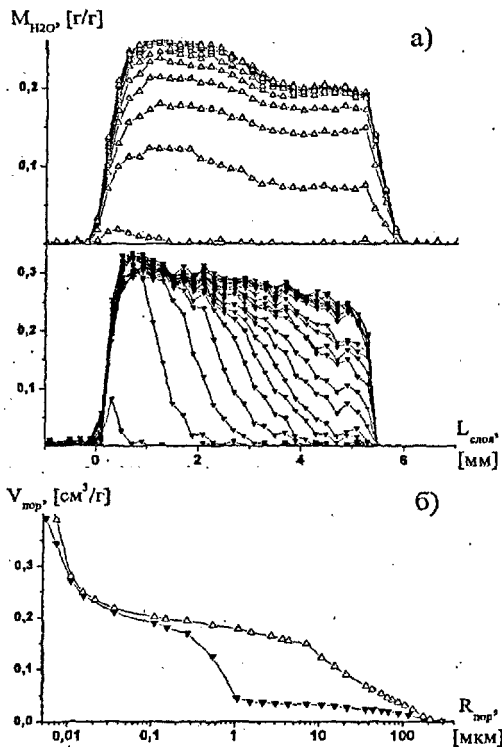


Рис. 8. а) Профили влагосодержания через каждые 86 минут и б) интегральный объем пор в слоях «CaCl₂/оксид алюминия» на основе зерен размером 0.04+0.056 мм (▼) и 0.25+0.5 мм (▲).

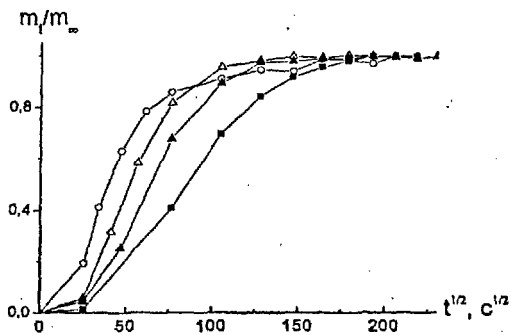


Рис. 9. Интегральные кривые сорбции воды в слое «CaCl₂/оксид алюминия» с 5 масс.% связующего и различным содержанием соли: ■- 22%, ▲-15%, △-10% и ○- 4 масс. %.

Если же связующего достаточно много ($L^2_{\text{слоя}}/D_{\text{слоя}} \gg R_{\text{гр}}^2/D_{\text{эфф}}$), то динамика влагопереноса зависит также и от содержания соли (Рис. 10а). При уменьшении w_{CaCl_2} увеличиваются и размер и объем макропор (Рис. 10б), что приводит к росту $D_{\text{слоя}}(R_{\text{макро}})$. Это, вероятно, и является причиной уменьшения сопротивления слоя и изменения режима влагопереноса.

Можно предположить, что распределение соли в порах в ходе синтеза зависит от содержания связующего. Если его мало, то большая часть соли локализуется в мезопорах исходных частиц. В случае, когда связующего много, значительная часть соли накапливается в макропорах, замедляя в них транспорт воды и способствуя тем самым переходу во внутридиффузионный режим.

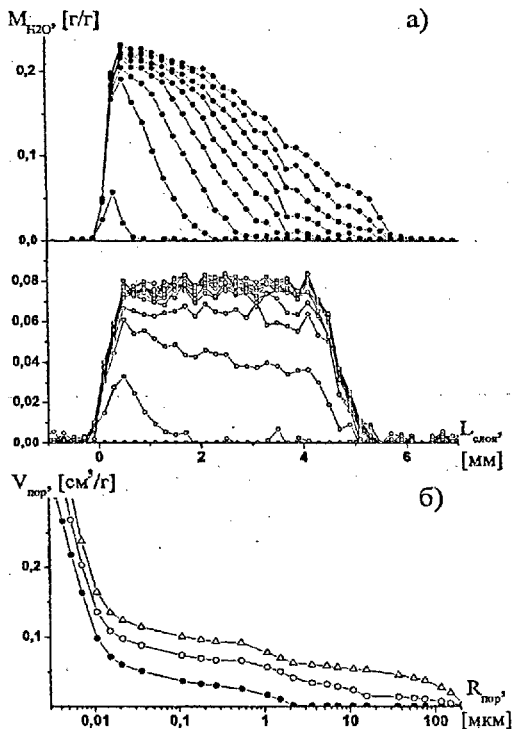


Рис. 10. а) Профили влагосодержания через каждые 86 минут и б) интегральный объем пор в слоях «CaCl₂/оксид алюминия» с различным содержанием соли: ●-24%, ○-5% и △- 0 масс. %.

