

低温低压下多孔物质吸附性能的试验研究^{*}

杨 挺

(北京特种工程机械研究所, 100076)

高香院

(西安交通大学, 710049)

李中胜

(西安电炉研究所, 710000)

摘要 建立了在低温低压下测定多孔物质吸附性能的试验装置。在此装置上测定了 ZX-15, KZ15-2, DX-30, PJ-20, ZK-40, DX-40, GH-0 与 5A 分子筛 1:1 混合吸附剂等 7 种国产优质活性炭(分子筛)吸附空气的吸附等温线。这些数据为低温吸附抽气产品设计提供了可靠依据。文中的试验条件下生产的 ZX-15 活性炭在吸附空气时, 吸附量大、平衡压强低、吸附速率较快且价格低廉, 是最佳选择。

主题词 吸附, 多孔材料, 低温, 低压。

The Study of Adsorption Characteristics of Porous Material at Low Temperature and Low Pressure

Yang Ting

(Beijing Institute of Special Engineering Machinery, 100076)

Gao Xiangyuan

(Xi'an Jiaotong University, 710049)

Li Zhongsheng

(Xi'an Electric Furnace Institute, 710000)

Abstract An experimental equipment is set up to measure the adsorption characteristics of porous material at low temperature and low pressure. The adsorption isotherm of six kinds of activated carbon such as ZX-15, KZ15-2, DX-30, PJ-20, ZK-40, DX-40 for air and adsorption isotherm of mixed adsorbent of sieve 5A and GH-0 coconut activated charcoal with mass ratio 1:1 for air are measured on the equipment. The experiment tests show that ZX-15 has the best adsorption characteristics among the porous materials which are measured. Moreover, the data of adsorption isotherm are of high value to design the cryogenic adsorption equipment.

Key Words Adsorption, Porous material, Low temperature, Low pressure.

1 前 言

在低温低压下, 吸附质为空气时, 活性碳是比较理想的吸附剂。因其具有丰富的微孔结构及吸附空气有较高的色散力, 不但对 N₂, O₂, Ar 有较大的吸附量, 而且对 H₂, He 等难凝气体也有很强的吸附能力, 故活性碳被广泛应用在低温吸附抽气中。但由于国产吸附剂的性能数据残缺不全, 没有系统化、规范化, 在很大程度上影响了我国低温吸附抽气技术的发展。

对于活性碳这一族物质中, 族中任一成员都不能由明确的结构式表示其特性, 即使成分相同的活性碳也会由于制备工艺不同, 如活化温度、时间等的不同, 吸附性能有很大差别, 如果要使用这些产品, 就必须对他们进行研究。

在已经研究过的几十种原料所制备的活性碳中, 椰子壳活性碳被认为最适于吸附气体和蒸气^[1], 因其具有丰富的毛细孔表面积, 在吸附空气时具有一定的优越性。如 GH- 0 活性碳就具备吸附量大、抽速快的特性, 最佳真空度达到 $1.073 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ^[2], 是一种理想的吸附剂。但 GH 系列活性碳价格较贵, 如能找到一种价格较低而性能和 GH- 0 等活性碳性能相当的活性碳, 应在工业生产中大量推广, 其经济价值就十分显著。本文对 ZX- 15, KZ15- 2, DX- 30, PJ- 20, ZK- 40, DX- 40 等 6 种活性碳进行了试验分析, 以期找出最佳。

2 试验内容及装备

试验内容包括:

- a) 测试 ZX- 15, KZ15- 2, DX- 30, PJ- 20, ZK- 40, DX- 40, GH- 0 与 5A 分子筛以质量比 1 : 1 混合等 7 组物质在 78. 8 K 温度时的吸附等温线、降压曲线及极限真空度;
- b) 测试 ZX- 15 在 72. 5 K 温度时的吸附等温线、降压曲线及极限真空度;
- c) 测试 GH- 0 与 5A 分子筛质量比 1 : 1 混合剂在 89. 96 K 时的吸附等温线、降压曲线及极限真空度。

