



Потапов Сергей Владимирович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ  
КСЕНОНА, КРИПТОНА, КИСЛОРОДА И АЗОТА  
НА МИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ  
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ ПРИМЕНИТЕЛЬНО  
К СИСТЕМАМ АККУМУЛИРОВАНИЯ ГАЗОВ**

05.04.03 – Машины, аппараты и процессы  
холодильной и криогенной техники,  
системы кондиционирования и жизнеобеспечения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**12 МАЙ 2011**

Москва – 2011 г.

Работа выполнена в «Учреждении Российской Академии Наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН» (ИФХЭ РАН).

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук,  
Фомкин Анатолий Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор тех. наук,  
профессор  
Жердев Анатолий Анатольевич

доктор хим. наук,  
профессор  
Толмачев Алексей Михайлович

Ведущая организация: Государственный научный центр РФ  
Институт медико-биологических  
проблем Российской Академии Наук  
(ГНЦ РФ ИМБП РАН)


Защита состоится «18» мая 2011 г. в 14.30 часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.141.16 в МГТУ им. Н.Э. Баумана по  
адресу: 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д.5

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им.Н.Э. Баумана.

Ваши отзывы в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим высылать по  
указанному адресу.

Автореферат разослан « 11 » апреля 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук

  
Колосов М.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

### Актуальность темы

Развитие адсорбционных технологий и широкое внедрение их в промышленность пришлось, в основном, на XX век. Разработка новых видов топлива, химия высококачественных веществ и материалов, нефте- и газопереработка, решение проблем экологии, защиты человека, медицины нашли эффективное решение при применении процессов сорбции на микропористых адсорбентах, таких как микропористые активные угли, цеолиты, силикагели и т.д.

В последние десятилетия, возрастает интерес к созданию систем обращения, извлечения и аккумуляирования технически важных и физиологически активных газов, таких как  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{Ar}$  для решения задач по созданию энергетических установок, применяемых в нефте- и газопереработке, медицине, системах жизнеобеспечения человека в экстремальных ситуациях, электронной, космической технике и других областях.

Однако, несмотря на значительное количество публикаций о решении конкретных технологических задач с применением адсорбционных методов, в данной области все еще остается большое количество принципиальных трудностей, связанных прежде всего с отсутствием экспериментальных данных по адсорбции и ее энергетике. Наибольшее значение имеют данные в широких интервалах давлений и температур, особенно в области высоких давлений.

Другой важной проблемой, определяющей энергетику адсорбции, является учет адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента. Однако развитию исследований в этом направлении долгое время мешали большие экспериментально – методические трудности и отсутствие теории адсорбционной деформации. При адсорбции на «жестких» адсорбентах, таких как микропористые активные угли и цеолиты, несмотря на то, что их деформация, как правило, не велика, тем не менее, из-за высокого модуля всестороннего сжатия пористого твердого тела, энергия, затрачиваемая на деформацию, существенна и вносит изменение в поведение термодинамических функций адсорбции. Строгая теория адсорбционной деформации в настоящее время отсутствует. Ее построение сдерживается, с одной стороны, отсутствием достаточного объема надежных экспериментальных данных в широкой области давлений и температур, а с другой стороны, чрезвычайной сложностью математического моделирования адсорбционной системы. Ввиду чего, непосредственные измерения адсорбции и адсорбционной деформации пористых твердых тел в широких интервалах давлений и температур необходимы и актуальны.

Третьей, важной проблемой, является термодинамика адсорбции при высоких давлениях. Подавляющее большинство работ в данной области проводилось без учета влияния неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента. Такой подход справедлив лишь при исследованиях в области давлений не выше атмосферного. Для корректного анализа поведения термодинамических функций адсорбции в широкой области давлений,

необходимо использовать новые методы исследования, позволяющие учитывать неидеальность газовой фазы и деформацию адсорбента.

Все это определяет актуальность данной работы, направленной на изучение свойств адсорбционных систем в широких интервалах давлений и температур, адсорбционной деформации адсорбента и термодинамики адсорбции для систем адсорбционного аккумулирования газов.

