



4849728

На правах рукописи

ВЕСЕЛОВСКАЯ Жанна Вячеславовна

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ
АММИАКА НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ ХЛОРИДОВ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

9 ИЮН 2011

Новосибирск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН.

Научный руководитель: кандидат химических наук,
Токарев Михаил Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Гаврилов Владимир Юрьевич

доктор химических наук,
профессор Уваров Николай Фавстович

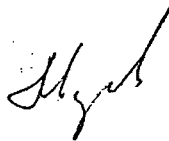
Ведущая организация: Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
г. Москва

Защита диссертации состоится "22" июня 2011 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Институте катализа СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН.

Автореферат разослан "20" мая 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.



О.Н. Мартыанов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Сорбция аммиака является важным технологическим процессом, который применяют для очистки газовых смесей, устранения аварийных выбросов и хранения аммиака, а также используют в энергосберегающих технологиях преобразования тепловой энергии. Важным качеством адсорбционных холодильных машин (АХМ) является их способность работать от доступных источников низкопотенциальной тепловой энергии, например, тепла солнца, выхлопных газов, промышленных выбросов и т.д. Использование АХМ дает возможность уменьшить нагрузку на теплоэлектростанции, сократить эмиссию углекислого газа и добиться экономической выгоды за счёт использования дешёвых источников тепла. Таким образом, АХМ являются альтернативой традиционным компрессионным холодильникам и кондиционерам, потребляющим электрическую энергию.

Диапазон рабочих температур, эффективность и мощность аммиачных АХМ находятся в прямой зависимости от выбора сорбента. Идеальный сорбент аммиака для использования в АХМ должен обладать низкой температурой регенерации, высокой динамической емкостью в заданном диапазоне температур и давлений, термической и механической стабильностью. Традиционные адсорбенты (активные угли и углеродные волокна) и хемосорбенты аммиака (неорганические соли) не отвечают одновременно всем этим требованиям и потому не могут быть оптимальным вариантом для каждого конкретного приложения АХМ. В связи с этим, актуальной задачей является синтез новых сорбционных материалов со свойствами, обеспечивающими наиболее эффективную работу холодильного устройства. Композиты «соль в пористой матрице» (КСПМ) являются перспективными материалами для применения в АХМ, так как использование неорганической соли дает принципиальную возможность

получить материал с высокой сорбционной ёмкостью и низкой температурой регенерации, а пористая матрица препятствует агрегации соли в процессе поглощения аммиака и позволяет улучшить динамику сорбции. Для композитных поглотителей паров воды и метанола известен эффект изменения сорбционных свойств соли при внесении ее в поры матрицы [1], а поскольку молекулы аммиака и воды обладают схожими физическими характеристиками, то вполне вероятно, что в реакциях с аммиаком для КСПМ также могут проявляться эффекты влияния матрицы-носителя на сорбционные свойства внесенной соли. Следовательно, сорбционное равновесие КСПМ с аммиаком требует детального исследования.

Работа выполнена в Институте катализа СО РАН в рамках планов НИР, проектов РФФИ (07-08-13620-офи_ц, 08-08-00808-а, 09-03-00916-а и 09-08-92604-КО_а) и при частичной финансовой поддержке Международного благотворительного фонда им. К.И. Замараева.

Целью диссертационной работы является изучение основных термодинамических и кинетических закономерностей сорбции аммиака композитами “соль в пористой матрице” на основе хлоридов щелочноземельных металлов, выбор и тестирование наиболее перспективных материалов для возможного использования в адсорбционных холодильниках.

Направления исследований. В рамках данной работы исследования проводили по двум основным направлениям: а) изучение сорбционного равновесия с аммиаком для КСПМ на основе хлоридов щелочноземельных металлов и различных матриц-носителей, б) исследование динамики сорбции аммиака КСПМ в условиях цикла адсорбционного холодильника.

Методы исследований. Сорбционное равновесие КСПМ с аммиаком изучали методом измерения изостер сорбции. Из уравнения изостер определяли значения теплоты и энтропии сорбции на композитах в зависимости от содержания аммиака. Динамику сорбции в лабораторных условиях изучали методом большого температурного скачка в квази-

изобарических условиях, а затем проводили испытания сорбента непосредственно в прототипе сорбционного холодильника.

На защиту выносятся:

- экспериментальные данные по сорбционному равновесию аммиака с композитными сорбентами «CaCl₂/оксид алюминия», «CaCl₂/вермикулит», «CaCl₂/углеродная ткань», «SrCl₂/оксид алюминия», «SrCl₂/вермикулит», «BaCl₂/оксид алюминия», «BaCl₂/вермикулит», «BaCl₂/Сибунит», измеренные при различных температурах (20÷90°С) и давлениях аммиака (0.1 ÷ 9 бар);

- данные по динамике сорбции и десорбции аммиака композитным сорбентом «BaCl₂/вермикулит» в зависимости от величины переохлаждения или перегрева сорбента относительно равновесной температуры химической реакции между хлоридом бария и аммиаком;

- данные по испытанию прототипа адсорбционного холодильника на основе композитного сорбента аммиака «BaCl₂/вермикулит», работающего от источника низкопотенциального тепла.