试验装置如图 1 所示, 试验测试对象的测试条件及物化结构见表 1, 2。

表 1 试验对象的测试条件

吸附剂 名 称	环境 温度/K	环境 压力 /Pa	吸附 质	吸附剂 质量 /g*	吸附 温度 /K	活化 温度 /℃	活化 时间 /h	再生 时间 /h	再生 温度 /℃	活化后 减重 比例
ZX- 15	280. 15	98 658	空气	31. 3	78. 23	350	5	10	200	3. 2%
DX- 40	303. 15	99 191	空气	27. 0	78. 80	350	5	10	200	6. 5%
ZK- 40	303. 15	99 191	空气	27. 0	78. 80	350	5	10	200	6. 4%
KZ15- 2	281. 15	98 685	空气	35. 0	78. 23	350	5	10	200	4. 3%
DX- 30	284. 15	98 685	空气	21. 7	78. 23	350	5	10	200	5. 6%
PJ- 20	303. 15	99 191	空气	36. 9	78. 80	350	5	10	200	6. 1%
ZX- 15	288. 15	98 685	空气	28. 6	72. 50	350	5	10	200	4. 1%

续表 1

吸附剂 名 称	环境 温度/K	环境 压力 /Pa	吸附 质	吸附剂 质量 /g*	吸附 温度 /K	活化 温度 /℃	活化 时间 /h	再生 时间 /h	再生 温度 /℃	活化后 减重 比例
GH5A**	279.70	98 685	空气	38.4	89.96	350	5	10	200	8.5%
GH5A	278.10	98 685	空气	39.4	78.80	350	5	10	200	8.8%

注 * —吸附剂质量为充满吸附剂容器的吸附剂质量;
** —GH- 0 与 5A 分子筛的质量比为 1 : 1 的混合吸附剂,以下同。

表 2 试验对象的物化结构

吸附剂名称	生产厂家	粒度/目	比表面积	真比重 /g · cm ⁻³	总孔容积 /cm ³ · g ⁻¹
ZX- 15	太原新华化工厂	8~20	850~950	~2.20	0.75~0.85
DX- 30	太原新华化工厂	8~12	1 100	~2.20	~0.90
DX- 40	太原新华化工厂	4~8	1 100	~2.20	~0.9
ZK- 40	太原新华化工厂	4~8	650~750	~2.10	0.55~0.65
KZ15- 2	太原新华化工厂	8~16	—	—	—
PJ- 20	太原新华化工厂	8~16	~1 000	2.15	~0.80
GH- 0	北京光华木材厂	20~40	1 300~1 400	~2.0	~1.0
5A 分子筛	大连催化剂厂	—	—	—	—

利用吸附室、标定容器在吸附前后压力的变化及标定容器体积的大小,可间接地测定吸附的气体量。具体测试方法是:试验前将吸附剂活化,活化温度为350℃,活化时间为5h,以彻底脱除在室温下已吸附的气体和水分子,恢复其吸附能力,并测出活化前后的重量,计算减重比例。活化后,迅速将吸附剂放入吸附室内吸附剂容器的散热翅片上。将整个系统封严并与真空系统接通进行再生处理。再生温度为200℃,时间为10h。再生完毕后(吸附室降为室温)隔离真空系统,将液氮注入杜瓦容器中并开始记录吸附室内的压力变化。试验表明,在注入液氮后的1h,真空度迅速上升,以后则趋向缓慢,一般4h可达到平衡,真空度不再上升,记录下吸附所能达到的极限压强。

由超高真空阀控制使标定容器中的部分气体进入吸附室内,待吸附达到平衡后记录吸附室在放气前后的压强以及标定容器在放气前后的压强大小,就可以算出吸附剂所吸附的气体量。如此反复放气,令压力由低到高逐步变化就可得到一组吸附等温线。