Из временной эволюции профилей сорбированной воды, измеренных для «CaCl₂/оксид алюминия» (содержание соли 24 масс.%, связующего – 20 масс.%) методом ЯМР-томографии при $P_0/P_{\text{H}_2\text{O}}=0.32$, методом Больцмана-Матано рассчитан эффективный коэффициент диффузии воды в слое $D_{\text{слоя}}$ в зависимости от влагосодержания $M_{\text{H}_2\text{O}}$. Он монотонно падает с $(8 \pm 3) \cdot 10^{-10}$ до $(0.55 \pm 0.05) \cdot 10^{-10}$ м²/с при уменьшении равновесного влагосодержания с 0.21 г/г до 0.09 г/г. Ускорение транспорта при большом влагосодержании, по-видимому, связано с дополнительным каналом массопереноса по жидкой фазе.

Метод ^1H ЯМР-томографии не позволяет получить информацию о динамике поглощения первых порций воды, поскольку оно приводит к образованию в порах твердых гидратов $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ ($N = 1$ и 2). В этой области влагосодержаний его успешно дополняет уникальный метод γ -просвечивания, чувствительность которого не зависит от фазового состояния адсорбированной воды. Это позволило измерить профили распределения воды в слое не только при высоких значениях относительного давления $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_0 = 0.32$, но и при $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_0 = 0.14$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_0 = 0.07$, которым соответствуют равновесные количества сорбированной воды $N_{\text{H}_2\text{O}} \approx 4$ моль/моль CaCl_2 и $N_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2$ моль/моль CaCl_2 (Рис. 11а).

Из данных γ -просвечивания по зависимости квадрата смещения фронта сорбции от времени оценен коэффициент диффузии воды. Для относительных давлений $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_0 = 0.32$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_0 = 0.14$ он оказался равным $1.9 \cdot 10^{-10}$ и $0.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, соответственно (Рис. 11). Замедление фронта и его размытие, возможно, обусловлены увеличением вклада медленной реакции образования гидратов в порах.

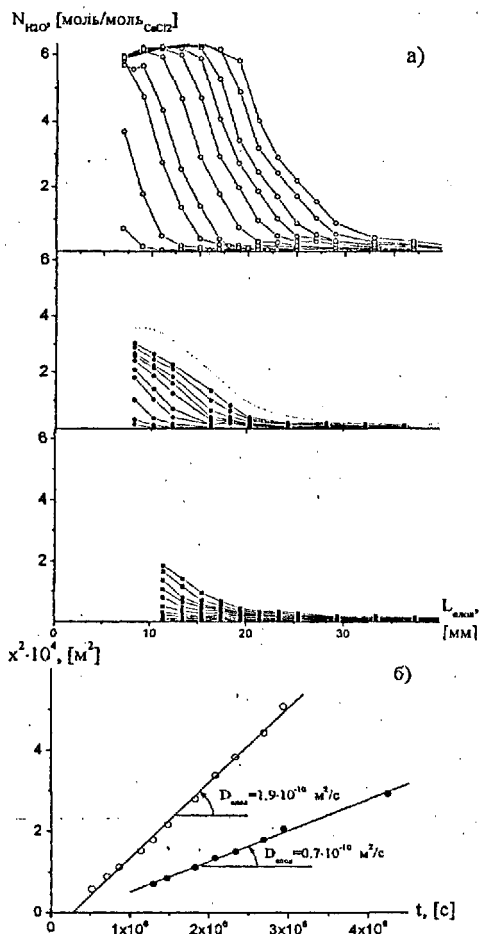


Рис. 11. а) Профили влагосодержания через каждые 3-4 дня, полученные методом γ -просвечивания, и б) зависимость от времени квадрата смещения фронта сорбции $x^2(t)$ в слое « $\text{CaCl}_2(24 \text{ масс.}\%)/\text{оксид алюминия}$ ». $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_0 = 0.32$ (○), $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_0 = 0.14$ (●) и $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_0 = 0.07$ (■).