Научная новизна работы состоит в том, что

- для композитных сорбентов «CaCl₂/оксид алюминия», «CaCl₂/вермикулит», «CaCl₂/углеродная ткань», «SrCl₂/оксид алюминия», «SrCl₂/вермикулит», «BaCl₂/оксид алюминия», «BaCl₂/вермикулит», «BaCl₂/Сибунит» исследовано сорбционное равновесие с аммиаком и определены значения теплоты и энтропии сорбции в зависимости от содержания аммиака. Показано, что сорбционное равновесие дисперсной соли с аммиаком может отличаться от такового для массивной соли;

- для композитного сорбента «BaCl₂/вермикулит» изучена динамика сорбции в условиях цикла адсорбционного холодильника, определены эффективные константы скорости сорбции и десорбции в зависимости от давления аммиака и температуры, а также вычислены значения эффективного коэффициента теплоотдачи;

- предложена методика математического расчёта параметров эффективности АХМ в динамическом режиме.

Практическая польза. Результаты исследования сорбционного равновесия композитных сорбентов с аммиаком могут быть использованы для оценки эффективности АХМ на основе этих композитов и последующего отбора наиболее перспективных материалов для основных приложений АХМ (глубокой заморозки, получения льда и кондиционирования воздуха).

Апробация работы. Основные результаты представлены на Российских и Международных конференциях, среди которых III Всероссийская конференция молодых ученых “Фундаментальные проблемы новых технологий в третьем тысячелетии” (Томск, 2006), международный семинар «Thermal Energy Conversion, Conservation and Storage Meeting» (Coventry, Great Britain, 2008), Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2008), региональный научно-технический форум «СибХИТ-2009» (Новосибирск, 2009) и 7-й семинар СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение” (Новосибирск, 2010). Работа также была представлена на Ежегодном Конкурсе Научно-исследовательских работ Института катализа СО РАН в 2010 году.

Публикации. Материалы диссертации представлены в 12 публикациях, среди которых 5 статей в рецензируемых журналах и 7 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 данных и подготовке статей к публикации. Часть экспериментов проведена в сотрудничестве с М.М. Токаревым, В.Е. Шароновым, Т.Н. Кригер, А.Н. Шмаковым (ИК СО РАН), Р. Крайтофом, С. Меткалфом, З. Тамэно-Телто и Р. Торпом (Уорикский университет, Великобритания) при непосредственном участии автора.

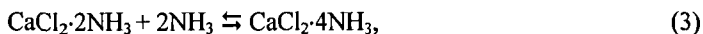
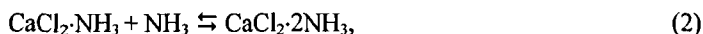
Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, основных выводов и списка цитированной литературы, включающего 143 наименования. Работа изложена на 158 страницах, содержит 67 рисунков и 31 таблицу.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

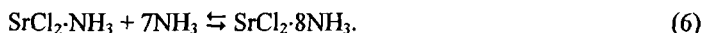
Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели работы и дано краткое описание структуры диссертации.

В **Главе 1** (Литературный обзор) описан принцип действия сорбционных холодильных машин и обобщена информация о свойствах и практическом применении различных типов поглотителей аммиака (абсорбенты, адсорбенты, хемосорбенты, композитные сорбенты). Обсуждаются критерии выбора активной соли и матрицы-носителя для композитных сорбентов аммиака. На основе анализа литературных данных показано, что наиболее подходящими хемосорбентами для АХМ, работающих от источника низкопотенциального тепла, являются хлориды щелочноземельных металлов: CaCl_2 , SrCl_2 и BaCl_2 .

Для хлорида кальция существуют 4 аммиачных комплекса: $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, которые могут последовательно превращаться друг в друга по следующей схеме:



Хлорид стронция образует только 2 устойчивых аммиачных комплекса: $\text{SrCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ и $\text{SrCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. Таким образом, поглощение аммиака этой солью протекает в 2 стадии:



Особенностью хлорида бария является то, что у этой соли существует только один устойчивый аммиачный комплекс $BaCl_2 \cdot 8NH_3$, и потому в системе $BaCl_2-NH_3$ протекает только одна химическая реакция:



Анализ литературы также позволил определить круг наиболее подходящих носителей для композитных сорбентов: оксид алюминия, вспученный вермикулит и углеродные носители (Сибунит, углеродная ткань). Выбранные носители имеют различную пористую структуру: вспученный вермикулит содержит в основном макропоры, $\gamma-Al_2O_3$ и Сибунит - мезопоры, а углеродная ткань - микропоры.

В заключение Главы 1 сформулированы основные задачи работы.