当试验所要求的温度正好是低温液体的温度时,可把试验装置直接浸泡在低温液体中,这是一种最简单的恒温器,文中78.8K,89.96K低温液体环境的获得即通过此法(将吸附室直接浸泡在液氮和液氧中)而得。通过抽气系统对杜瓦容器的减压,即可改变液池的温度。

压强越低, 温度也越低。一般压强限制在制冷剂为液体的范围内, 若将液体固化, 固态的热传导性差, 内部温度不均匀, 与样品的热接触也差, 从而导致试验温度的测量误差。利用上述原理将液氮减压抽真空至 5.066×10^4 Pa, 即可得到 72.5 K 的低温环境, 所采用的装置如图 1 所示。

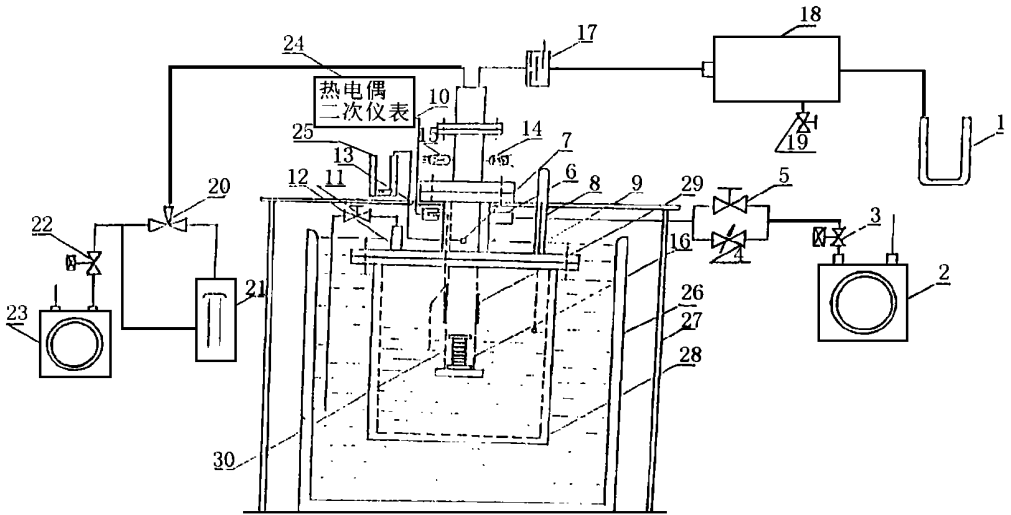


图 1 试验装置系统图

1—水银压差计; 2—机械泵; 3—电磁阀; 4—针阀; 5—低温真空阀; 6—抽真空管; 7—测压管; 8—液面计管; 9—浮标; 10—铜—康铜热电偶丝; 11—低温真空阀; 12—补液氮管; 13—测温管; 14—电离计规; 15—热偶规; 16—吸附室; 17—超高真空阀; 18—标定容器; 19—放气阀; 20—三通阀; 21—扩散泵; 22—电磁阀; 23—机械泵; 24—热电偶二次仪表; 25—水银压差计; 26—液氮杜瓦; 27—支架; 28—抽真空容器; 29—加热再生电炉; 30—吸附剂容器。

机械泵 2 通过管道和阀 4、5 抽除容器 28 内的气体, 达到减压降温的作用。压力降通过测压管 7 由水银压差计 25 测得。降压后的低温液体温度通过测温管 13 由热电偶测得。当容器 28 内的液面降低到临界时, 通过阀 11 从液氮杜瓦 26 向真空容器 28 补足。在试验中真空容器 28 内的液面通过浮标 9 显示。补液氮的阀 11 和连接管道均需用绝热材料包裹, 以减少漏热。