Полученные количественные данные по динамике сорбции воды в консолидированном слое исследованных композитных сорбентов могут быть использованы для оптимизации состава и пористой структуры слоя в зависимости от требований заданного приложения. Так, в заключительном разделе диссертации проведен анализ требований к слою сорбента (оптимальные размер частиц, содержание связующего и соли), обеспечивающему оптимальную динамику сорбции воды для типичного цикла адсорбционного теплового насоса. Показано, как, используя оптимальный слой композита «CaCl₂/оксид алюминия», можно достичь удельной мощности 0.5-1 кВт на 1 кг сорбента, которая представляет интерес с точки зрения практики.

Список цитируемой литературы

1. *J. Crank* The mathematics of diffusion // Oxford at the clarendon press, 1956.
2. *D.M. Ruthven, L.K. Lee, H.Yucel*. Kinetics of nonisothermal sorption: Systems with bed diffusion control // *AIChE*, V.27, 1981. — P. 654.
3. *J. Kaerger, D.M Ruthven*. Diffusion in zeolites and other microporous solids. // John Willy, New York, 1992.
4. *F.A.L. Dullien*. Porous media, fluid transport and pore structure // Academic Press, New York Chap.3, 1979.
5. *Я. Де Бур*. Динамический характер адсорбции // Москва: изд-во иностр. Лит-ры, 1962.

ВЫВОДЫ

1. Термогравиметрическим методом в диапазоне $T = 30+70^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6+80$ мбар изучены изотермическая и неизотермическая кинетики сорбции паров воды единичными зернами композитных сорбентов «CaCl₂/силикагель КСК» и «CaCl₂/оксид алюминия» с содержанием соли 5+34 масс.%. Для сорбентов на основе силикагеля показано, что кинетику можно удовлетворительно описать диффузионной моделью, при этом основным механизмом транспорта воды является Кнудсеновская диффузия. Оказалось, что коэффициент диффузии воды в порах не зависит от температуры и содержания CaCl₂ и его среднее значение равно $(3.3 \pm 0.8) \cdot 10^{-7}$ м²/с. Замедление процесса сорбции в присутствии соли, по-видимому, обусловлено частичной блокировкой пор солью. Показано, что по скорости сорбции воды композитные сорбенты не уступают силикагелю Fuji Davison RD, который в настоящее время используют в адсорбционных холодильниках и тепловых насосах.

2. Для композитов на основе оксида алюминия показано, что при малых временах кинетика сорбции воды определяется Кнудсеновской диффузией, а при больших может существенно замедляться протеканием реакции воды с дисперсной солью. Вклад этой реакции увеличивается с ростом содержания соли (от 7 до 29 масс.%) и уменьшением температуры (с 70 до 34°C). В диффузионном режиме рассчитан коэффициент диффузии воды в порах $D=(2.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, значения которого свидетельствуют о блокировке части пор солью. Для «CaCl₂/оксид алюминия» исследовано сорбционное равновесие с парами воды в диапазоне 7+29 масс.%.
3. Методами ¹H ЯМР томографии и γ-просвечивания изучена динамика поглощения воды в компактном слое исследованных сорбентов в широком диапазоне влагосодержаний (0-0.35 г/г). Показано, что относительный вклад диффузионных сопротивлений в макро- и мезопорах можно контролируемо изменять, варьируя на стадии синтеза размер исходных зерен сорбента, количество связующего и соли. Это позволяет целенаправленно осуществлять переход из режима сорбции, лимитируемого диффузией в межзеренном пространстве слоя, к режиму, лимитируемому диффузией в зерне.
4. Для первого режима измерен эффективный коэффициент диффузии воды в слое «CaCl₂/оксид алюминия» (содержание соли 24 масс.%, связующего – 20 масс.%), который монотонно падает с $(8 \pm 3) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ до $(0.55 \pm 0.05) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ при уменьшении равновесного влагосодержания с 0.21 г/г до 0.09 г/г. На основе проведенного анализа сделаны рекомендации по синтезу слоя композитного сорбента, состав и свойства которого оптимальны для достижения в адсорбционном холодильнике удельной мощности до 1 кВт/кг.

