

Измерение адсорбции метана при высоких давлениях для систем альтернативной энергетики

А. А. ФОМКИН¹, А. В. ШКОЛИН¹, И. Е. МЕНЬЩИКОВ¹, А. Л. ПУЛИН¹,
А. А. ПРИБЫЛОВ¹, И. А. СМЕРНОВ²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия, e-mail: shkolin@bk.ru.

²Институт медико-биологических проблем РАН, Москва, Россия

Предложена методика измерения равновесной абсолютной адсорбции газов, в частности природного газа — метана, при давлениях до 10 МПа. Описана установка для проведения измерений объемным методом. Представлены оценки погрешностей измерений. На основании предложенной методики получены изотермы адсорбции метана на микропористом углеродном материале АУ-1Ш в интервалах давлений 10^{-7} — 10 МПа и температур 178—360 К.

Ключевые слова: адсорбция, микропоры, углеродные адсорбенты, пористое тело, изотермы адсорбции, метан, аккумулярование, высокое давление.

The procedure of measurement of equilibrium absolute adsorption of gases, in particular of natural gas — methane, at pressures up to 10 MPa is proposed. The installation for carrying out the measurements by volume method is described. Estimations of measurement errors are presented. On the basis of offered procedure the isotherms of methane adsorption on microporous carbon material AU-1SH in the ranges of pressure 10^{-7} — 10 MPa and temperatures 178—360 K are obtained.

Key words: adsorption, micropores, carbon adsorbents, porous body, adsorption isotherms, methane, accumulation, high pressure.

Экспериментальное исследование адсорбции имеет большое значение при решении целого спектра технологических задач, особенно при разработке систем аккумулярования и концентрирования веществ, в частности для хранения, транспортировки и дальнейшего использования природного газа — метана [1]. Для исследования пористой структуры адсорбентов применяют, как правило, специальные анализаторы, позволяющие получать характеристики адсорбента по изотерме адсорбции стандартного пара азота при температуре 77 К [2]. Измерение адсорбции при высоких давлениях вплоть до 10 МПа является методически сложной задачей из-за необходимости учета значительных поправок для газовой фазы высокой плотности. Установки для таких измерений выпускают в единичных экземплярах, и они зачастую позволяют определять лишь избыточную адсорбцию. Однако в расчетах систем концентрирования и аккумулярования газов важно знать адсорбцию не как избыток, а как полное содержание вещества в поровом пространстве адсорбента. В связи с этим ниже предложены методики измерений абсолютной адсорбции метана при давлениях до 10 МПа в широком температурном интервале, а также описана установка для проведения измерений.

Установка для измерения адсорбции. Измерение равновесной адсорбции в интервале давлений 10^{-7} —10 МПа выполняли объемным методом. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1.

В установке можно условно выделить две части: вакуумный пост и измерительный блок. Вакуумный пост предназ-

начен для создания глубокого вакуума и регенерации адсорбента. Вакуум получали при поочередном использовании форвакуумного 1 и диффузионного 3 насосов. Форвакуумный насос служил для достижения относительно быстрого первичного разрежения в измерительном блоке до давления около 3 Па. Затем вакуумный пост переводили на работу с диффузионным насосом, который, в свою очередь, создавал в измерительном блоке глубокий вакуум. Следует отметить, что объем форбаллона для диффузионного насоса достигал 10 л при общем объеме измерительного блока порядка 1 л. Для предотвращения выхода из строя форвакуумного насоса в вакуумном посту предусмотрена азотная ловушка 2. Степень разрежения контролировали с помощью манометрического преобразователя температуры ПМТ-3.

Измерительный блок адсорбционной установки также условно можно разделить на заготовительную и измерительную части. Заготовительная часть состоит из манометров 6, 7, калибровочного баллона 8 и датчика высокого давления 11 и находится в воздушном термостате 5, в котором поддерживалась постоянная температура $303,0 \pm 0,1$ К. Следует отметить, что все измерения проводили при температуре окружающей среды не более 298 К, которую контролировали с помощью термопреобразователя сопротивления. Поддержание постоянной температуры связано с повышением точности работы манометров 6, 7 и датчика давления 11.