在减压降温过程中, 可以用控制蒸汽压的方法来达到控制温度的目的。在图 1 中, 5 是主阀, 一般在需要大抽速时使用。在达到所需的压强附近时, 可以用针阀 4 来进行细调, 当调到单位时间蒸发的气体的体积与抽速相等时, 蒸汽压便得到稳定。显然当吸附室内发热或向液池的漏热有变化时, 需要不停地调节针阀 4, 但在本试验中漏热变化量不是很大, 因此用手控就可达到试验的要求。真空容器浸泡在液氮杜瓦 26 中, 这种情况下的液氮消耗是很小的, 因为漏热只有吸附热和气体降温时的放热量及沿吸附室的轴向导热及外界向真空容器 28 的传热量。由于真空容器 28 浸泡在液氮杜瓦 26 中, 因此外界向其的传热量可忽略不计, 由液氮杜瓦 26 的液氮蒸发补偿。这样液氮的消耗量估计为

式中 v —— 吸附室的容积($v = 0.924 \text{ l}$);

Δp —— $\Delta p = p_{\alpha} - p_{\beta}$, 是起始压强与极限压强之差($p_{\alpha} = 10^5 \text{ Pa}$);

$$\because p_{\alpha} > p_{\beta} \quad \therefore \Delta p = 10^5 \text{ Pa}$$

ΔH_g —— 300 K 时和它的冷凝物在 72.5 K 时气体的焓差, 对空气 $\Delta H_g = 1\,000 \text{ kJ/mol}$;

ΔH_{α} —— 吸附热, 对于活性碳之类的物质, 空气在其上的吸附热为 14 kJ/mol (平均值);

I_v —— 每千克 LN_2 的蒸发焓, $I_v = 210 \text{ kJ/kg}$ ($T = 72.5 \text{ K}$);

RT_n —— $RT_n = 2.49 \text{ kJ/mol}$ ($T_n = 300 \text{ K}$)。

$$\therefore \mu = 0.004\,95 \text{ kg}$$

液氮在 72.5 K 时, $\rho = 0.83 \text{ kg/l}$

$$\therefore \text{消耗的体积约为 } 0.004\,95 / 0.83 = 0.006 \text{ l}.$$

可见在最初的一段非稳态过程中, 液氮消耗量很小。在以后的保持低压状态时, 由于已趋于稳定, 液氮消耗会更少, 所以由液氮杜瓦 26 向真空容器 28 的补液不会很频繁, 这和试验的现象也相吻合。在试验时, 一般测 3 个试验点才补一次液氮。

3 试验结果及分析

3.1 吸附等温线

测试了 ZX-15, KZ15-2, DX-30, PJ-20, ZK-40, DX-40, GH-0 与 5A 分子筛质量比 1:1 混合吸附剂等 6 组吸附剂在 78.8 K 左右的吸附等温线(见图 2)。ZX-15 在测量范围内的吸附量都是最高或较高的, PJ-20 的吸附量在高压范围内较高, 但根据 Branauer 分类的 5 种类型的等温线, 显然 ZX-15 属于优惠型的吸附等温线, 即在低压范围内有较大的吸附值。

通过对试验数据的分析, 在整个压力范围内, 可以用焦姆金等温式进行拟合, 误差较小。在过去的文献中一般都认为焦姆金等温式只适用于中等覆盖度的化学吸附^[3], 试验证明焦姆金等温式也适用于中等覆盖度的物理吸附。

本文试验对压力来说跨越 4~5 个数量级, 用单一的方程式来拟合数据, 优点是较为简单方便, 但带来了较大的误差, 故利用了分段拟合的方法解决了这个问题。数据分析表明, 误差约为 10%, 在工程误差允许范围内。各组活性碳的吸附等温线(78.8K) 方程式见表 3。