Работы соискателя по теме диссертации:

1. Гордеев Л.Г., Глазнев И.С., Малахов В.В., Аристов Ю.И. Сорбционные свойства хлорида кальция, диспергированного в порах силикагеля // Журнал физической химии. — 2003, Т. 77, №11. — С. 2019-2023.
2. Aristov Yu.I., Glaznev I.S., Freni A., Restuccia G. Kinetics of water sorption on SWS-1L (calcium chloride confined to mesoporous silica gel): influence of grain size and temperature // Chemical Engineering Science. — 2006. — Vol. 61. — P. 1453-1458.
3. Aristov Yu.I., Glaznev I.S., Gordeeva L.G., Koptyug I.V., Ilyina L.Yu., Karger J., Krause C., Dawoud B. Dynamics of water sorption on composites «CaCl₂ in silica»: single grain, granulated bed, consolidated layer // Fluid Transport in Nanoporous Materials. — 2006 © Springer. — P. 553-565.

4. *Аристов Ю.И., Глазнев И.С., Френи А., Рестучча Д.* Кинетика поглощения паров воды сорбентом «CaCl₂/SiO₂»: влияние размера гранул и температуры // Кинетика и катализ. — 2006, Т. 47, №5. — С. 793-798.
5. *Аристов Ю.И., Коптюг И.В., Гордеева Л.Г., Ильина Л.Ю., Глазнев И.С.* Динамика сорбции паров воды в слое сорбента «CaCl₂/SiO₂»; влияние пористой структуры слоя // Кинетика и катализ. — 2006, Т. 47, №5. — С. 799-804.
6. *Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Freni A., Glaznev I.S., Restuccia G.* Kinetics of water adsorption on silica Fuji Davison RD // Microporous & Mesoporous Materials. — 2006. — Vol. 96. — P.65-71.
7. *Гордеева Л.Г., Глазнев И.С., Крайнов А.В., Коптюг И.В., Аристов Ю.И.* Тепло-массоперенос при сорбции паров воды в слое сорбента «CaCl₂ в пористой матрице»: влияние пористой структуры // Материалы XXVI Сибирского теплофизического семинара. — 2002, Новосибирск, Россия. — С. 64-65.
8. *Aristov Yu.I., Koptug I.V., Glaznev I.S., Gordeeva L.G., Tokarev M.M., Ilyina L.Yu.* ¹H NMR microimaging for studying the water transport in an adsorption heat pump // Proc. Int.Conf.Sorption Heat Pumps. — 2002, Shanghai, China. — P. 125-129.
9. *Ivanov E.A., Glaznev I.S., Koptug I.V., Aristov Yu.I.* Dynamics of water sorption on consolidated layer «CaCl₂ in alumina»: NMR microscopy and modelling // Proc. XVI Int.Conf.Chem.Reactors CHEMREACTOR-16 —2003, Berlin, Germany. — P. 426-429.
10. *Глазнев И.С., Коптюг И.В., Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Аристов Ю.И.* Массоперенос воды в слое сорбента «CaCl₂/Al₂O₃»: влияние структуры слоя и количества соли // Материалы XXVII Сибирского теплофизического семинара — 2004, Новосибирск, Россия. — С. 112-113.
11. *Aristov Yu.I., Glaznev I.S., Freni A., Dawoud B., Restuccia G.* Kinetics of water sorption on composite adsorbent SWS-1L (calcium chloride confined to mesoporous silica gel) // Proc. III Int. Conf. on Heat Powered Cycles — 2004, Larnaca, Cyprus. — P. 2132-2141.
12. *Glaznev I.S., Aristov Yu.I., Koptug I.* Kinetics of water sorption on «CaCl₂ confined to silica (alumina)»: macro- vs. mesopore diffusion // Int. Seminar "Research Advances in Rational Design of Catalysts and Sorbents" — 2005, Lyon, France. — P. 78.

ГЛАЗНЕВ Иван Сергеевич
ДИНАМИКА ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ В ЗЕРНЕ И СЛОЕ
СОРБЕНТОВ CaCl₂/СИЛИКАГЕЛЬ И CaCl₂/ОКСИД АЛЮМИНИЯ.

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 01.11.2006. Заказ №

Формат 60x90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