В Главе 2 (Экспериментальная часть) описаны материалы и методики, которые использовали для приготовления композитных сорбентов. Соль в поры вносили методом пропитки сухой матрицы водными растворами солей (хлорида кальция, хлорида стронция и хлорида бария) по влагоемкости с последующей сушкой. Синтезированные композиты (табл. 1) были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (азотная и ртутная порометрия, рентгенофазовый анализ, дифференцирующее растворение).

Таблица 1. Основные характеристики композитных сорбентов

Название композита	Активная соль	Матрица-носитель	Содержание соли, масс.%
Ca-A-10	CaCl ₂	$\gamma-Al_2O_3$	9.7
Ca-A-20			19.6
Ca-A-30			29.9
Ca-V-63		Вермикулит	63.4
Ca-УТ-31		Углеродная ткань	31.0
Sr-A-15	SrCl ₂	$\gamma-Al_2O_3$	14.5
Sr-V-50		Вермикулит	49.6
Ba-A-16	BaCl ₂	$\gamma-Al_2O_3$	15.7
Ba-V-45		Вермикулит	44.9
Ba-Sib-19		Сибунит-7	18.6

Результаты исследования исходных образцов свидетельствуют о том, что соль расположена в порах матриц носителей, а состояние соли зависит от ее содержания в композите и от природы матрицы (рис. 1). Так, для композитов на основе вермикулита характерны узкие рефлекссы, соответствующие рентгенограммам массивных солей, что свидетельствует о том, что соль находится в хорошо окристаллизованном состоянии. При внесении 10 масс.% хлорида кальция в мезопоры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вся соль находится в ретитгеноаморфном состоянии, а при увеличении содержания соли до 30 масс.% появляются уширенные рефлекссы, соответствующие дисперсному кристаллическому хлориду кальция.

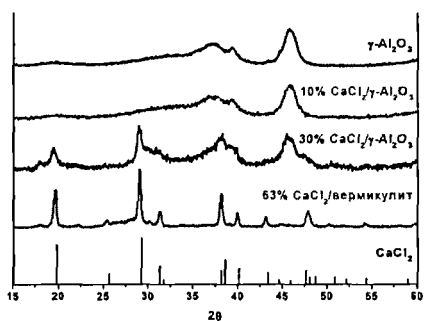


Рис. 1 Рентгенограммы композитных сорбентов на основе хлорида кальция ($T=200^\circ\text{C}$)

В этой главе также представлены экспериментальные методы исследования сорбционного равновесия композитных сорбентов с аммиаком и динамики сорбции, а также описано устройство прототипа адсорбционного холодильника.

Сорбционное равновесие изучали методом прямого измерения изостер сорбции в диапазоне температур от 20 до 90°C и давлений от 0.1 до 9 бар. Для этого в предварительно вакуумированный адсорбер с композитным сорбентом напускали фиксированное количество аммиака, а затем измеряли зависимость равновесного давления над сорбентом от температуры при постоянной величине сорбции w , которую рассчитывали в масс. %:

$$w = \frac{m_{\text{NH}_3(\text{адс})}}{m_0} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{NH}_3(\text{адс})}$ - масса адсорбированного аммиака и m_0 - масса композитного сорбента. Для того чтобы провести сравнение сорбционных свойств

композитных сорбентов и соответствующих массивных солей, величину сорбции аммиака представляли в виде мольного соотношения N :

$$N = \frac{V_{NH_3(адс)}}{V_s},$$

где $V_{NH_3(адс)}$ и V_s - количество молей адсорбированного аммиака и неорганической соли в образце, соответственно.

Экспериментальные изостеры сорбции в координатах уравнения Клаузиуса – Клапейрона $\ln P - 1/T$ представляют собой прямые линии (рис. 2 и 3), из тангенса угла наклона которых определяли теплоту сорбции аммиака, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, - энтропию сорбции:

$$\ln(P) = A + B/T,$$

где $A = -\Delta S/R$, $B = \Delta H/R$ (ΔS – энтропия сорбции аммиака, ΔH –энтальпия сорбции аммиака, R –универсальная газовая постоянная).

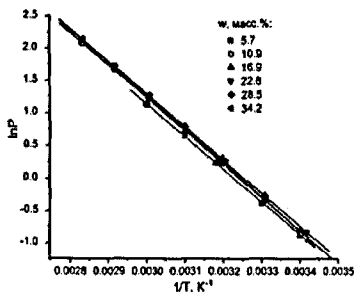


Рис. 2. Изостеры сорбции аммиака на композите Sr-V-50

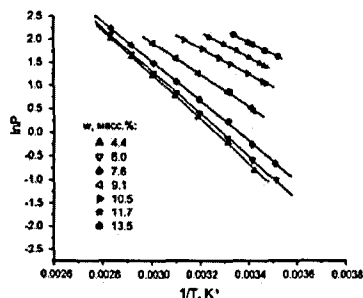


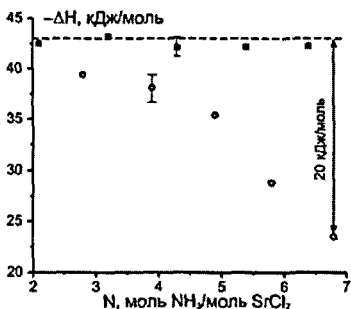
Рис. 3. Изостеры сорбции аммиака на композите Sr-A-15