Для точного измерения давления в области ниже атмосферного использовали манометры сильфонного типа. Ма-

нометр абсолютного давления 6 (марка М1000, производство ИФХЭ РАН, погрешность $\pm 4,0$ Па) служил для измерения давления от 0,013 до 130 кПа, а манометр 7 (марка М10, производство ИФХЭ РАН, погрешность $\pm 0,066$ Па) предназначен для измерений области низких давлений от 0,13 до 1330 Па. Манометрами 6, 7 измеряли давление в калибровочном баллоне 8, что необходимо для определения количества газа, подаваемого в измерительную часть установки.

Измерительная часть рассчитана на высокие давления и ее назначение — определение равновесной абсолютной адсорбции газов на пористых материалах в интервале давлений 10^{-7} –10 МПа в широком температурном диапазоне 77–600 К. Она состоит из находящейся в термостате 13 ампулы с адсорбентом. Замена термостата 13 позволяет поддерживать различные температуры ампулы с адсорбентом 12 и измерять адсорбцию в широком температурном интервале с высокой точностью. Ампула с адсорбентом напрямую соединена с мембранным датчиком давления 11 с нуль-индикатором 9, через вентили В4 с заготовительной частью установки и В6 с вакуумным постом.

Для измерения давлений выше атмосферного, вплоть до 10 МПа, применяли грузопоршневой манометр 10 типа МП-600 класса точности 0,05 и подключаемые к нему для визуализации изменения давления образцовые манометры МТИ-2.5, МТИ-4, МТИ-6, МТИ-16, МТИ-25 (тип 1227), МТИ-40 (тип 1226) и МТИ-100 класса точности 0,15. Манометрами измеряли давление масла, которое их заполняло, а равенство давлений масла и газа в ампуле с адсорбентом контролировали с помощью датчика 11 по нуль-индикатору 9.

Для поддержания температуры при термостатировании ампулы с адсорбентом в интервале 293–360 К служил жидкостный циркуляционный термостат LOIP LT-411 с погрешностью $\pm 0,01$ К. При термостатировании в области температур 223–293 К использовали жидкостный криотермостат сверхнизкого охлаждения LOIP FT-311-80 с погрешностью $\pm 0,01$ К, при измерениях в области более низких температур использовали сосуды Дьюара, в которых поддерживали температуры плавления различных веществ [3]: ацетона (178 К) и октана (216 К).

Методика измерения адсорбции. Исследуемый адсорбционный материал АУ-1Ш измельчали до частиц размером около 1 мм. Навеску суммарной массой 4–5 г засыпали в ампулу 12 и регенерировали в вакууме в течение 7–8 ч при температуре около 573 К до остаточного давления 0,1 Па. В начале регенерации проводили процедуру адсорбционной стабилизации образца, заключающуюся в заполнении ампулы с адсорбентом исследуемым газом — адсорбтивом — до давления 10 МПа с последующим сбросом газа и вакуумированием.

Измерение адсорбции осуществляли по следующей методике. В калибровочный баллон 8 подавали некоторое количество газа из баллона 14 (вентили В3, В5 открыты, вентили В2, В4 закрыты). Затем вентиль В5 перекрывали и открывали вентиль В2. Температуру калибровочного объема поддерживали на уровне $303,0 \pm 0,1$ К, давление измеряли манометром М1000. Таким образом, по известному объему калибровочной ампулы 8, давлению и температуре газа мож-