温度、压力对吸附等温线有明显的影响(见图 3, 4)。温度的改变不仅对形状有影响, 而且对吸附量的影响更大。例如对 ZX-15 在 72.5 K 时, 10 Pa 下有 0.11 kg/kg 的吸附量, 而在温度增加到 78.8 K 时, 10 Pa 下的吸附量就仅有 0.085 kg/kg , 降低还是较为明显的。压力对等温线也有较大影响, 在低压下吸附等温线斜率较大, 随着压力增大斜率变小, 吸附量增加缓慢。

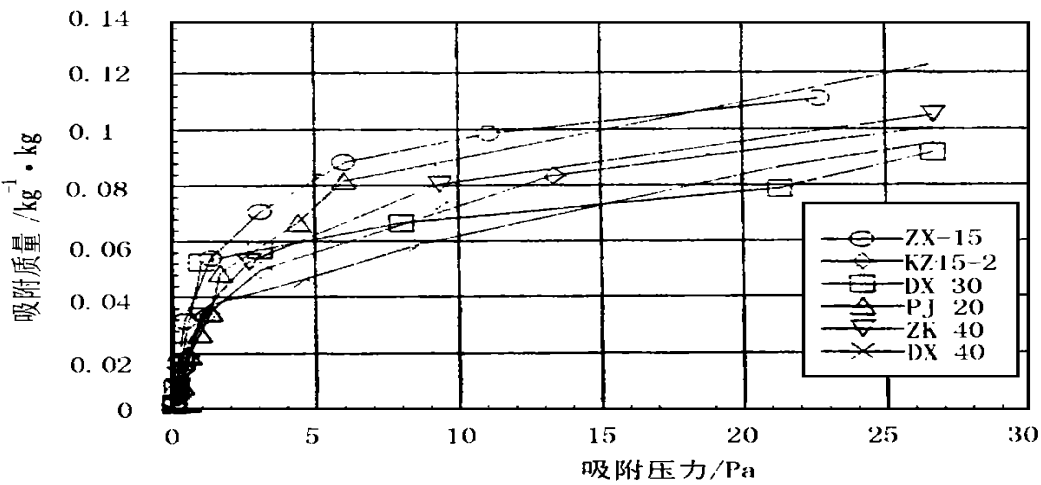


图 2 78.8 K 的试验吸附等温线图

表 3 78.8K 下各吸附等温线方程式

吸附剂	试验点拟合式*	转化压力/Pa	试验点拟合式**
ZX- 15	$\sigma= 0.020\ 11\ln p + 0.049\ 39$	0.26	$\sigma= 0.004\ 41\ln p + 0.021\ 24$
KZ15- 2	$\sigma= 0.019\ 73\ln p + 0.006\ 89$	0.40	$\sigma= 0.006\ 89\ln p + 0.021\ 81$
DX- 30	$\sigma= 0.010\ 99\ln p + 0.048\ 25$	0.67	$\sigma= 0.004\ 72\ln p + 0.022\ 39$
PJ- 20	$\sigma= 0.028\ 31\ln p + 0.029\ 17$	0.87	$\sigma= 0.012\ 21\ln p + 0.026\ 24$
ZK- 40	$\sigma= 0.022\ 67\ln p + 0.030\ 14$	1.33	$\sigma= 0.012\ 42\ln p + 0.031\ 01$
DX- 40	$\sigma= 0.019\ 02\ln p + 0.025\ 79$	0.73	$\sigma= 0.002\ 91\ln p + 0.015\ 31$
GH5A	$\sigma= 0.027\ 49\ln p + 0.078\ 40$	0.28	$\sigma= 0.004\ 37\ln p + 0.021\ 48$

注 * —大于转化压力时的拟合吸附等温式;
* * —小于转化压力时的拟合吸附等温式。

在不同的温度(如 72.5 K, 89.96 K) 吸附等温线仍能很好地按焦姆金等温式来拟合。
在 72.5K 时 ZX- 15 的拟合式为

$$\sigma = 0.020\ 371\ 40\ln p + 0.072\ 099\ 6 \quad (p \geq 0.13\ \text{Pa})$$
$$\sigma = 0.002\ 134\ 56\ln p + 0.017\ 861\ 1 \quad (p < 0.13\ \text{Pa})$$