Изучение кинетики сорбции и десорбции аммиака в квази-изобарических условиях, имитирующих цикл АХМ, проводили методом большого температурного скачка [2]. Монослой сорбента Ва-V-45 был расположен на тонкой металлической подложке-теплообменнике. Резкий скачок температуры подложки вызывал переохладение или перегрев композита относительно равновесной температуры химической реакции (7) при заданном давлении и инициировал сорбцию или десорбцию аммиака. Из зависимости изменения давления в системе от времени определяли степень

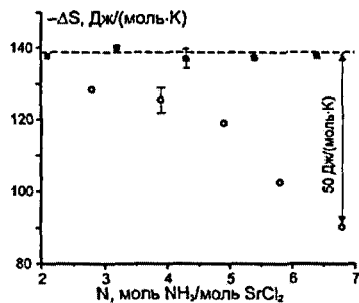
превращения химической реакции $x(t)$. Измерения проводили в диапазоне давлений аммиака $P_{\text{NH}_3} = 5.8 \div 15.8$ бар, варьируя величину переохлаждения или перегрева сорбента относительно равновесной температуры реакции (7): $\Delta T = 4 \div 33$ °С.

В Главе 3 изложены результаты исследования сорбционного равновесия синтезированных композитных сорбентов с аммиаком. Оказалось, что положение и наклон изостер сорбции для композитов на основе одной и той же соли зависит от выбора матрицы-носителя. Для всех композитов на основе вспученного вермикулита изостеры практически совпадают друг с другом в области величин сорбции, соответствующих протеканию химических реакций (1) - (7) поглощения аммиака массивными солями или их аммиачными производными (рис. 2). Помещение соли в микро- и мезопоры углеродных матриц и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к тому, что при изменении величины сорбции изостеры оказываются сдвинутыми друг относительно друга в широком диапазоне температур и давлений (рис. 3).

Теплоты и энтропии сорбции для сорбентов на основе вспученного вермикулита во всем диапазоне измеренных величин сорбции аммиака оказались близки к значениям теплоты и энтропии для соответствующих химических реакций между солью и аммиаком (рис. 4). Для композитных сорбентов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и углеродных матриц значения теплоты и энтропии сорбции зависят от количества сорбированного аммиака и уменьшаются по сравнению со значениями для массивной соли на $2\text{--}20$ кДж·моль⁻¹ и $7\text{--}50$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, соответственно (рис. 4). Таким образом, помещение соли в поры вермикулита не влияет на её сорбционные свойства, и эта пористая матрица выполняет только функцию диспергирующей среды, препятствующей агрегации частиц соли. При помещении соли в мезо- и микропоры матриц-носителей происходит существенное изменение её сорбционных свойств.



(а)



(б)

Рис. 4. Значения теплоты (а) и энтропии (б) сорбции аммиака на композитах Sr-V-50 (■) и Sr-A-15 (○) в зависимости от величины сорбции. Данные для массивного SrCl_2 показаны штриховой линией.

На основе измеренных изостер были построены изотермы сорбции аммиака на композитных сорбентах. Для определения влияния соли на сорбционную емкость композитных материалов было проведено сравнение полученных изотерм с изотермами сорбции на немодифицированных носителях: вспученном вермикулите, Сибуните и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Было показано, что при нанесении активной соли сорбционная емкость материала существенно увеличивается и растет по мере увеличения содержания соли в композите. В результате для композита на основе вермикулита, содержащего 63% CaCl_2 по массе, сорбционная емкость достигает значения 70 масс.% (или 0.7 г/г), что представляет большой практический интерес.

Для композитных сорбентов на основе макропористого вермикулита характерен моновариантный тип равновесия с парами аммиака. Изотермы сорбции для этих композитов имеют ступенчатый вид (рис. 5-7) и совпадают с изотермами, построенными на основе литературных данных для соответствующих массивных солей. Таким образом, в порах вспученного

вермикулита, по-видимому, протекают те же химические реакции, что и в массивных системах (1-7). При внесении солей в поры мезо- и микропористых матриц ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Сибунит, углеродная ткань) изотермы сорбции отклоняются от изотерм для массивных солей (рис. 5-7). Величина сорбции для этих композитов плавно растет по мере увеличения давления аммиака, и сорбционное равновесие с аммиаком приобретает дивариантный характер. Такое изменение сорбционных свойств соли может быть связано с тем, что соль в порах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Сибунита и углеродной ткани находится в ультрадисперсном состоянии, и для неё возможно проявление «размерного эффекта» - зависимости термодинамических свойства вещества от размеров частиц [3]. Другим возможным объяснением изменения сорбционных свойств соли является её взаимодействие с носителем.