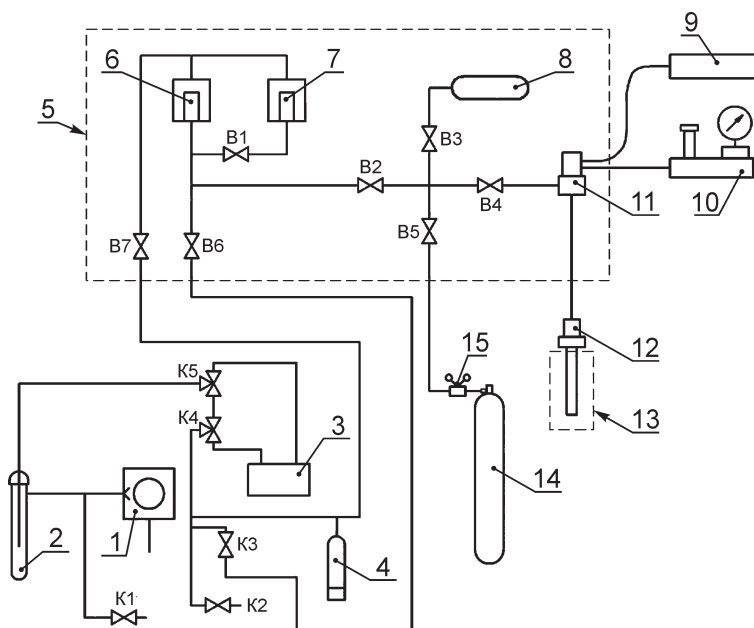


Рис. 1. Принципиальная схема установки для измерения равновесной адсорбции газов при высоких давлениях:

1 — форвакуумный насос; 2 — азотная ловушка; 3 — диффузионный насос СДН-1; 4 — термодатчик; 5 — воздушный термостат; 6 — манометр М1000; 7 — манометр М10; 8 — калибровочный баллон; 9 — нуль-индикатор; 10 — грузопоршневой манометр; 11 — датчик высокого давления; 12 — ампула с адсорбентом; 13 — термостат; 14 — баллон с природным газом — метаном; 15 — редуктор; K1,..., K5 — вакуумные краны; B1,..., B7 — вакуумные вентили

но определить количество газа в данном объеме. Вентиль В2 перекрывали и открывали вентиль В4, при этом ампула с адсорбентом 12 была погружена в жидкий азот. Из-за низкой температуры большая часть газа из калибровочного баллона аккумулировалась в ампуле. Для повышения точности измеряли остаточное давление в баллоне 8. После аккумулирования одной или нескольких порций перекрывали ампулу с адсорбентом (вентиль В4) и погружали ее в термостат. По измеренным порциям можно было рассчитать количество газа в ампуле, а равновесное давление определяли с помощью датчика высокого давления 11, работающего на основе компенсационного принципа: давление газа в сильфоне датчика изменяет положение дна сильфона, в то же время на сильфон действует противодавление со стороны масла, заполняющего грузопоршневой манометр 10. При этом регулировали давление масла в манометре таким образом, чтобы дно сильфона в датчике 11 устанавливалось в нуль — для сохранения постоянного объема газовой полости. Перемещение дна сильфона контролировали индикатором 9.

Поскольку данным способом возможно лишь измерение количества газа в ампуле и соединенной с ней полости при соответствующем давлении, для перехода к адсорбции использовали «макет» из меди того же объема, что и суммарный объем углеродного скелета и микропор адсорбента.

Измерение адсорбции. Для измерения адсорбции метана при высоких давлениях применяли объемный метод [4]. Абсолютную адсорбцию определяли по разнице количества

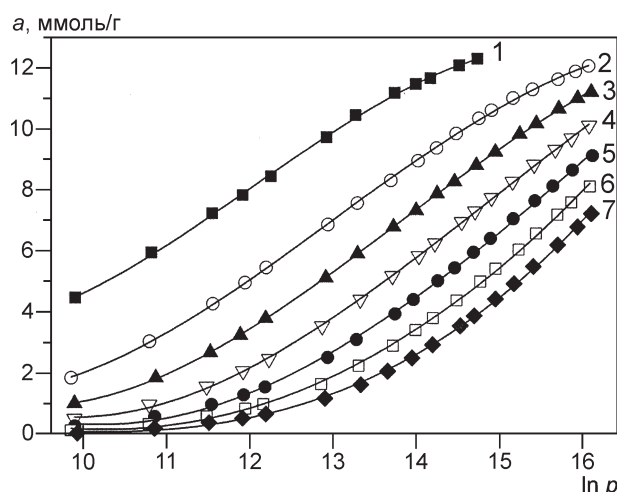


Рис. 2. Изотермы адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-1Ш при температурах T :

1 — 7 — $T=178$; 216; 243; 273,15; 303; 333; 363 К; символы — экспериментальные данные; линии — аппроксимационные кривые