Все отмеченные проблемы, требуют для своего решения комплексного подхода, основывающегося на современных методах исследования адсорбционных систем и новых теоретических подходах для их описания.

**Цель работы.** Установить общие закономерности адсорбции, адсорбционной деформации адсорбента и поведения термодинамических функций адсорбционных систем в широких интервалах изменения параметров адсорбционного равновесия при адсорбции газов: Xe, Kr, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> на микропористом углеродном адсорбенте АУК, обладающем высокой гетерогенностью поверхности, для систем адсорбционного аккумулирования газов.

#### **Задачи исследования**

1. Комплексно, в широких интервалах давлений и температур, в докритической и сверхкритической областях исследовать адсорбцию и адсорбционно-стимулированную деформацию адсорбционных систем: «микропористый углеродный адсорбент АУК – технически важные газы: ксенон, криптон, кислород и азот».

2. Установить общие закономерности и предложить теоретическое описание адсорбции в изученных интервалах давлений и температур, а также поведения зависимостей адсорбционной деформации адсорбента АУК при адсорбции ксенона, криптона, кислорода и азота.

3. Провести теоретический анализ поведения зависимостей дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции исследуемых адсорбционных систем от  $a-p-T$  – параметров равновесия с учетом адсорбционной деформации и неидеальности газовой фазы.

4. Исследовать эффективность адсорбционного концентрирования ксенона, криптона, кислорода и азота на микропористом углеродном адсорбенте в зависимости от давления и температуры.

#### **Научная новизна**

1. Впервые проведен комплекс исследований адсорбции ксенона, криптона, кислорода и азота на супергетерогенном микропористом углеродном адсорбенте АУК с узким распределением пор по размерам в широких интервалах давлений и температур в докритической и сверхкритической областях.

2. Впервые проведен комплекс исследований адсорбционно-стимулированной деформации супергетерогенного микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции ксенона, криптона, кислорода и азота в широких интервалах давлений и температур.

3. На основе теории объемного заполнения микропор рассчитаны  $a-p-T$  – зависимости для исследованных газов на микропористом углеродном

адсорбенте АУК в области докритических и сверхкритических давлений и температур.

4. Предложена методика описания адсорбционной деформации адсорбента АУК, на основе обобщенного потенциала межмолекулярного взаимодействия Букинггса-Корнера.

5. Установлены зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции от величины адсорбции исследуемых газов на микропористом углеродном адсорбенте АУК в интервале температур от 177.7 до 393 К и давлений от 1 Па до 6 МПа, с учетом неинертности адсорбента и неидеальности газовой фазы.

6. Проведена оценка абсолютной и относительной эффективности адсорбционного аккумуляирования ксенона, криптона, кислорода и азота на микропористом углеродном адсорбенте АУК в интервале температур от 177.7 до 393 К и давлений от 1 Па до 6 МПа.

**Практическая значимость работы.** Комплекс полученных данных по адсорбции газов, адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента АУК и температурной зависимости дифференциальных мольных теплот адсорбции анализируемых систем может быть использован для развития теории адсорбции на неинертных адсорбентах. Полученные данные внесены в Банк данных по адсорбции и адсорбционным процессам Научного совета РАН по физической химии.

Предложен метод прогнозирования условий максимальной эффективности адсорбционного концентрирования ксенона, криптона, кислорода и азота в замкнутых объемах при высоких давлениях для энергетических установок.

Разработаны и созданы лабораторные образцы аккумуляторов ксенона и кислорода для приготовления физиологически активных газовых смесей, а также система рециклинга медицинского ксенона.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается использованием оригинального оборудования и методик, разработанных в ИФХЭ РАН и аттестованных Отделом метрологии института, метрологическими службами фирмы «Вагагроп» и Московского завода «Манометр» и «ВНИИФТРИ».