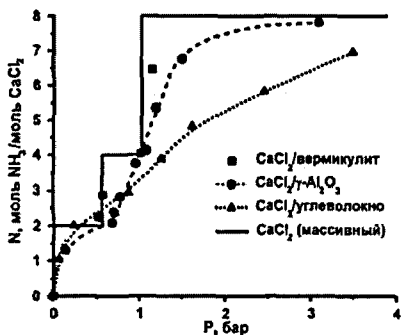


Рис. 5. Изотермы сорбции аммиака ($T = 30^\circ\text{C}$) для композитов на основе CaCl_2 и для массивной соли.

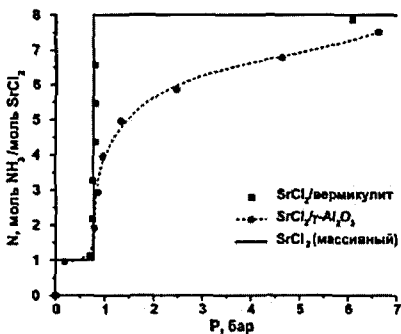


Рис. 6. Изотермы сорбции аммиака ($T=30^\circ\text{C}$) для композитов на основе SrCl_2 и для массивной соли.

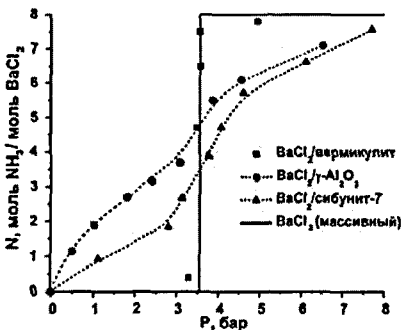


Рис. 7. Изотермы сорбции аммиака ($T=30^\circ\text{C}$) для композитов на основе BaCl_2 и для массивной соли

Изменение фазового состава композитных сорбентов в условиях сорбции аммиака было изучено методом рентгенофазового анализа *in situ*. Образование кристаллических аммиакатов соли в порах вспученного вермикулита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ было подтверждено для композитных сорбентов на основе хлорида кальция (рис. 8 и 9).

В процессе сорбции аммиака на композите Ca-V-63 (рис. 8) фаза исходного хлорида кальция исчезает, и происходит образование кристаллического аммиаката $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, структура которого описана в [4]. Затем $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ постепенно превращается в новую фазу - предположительно в аммиакат $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, кристаллическая структура которого в литературе не описана.

Хлорид кальция в составе композита Ca-A-20 находится в рентгеноаморфном состоянии (рис. 9), однако в процессе сорбции аммиака (при давлении 1.6 бар) на рентгенограммах наблюдается последовательное образование кристаллических фаз аммиачных комплексов хлорида кальция: $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ (предположительно) и $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, описанного в [4].

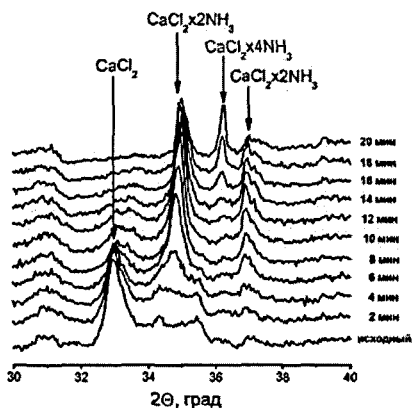


Рис. 8. Рентгенограммы образца Ca-V-63 в процессе сорбции аммиака ($P_{\text{NH}_3} = 1$ бар, $T = 30^\circ\text{C}$)

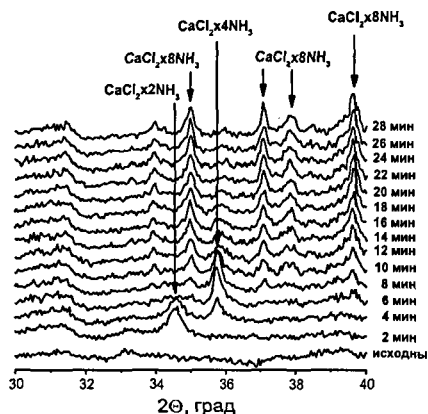


Рис. 9. Рентгенограммы образца Ca-A-20 в процессе сорбции аммиака ($P_{\text{NH}_3} = 1.6$ бар, $T = 30^\circ\text{C}$)