метана в объемах частей установки с адсорбентом и макетом при одинаковых давлениях и температурах:

$$a = \frac{N - N_m}{m_0} = \left[\sum_{i=1}^K \rho_i V_{k.o} - \sum_{i=1}^L \rho_{mi} V_{k.o} \right] / (\mu m_0),$$

где N , N_m — количество газа в ампуле с адсорбентом и макетом, соответственно, при заданных давлении p и температуре T ; m_0 — масса регенерированного адсорбента; ρ_i , ρ_{mi} — плотности подаваемых порций метана, определяемых при p , T калибровочного объема, в экспериментах соответственно с адсорбентом и макетом; K , L — число подаваемых порций в экспериментах с адсорбентом и макетом; $V_{k.o}$ — калибровочный объем; μ — молярная масса метана.

Основной сложностью данного метода является установление объема микропористого тела — адсорбента, необходимого для расчета объема макета, что имеет критическое влияние на погрешность измерения адсорбции. В общем случае удельный объем адсорбента V_a вычисляют как сумму объемов каркаса пористого тела V_T и его микропор W_0 . Наиболее точный способ определения удельного объема каркаса адсорбента — калибровка по гелию при температуре 200—400 °С [5]. Однако в ряде случаев, при известном элементарном составе адсорбента, для вычисления объема достаточно использовать величину $1/\rho_r$, обратную плотности материала каркаса адсорбента. Удельный объем микропор $W_0=0,50$ см³/г адсорбента АУ-1Ш находили по методу Дубинина в соответствии с теорией объемного заполнения микропор [6].

Погрешности измерений адсорбции. Измерения адсорбции в данной работе являются косвенными, т. е. адсорбцию определяют через другие величины. Погрешности при таких измерениях рассчитывают по методике [7].

В общем случае адсорбцию определяют как функцию измеряемых давлений p_x , температур T_x , объема газа, переданного из калибровочного объема в измерительную ампулу V_x :

$$a = f(p_1, p_2, \dots, p_n, T_1, T_2, \dots, T_k, V_1, V_2, \dots, V_j) = f(Q_1, Q_2, \dots, Q_i),$$

где Q_i — измеряемые в ходе эксперимента величины, влияющие на погрешность измерения адсорбции.

По каждой из величин рассчитывают частные погрешности косвенного измерения:

$$E_i = \frac{\partial a}{\partial Q_i} s_i,$$

где s_i — среднее квадратическое отклонение измерений i -й величины Q_i (обычно погрешность прибора равна $3s$).

Среднее квадратическое отклонение адсорбции находят по E_i :

$$s_a = \sqrt{E_1^2 + E_2^2 + \dots + E_i^2}.$$

Систематическую погрешность (обычно очень малую) косвенного измерения определяют как

$$s_a = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial^2 a}{\partial Q_i^2} s_i^2 \right).$$

Окончательную погрешность определяют с помощью коэффициента Стьюдента t_p , соответствующего доверительной вероятности P , которую находят по таблицам исходя из количества опытов (измерений) и доверительной вероятности: $\pm t_p s_a$.

В каждой измеренной точке погрешность будет различной. Погрешности $\Delta a = 0,02$ ммоль/г (0,79 %) относятся к измерениям при давлениях ниже атмосферного и высоких температурах 360 К, т. е. в области наименьшей адсорбции. В области высоких давлений около 10 МПа погрешность значительно ниже: $\Delta a = 0,014$ ммоль/г (0,10 %).

Обсуждение полученных результатов. Изотермы абсолютной адсорбции метана на адсорбционном материале АУ-1Ш при абсолютных давлениях до 10 МПа в интервале температур 178—360 К представлены на рис. 2. Приведенные изотермы в координатах a — $\ln p$ имеют S-образный вид. При переходе в область сверхкритических температур (критическая температура метана $T_{кр}=190,77$ К) характер зависимости изотерм абсолютной адсорбции не изменяется: кривые имеют пологий подъем и не претерпевают скачкообразных изменений, характерных для фазовых переходов первого рода типа конденсации. Изотермы адсорбции газов на других микропористых адсорбентах аналогичны данным [8—10].