在 89.96 K 时 GH- 0 与 5A 分子筛 1 : 1 混合吸附剂的拟合式为

$$\sigma = 0.012\ 249\ 60\ln p + 0.033\ 723\ 0 \quad (p \geq 0.62\ \text{Pa})$$
$$\sigma = 0.008\ 807\ 85\ln p + 0.027\ 617\ 8 \quad (p < 0.62\ \text{Pa})$$

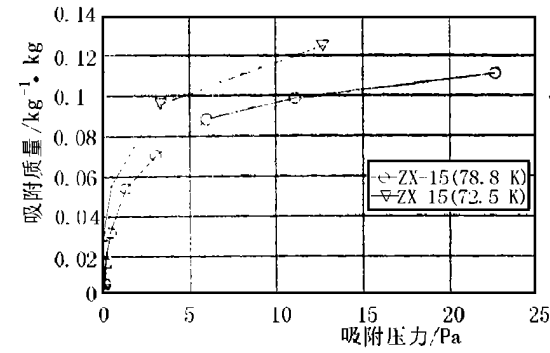


图3 温度压力对吸附等温线的影响

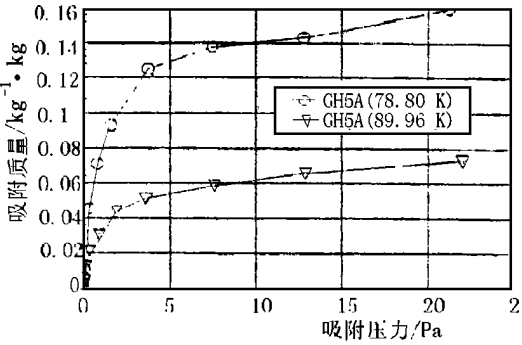


图4 温度压力对吸附等温线的影响

3.2 降压曲线

降压曲线反映了吸附剂的吸附速率,因为在相同的时间、相同的容积内,压力降低得越快,说明吸附速率越大。在一定程度上降压曲线反映的是吸附剂的经济指标,图5为6组物质的降压曲线。

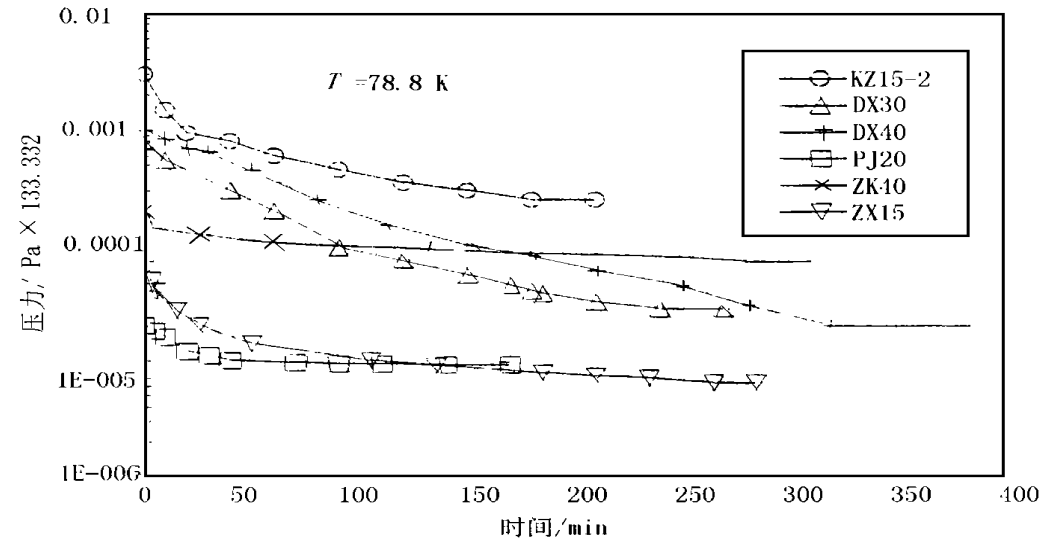


图5 降压曲线

通过对曲线的分析可知:

a) 在低温下,吸附剂的吸附能力得到加强,极限真空度得到提高,这也是低温吸附泵得以实施的基础。从图5中可知,所有的吸附剂在低温下真空度都能提高1~2个数量级,尤其是ZX-15在高真空 $4.666 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 时仍能提高至 $133.332 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。反映出ZX-15充分大的比表面积及良好的孔径分布。但同时由于吸附剂的制备工艺不同,由图5中可以看出,不同的吸附剂达到平衡所需的时间各不相同,而且降压曲线形状各异,充分反映出活性碳的

结构复杂性。

b) 温度对吸附速率有明显的影响(见图 6, 7)。温度升高后, 降压速率减小, 表现在曲线的斜率减小, 平衡极限真空度降低, 但吸附量减小后导致了吸附达到平衡所需的时间也略有缩短, 即温度降低后, 虽然吸附所需的时间略增加, 但平衡极限真空度提高, 降压速率略有增大。

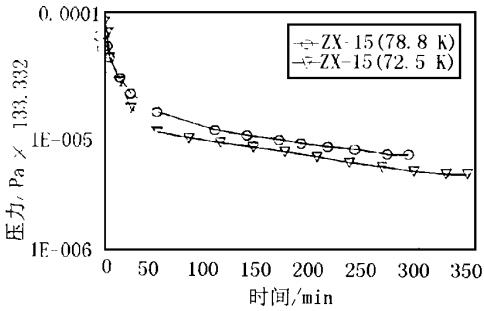


图 6 温度对吸附速率的影响

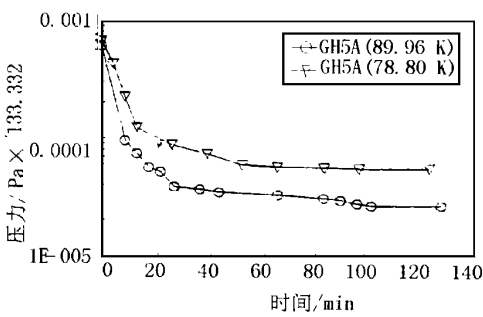


图 7 温度对吸附速率的影响

4 结 论

本文测定了 ZX-15, DX-30, DX-40, PJ-20, ZK-40, KZ15-2 活性碳及 GH-0 与 5A 分子筛质量比 1 : 1 混合吸附剂等 7 组多孔材料的吸附等温线、降压速率及平衡极限压强数据, 这些数据可作为低温抽气产品的设计依据。通过对试验数据的分析发现, ZX-15 活性碳最适合于低温低压下吸附空气。平衡吸附量大, 吸附等温线属于优惠型, 吸附速率快, 平衡极限压强低, 可达 8.532×10^{-4} Pa (78.8 K) 和 5.866×10^{-4} Pa (72.5 K), 且价格低廉, 经济价值高。本试验通过对各型号活性碳的吸附等温线数据分析后发现, 在测量范围内, 吸附等温线可用焦姆金式 $\sigma = A \ln p + B$ 分段拟合, 并且拟合的吸附等温式可用于工程设计计算。

参 考 文 献

- 1 哈思勒[美]J W, 林秋华译. 活性碳净化. 1980.
- 2 李中胜. 低温低压下国产椰壳活性碳及其与 5A 分子筛混合吸附剂的吸附性能研究. 西安交通大学硕士学位论文, 西安交通大学, 1995. 6.
- 3 高本辉, 崔素言. 真空物理. 科学出版社, 1976.