Изучение сорбции аммиака композитами на основе хлорида бария методом рентгенофазового анализа *in situ* (рис. 10 и 11) показало, что соль, диспергированная в порах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, может сорбировать аммиак без перестроения кристаллической решетки (при давлении 1 бар и температуре 30°C). В композите Ва-А-16 хлорид бария присутствует в композите в виде 2 фаз – орторомбической и гексагональной. Из изотермы сорбции (рис. 7) можно видеть, что в этих условиях композит Ва-А-16 сорбирует аммиак, хотя для образования кристаллического аммиаката $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ в массивной системе требуется более высокое давление аммиака. Оказалось, что в указанных условиях сорбция аммиака сопровождается сдвигом рефлексов для обеих фаз в область более низких углов (рис. 10). Таким образом, происходит изменение межплоскостных расстояний в кристаллах хлорида бария, а образования новой фазы аммиачного комплекса $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ не происходит. Такой эффект можно объяснить образованием в порах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ твёрдого раствора $\text{BaCl}_2 \cdot x\text{NH}_3$, где x – переменная величина. В то же время, для композитного сорбента Ва-V-45 на основе макропористого вермикулита, не наблюдается изменения исходной дифракционной картины при

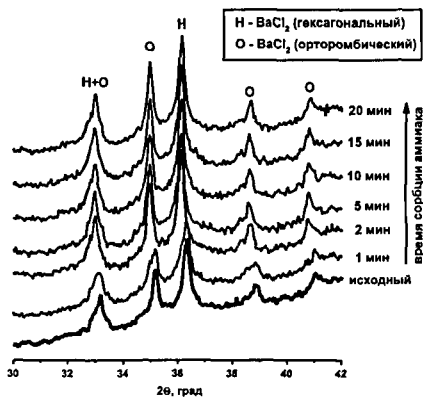


Рис. 10. Рентгенограммы образца Ва-А-16 в процессе сорбции аммиака ($P_{\text{NH}_3} = 1$ бар, $T = 30^\circ\text{C}$)

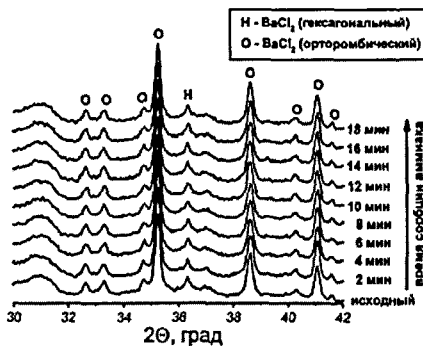


Рис. 11. Рентгенограммы образца Ва-V-45 в процессе сорбции аммиака ($P_{\text{NH}_3} = 1$ бар, $T = 30^\circ\text{C}$)

помещении образца в атмосферу аммиака при $P = 1$ бар и $T = 30^\circ\text{C}$ (рис. 11). Таким образом, способность хлорида бария поглощать аммиак без перестроения кристаллической решетки является следствием диспергирования соли в порах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На основе полученных экспериментальных данных были проведены оценки термодинамической эффективности адсорбционного холодильника, работающего на основе рабочей пары «композит-аммиак», и выделены наиболее перспективные сорбенты для ряда приложений (глубокой заморозки, получения льда и кондиционирования воздуха). В частности, для кондиционирования воздуха наиболее перспективным оказался композит Ва-V-45 на основе хлорида бария и вермикулита, который требует самой низкой температуры регенерации (всего 68°C) и характеризуется наибольшей эффективностью преобразования тепловой энергии (холодильным коэффициентом).

В Главе 4 изложены результаты изучения динамики сорбции и десорбции аммиака композитом Ва-V-45 в квазиизобарических условиях, имитирующих цикл адсорбционного кондиционирования воздуха. Было показано, что зависимость степени превращения от времени $x(t)$ для всех кинетических кривых (рис. 12) удовлетворительно описывается экспоненциальным уравнением:

$$x(t) = 1 - \exp(-kt),$$

где k – константа скорости сорбции или десорбции в заданных условиях. Она изменяется от $1.4 \cdot 10^{-3}$ до $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ и линейно зависит от ΔT – величины переохлаждения сорбента на стадии сорбции или перегрева на стадии десорбции относительно равновесной температуры реакции (7) между солью и аммиаком при заданном давлении:

$$k = \frac{\alpha \cdot S}{\Delta H_r \cdot \Delta N} \cdot \Delta T,$$

где α – эффективный коэффициент теплоотдачи между гранулами сорбента и металлической подложкой, S – площадь контакта между гранулами и металлической подложкой ($S = 1.96 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$), ΔN – общее количество сорбированного аммиака, $\Delta H_r = 36.7 \text{ кДж/моль}$ – теплота химической реакции между хлоридом бария и аммиаком.