Полученные закономерности свидетельствуют об особом состоянии адсорбированного метана в микропорах углеродного адсорбента, отличающемся от известных состояний объемных фаз. В области температур выше критической все изотермы практически симбатно сдвигаются в область высоких давлений.

При давлениях порядка 10 МПа и комнатных температурах адсорбция метана составляет около 9 ммоль/г. Для сравнения: наиболее перспективные углеродные адсорбенты, синтезируемые в лабораторных условиях, имеют адсорбцию метана около 10—12 ммоль/г [11, 12].

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (соглашение № 14.607.21.0079, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60714X0079).

Литература

1. Broom D. P., Thomas K. M. Gas adsorption by nanoporous materials: future applications and experimental challenges // MRS Bulletin. 2013. V. 38. N 5. P. 412—421.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. М.: Мир, 1970.
3. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
4. Киселев А. В., Древинг В. П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. М.: Изд-во МГУ, 1973.
5. Malbrunot P., Vidal D., Vermesse J., Chahine R., Bose T. K. Adsorbent Helium Density Measurement and Its Effect on Adsorption Isotherms at High Pressure // Langmuir. 1997. V. 13. P. 539—544
6. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАНХЗ, 1972.
7. Бурдун Г. Д., Марков Б. Н. Основы метрологии. М.: Изд-во стандартов, 1985.

8. Стриженов Е. М., Школин А. В., Прибылов А. А., Жердев А. А., Смирнов И. А. Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-5 // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 5. С. 1—8.

9. Стриженов Е. М., Школин А. В., Фомкин А. А., Сеницын В. А., Жердев А. А., Смирнов И. А., Пулин А. Л. Низкотемпературная адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУ-1 // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 19—25.

10. Меньшиков И. Е., Фомкин А. А., Цивадзе А. Ю., Школин А. В., Стриженов Е. М., Пулин А. Л. Адсорбция метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 345—350.

11. Чхаидзе Е. В., Фомкин А. А., Серпинский В. В., Цицшвили Г. В. Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте в до и сверх критической области // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. Т. 35. № 4. С. 847—849.

12. Школин А. В., Фомкин А. А., Сеницын В. А. Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 6. С. 849—854.

Дата принятия 07.10.2015 г.

632.981.1

Динамическая аэрозольная камера с фотометрическим принципом действия

И. М. КИРЕЕВ, З. М. КОВАЛЬ

Российский научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований по инженерно-техническому обеспечению агропромышленного комплекса, Новокубанск, Россия, e-mail: zinakoval@mail.ru

Предложена конструкция динамической аэрозольной камеры с фотометрическим принципом действия для измерений концентрации частиц аэрозоля, создаваемого распылителями растворов препаратов различного назначения. Результаты испытаний позволяют применять данную конструкцию на практике и с малыми затратами труда и времени получать достоверные данные при тестировании распылителей различных типов.

Ключевые слова: концентрация, лазер, распылитель, аэрозоль, дисперсность.

The design of the dynamic aerosol chambers based on photometric operating principle, created for measurement of particles concentration in aerosol, pulverized by atomizers of different preparates of solutions, is suggested. Test results allows apply that device on practice and to obtain the authentic data for testing the different types of sprays with small expenses of work and time.

Key words: concentration, laser, atomizer, aerosol, dispersion.

В настоящее время стабильное развитие сельского хозяйства России связано с защитой окружающей среды, развитием экономики и общества в целом [1]. В современных технологиях является обязательным использование средств химизации в научно обоснованных количествах при опрыскивании полей, обработке многолетних насаждений и защищенного грунта, дезинфекции животноводческих и складских помещений и распылении консервантов. В связи с этим необходимо оценивать размеры и конфигурацию (форму) факела распыления, распределение жидкости или капель

по сечению факела и обрабатываемому объекту, а также характер дисперсности аэрозольных частиц различных размеров.

Изучение разных методов и средств измерений [1, 2] показало, что для определения концентрации частиц аэрозоля, распыляемого различными распылителями, в наибольшей степени подходят устройства с фотометрическим принципом действия с лазером и приемником лазерного электромагнитного излучения (ЭМИ). Приборы с лазерным лучом измеряют капли размером 0,5—500 мкм и более.