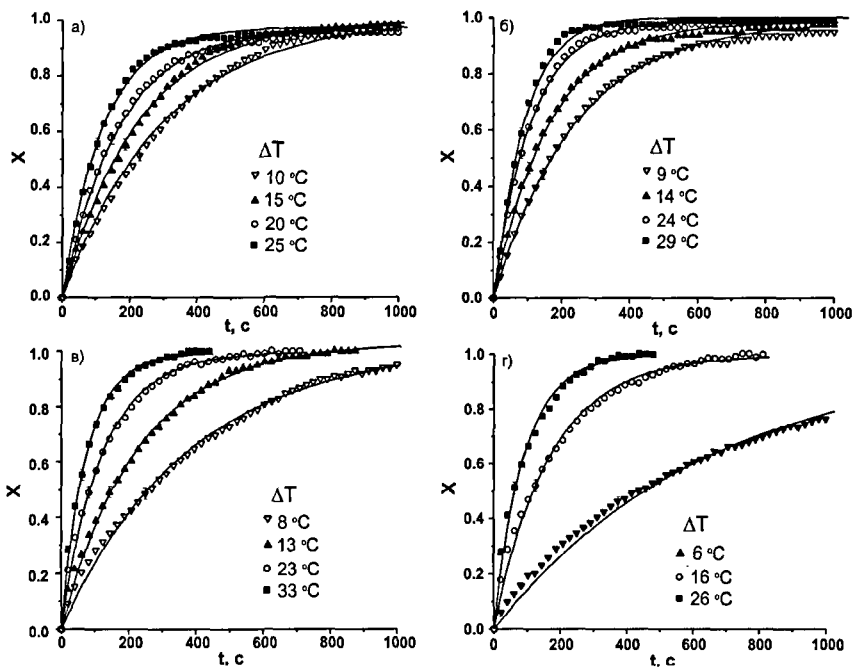


Рис. 12. Кинетические кривые сорбции и десорбции аммиака композитным сорбентом « BaCl_2 /вермикулит»: а) сорбция при $P = 5.8$ бар, б) сорбция при $P = 6.9$ бар, в) десорбция при $P = 12.2$ бар, г) десорбция при $P = 15.8$ бар.

Установлено, что определяющую роль в процессах сорбции и десорбции аммиака играет теплоперенос, а диффузионными затруднениями в монослое сорбента можно пренебречь. Эффективный коэффициент теплоотдачи составил $90 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ для фракции сорбента 1.0-2.0 мм и $115 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ для фракции сорбента 0.5-1.0 мм.

В Главе 5 описаны результаты испытания композитного материала «BaCl₂/вермикулит» в лабораторном прототипе сорбционного кондиционера (лаборатория проф. Р. Крайтофа, Уорикский университет, Великобритания). Было показано, что при использовании для регенерации сорбента низкопотенциального тепла с температурой 80-90°C холодильный коэффициент устройства составляет 0.53-0.55, а удельная мощность - от 300 до 680 Вт/кг. Моделирование динамических характеристик цикла кондиционера позволило разработать рекомендации по оптимизации рабочего цикла холодильника путем подбора оптимальных продолжительностей стадий сорбции и регенерации. По своей эффективности аммиачный сорбционный холодильник, использующий разработанный композит, оказался конкурентоспособным по сравнению с описанными в литературе адсорбционными устройствами на основе других адсорбентов.

ВЫВОДЫ

1. Путем внесения хлоридов кальция, стронция и бария в поры различных матриц-носителей (γ -оксид алюминия, вермикулит, Сибунит, углеродная ткань) синтезированы композиты «соль в пористой матрице», специализированные для поглощения аммиака. Их сорбционное равновесие с NH₃ изучено при температурах 20 – 90°C и давлениях 0.1 – 9.0 бар. Показано, что модифицирование матрицы солью увеличивает сорбционную емкость материала по отношению к аммиаку вплоть до 0.7 г NH₃ на 1 г композита.

2. Установлено, что диспергирование соли в порах может приводить к изменению сорбционного равновесия соли с аммиаком по сравнению с массивными системами. В микро- и мезопорах оксида алюминия и углеродных матриц равновесие носит дивариантный характер. Значения теплоты и энтропии сорбции уменьшаются на 2 – 20 кДж·моль⁻¹ и 7 – 50 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, соответственно, с ростом количества сорбируемого аммиака.

Для композитов на основе макропористого вермикулита наблюдается моновариантное равновесие, а значения теплоты и энтропии сорбции близки к таковым для соответствующих массивных солей.

3. В квазиизобарических условиях исследована динамика сорбции и десорбции аммиака композитом « BaCl_2 /вермикулит», инициированная быстрым изменением температуры подложки. Показано, что кинетические кривые удовлетворительно описываются экспоненциальным законом с константой скорости, которая линейно зависит от величины перегрева или переохлаждения сорбента и изменяется от $1.4 \cdot 10^{-3}$ до $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Определены значения эффективного коэффициента теплоотдачи от подложки к сорбенту $\alpha = 90 \div 115 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

4. Композит « BaCl_2 /вермикулит» испытан в прототипе адсорбционного холодильника, работающем от источника низкопотенциального тепла с температурой $80 - 90^\circ\text{C}$. Значения холодильного коэффициента $0.53 - 0.55$ и удельной мощности $300 - 680 \text{ Вт}/\text{кг}$ показывают, что этот композитный сорбент аммиака является перспективным для систем адсорбционного охлаждения.

Работы соискателя по теме диссертации:

1. Sharonov V.E., Veselovskaya J.V., Aristov Yu.I. Ammonia sorption on composites ‘ CaCl_2 in inorganic host matrix’: isosteric chart and its performance // Int. J. Low Carbon Tech. – 2006. – V.1 – N. 3 – P. 191-200.

2. Veselovskaya J.V., Tokarev M.M., Aristov Yu.I. Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation: 1. Barium chloride in various matrices // Appl. Therm. Eng. – 2010. – V. 30 – N. 6–7. – P. 715–723.

3. Tokarev M.M., Veselovskaya J.V., Yanagi H., Aristov Yu.I. Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat

transformation: 2. Calcium chloride in ACF felt // Appl. Therm. Eng. – 2010. – V. 30 – N. 8–9. – P. 845–849.

4. Veselovskaya J.V., Critoph R.E., Thorpe R.N., Metcalf S., Tokarev M.M., Aristov Yu.I. Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation: 3. Testing of “BaCl₂/vermiculite” composite in the lab-scale adsorption chiller // Appl. Therm. Eng. – 2010. – V. 30 – N. 10. – P. 1188–1192.

5. Veselovskaya J.V., Tokarev M.M. Novel ammonia sorbents “porous matrix modified by active salt” for adsorptive heat transformation: 4. Dynamics of quasi-isobaric sorption and desorption on BaCl₂/vermiculite // Appl. Therm. Eng. – 2011. – V. 31 – N. 4. – P. 566–572.

6. Sharonov V.E., Veselovskaya J.V., Aristov Yu.I., Ammonia sorption on composites “CaCl₂ in inorganic host matrix”: isosteric chart and freezing COP, Proc. VI Int. Seminar “Heat pipes, heat pumps, refrigerators” (12-15 September 2005, Minsk, Belarus) – Minsk, 2005.

7. Веселовская Ж.В., Композитные сорбенты аммиака типа «соль в пористой матрице» // Мат-лы III Всероссийской Конференции молодых ученых “Фундаментальные проблемы новых технологий в третьем тысячелетии” (3-6 Марта 2006, Томск) – Томск, 2006

8. Sharonov V.E., Veselovskaya J.V., Aristov Yu.I., Zhong Y., Critoph R.E. New composite adsorbent of ammonia «BaCl₂ in vermiculite» for adsorptive cooling // Proc. Int. Conf. «Heat powered cycles 2006» (12-14 September 2006, Newcastle, Great Britain) - Newcastle, 2006.

9. Веселовская Ж.В., Композитные сорбенты аммиака типа «соль в пористой матрице» для задач сорбционного охлаждения // Мат-лы Всероссийской конференции «Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа» (16-19 мая 2007 года, Новосибирск) – Новосибирск, 2007.

10. Веселовская Ж.В., Нанокompозитные сорбенты аммиака на основе хлорида бария: структура, свойства, применение // Мат-лы Всероссийской научной молодёжной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (19-23 мая 2008 года, Омск) – Новосибирск, 2008.

11. Веселовская Ж.В., Разработка новых композитных сорбентов аммиака для технологии сорбционного кондиционирования воздуха // Мат-лы регионального научно-технического форума «СибХИТ-2009» (14-18 сентября 2009 года, Новосибирск) - Новосибирск, 2009.

12. Веселовская Ж.В., Токарев М.М. Влияние химического и фазового состава на термодинамические свойства композитных сорбентов аммиака // Мат-лы 7-го семинара СО РАН – УрО РАН “Термодинамика и материаловедение” (2-5 февраля 2010 г., Новосибирск) - Новосибирск, 2010.

Цитируемая литература:

1. Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г., Токарев М.М. Композитные сорбенты «соль в пористой матрице»: синтез, свойства, применение. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2008. – 362 с.
2. Aristov Yu.I., Dawoud B., Glaznev I.S., Elyas A. A new methodology of studying the dynamics of water sorption/desorption under real operating conditions of adsorption heat pumps: Experiment // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2008. – V. 51. – P. 4966-4972.
3. Сергеев Г.Б. Размерные эффекты в нанохимии // Рос. Хим. Ж. – 2002. – Т. 46. - №5. – С. 22-29.
4. Westman S., Werner P.-E., Schuler T., Radlow W., X-Ray investigation of amines of alkaline earth metal halides. I. The structures of $\text{CaCl}_2(\text{NH}_3)_8$, $\text{CaCl}_2(\text{NH}_3)_2$ and the decomposition product CaClOH // Acta Chemica Scandinavica A – 1981. – V.35. – P. 467-472.

ВЕСЕЛОВСКАЯ Жанна Вячеславовна

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ
АММИАКА НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ ХЛОРИДОВ
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

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

Подписано в печать 17.05.2011. Заказ №62. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Института катализа СО РАН

630090 Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5