**Рекомендации к внедрению.** Полученные результаты могут быть использованы при разработке аккумуляторов и концентраторов Хе, Кг, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> в системах использования физиологически активных газов и дыхательных газовых смесей. Адсорбционные аккумуляторы и концентраторы Хе, Кг, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> использованы в работах ИМБП РАН и Московского НИИ СП им. Н.Д. Склифосовского.

**Публикации.** Результаты диссертации отражены в 6 научных статьях в журналах, рекомендуемых ВАК, 7 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 196 страницах текста, содержит 58 рисунков, 18 таблиц и список литературы из 238 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована тема диссертационной работы, ее актуальность и практическая значимость, выбор объекта исследований, сформулированы цели и задачи работы.

В Главе 1 проведен анализ работ, опубликованных в последние годы, по адсорбции в области высоких давлений и исследованию адсорбционной деформации для создания высокоэнергетических адсорбционных аккумуляторов технически и физиологически важных газов, таких как ксенон, криптон, кислород и азот. Большое количество исследований посвящено решению конкретных технических задач адсорбционными методами с использованием микропористых адсорбентов. Множество работ посвящено исследованию адсорбции в модельных микропорах с использованием численных методов. Тем не менее, проведенный анализ показал, что использование существующих методов для описания адсорбции на реальных адсорбентах в области высоких давлений зачастую имеет не достаточную точность, так как в расчетах не учитываются такие важные факторы как, например, адсорбционная деформация адсорбентов.

При расчете адсорбционных процессов, а также систем и аппаратов, на их основе наиболее важной термодинамической характеристикой является дифференциальная теплота адсорбции, поскольку она отражает все типы взаимодействий, происходящих в процессе адсорбции, а именно, характер межмолекулярных взаимодействий «адсорбат-адсорбент», межмолекулярных взаимодействий в адсорбате и энергетику адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента.

Из существующего большого количества моделей, позволяющих рассчитывать теплоты адсорбции, следует выделить термодинамический подход Бакаева, позволяющий учитывать такие важные параметры адсорбционных систем, как неинертность адсорбента и неидеальность газовой фазы, уравнение (1).

$$q_{st}^a = -R \left( \frac{\partial \ln p}{\partial \ln T} \right)_a \left( 1 - \left( \frac{\partial v(a)}{\partial a} \right)_T / v_g \right) - \left( \frac{\partial p}{\partial a} \right)_T \left( v(a) - T \left( \frac{\partial v(T)}{\partial T} \right)_a \right) \quad (1)$$

где  $v(a) = V/m$  – удельный приведенный объем системы «адсорбент-адсорбат», рассчитанный относительно массы регенерированного адсорбента;  $a$  – адсорбция, определяемая как полное содержание вещества в микропорах;  $V_1$  – объем системы «адсорбент-адсорбат».

Исследования адсорбционной деформации находятся на начальном этапе накопления экспериментальных данных. За исключением немногих работ, все основные исследования проводились при отдельных температурах и давлениях не выше атмосферного. В ряде работ предприняты попытки создать феноменологическую теорию адсорбционной деформации, однако все они позволяют описывать лишь отдельные части деформационных зависимостей на реальных адсорбентах. Исследованию же влияния адсорбционной деформации пористых тел на теплоты адсорбции посвящены лишь единичные работы,

несмотря на то, что поправка на деформацию может достигать 70 %. Проведенный анализ показал необходимость и актуальность исследований адсорбционной деформации наряду с исследованием адсорбции для создания эффективных систем аккумуляции ксенона, криптона, кислорода и азота.

Глава 2 посвящена анализу свойств исследуемого адсорбента и его пористой структуры, применяемых адсорбтивов, а также описанию методологической части исследования адсорбции и адсорбционной деформации в широких интервалах давлений и температур.

В качестве исследуемого адсорбента был выбран микропористый углеродный адсорбент АУК, получаемый высокотемпературным синтезом при химическом выщелачивании кремния из карбида кремния в потоке хлора при температуре 1173К. По литературным данным, такой адсорбент обладает достаточно большим объемом микропор и высокой характеристической энергией адсорбции. Для правильного понимания процессов происходящих с адсорбентом при адсорбции, на основе представлений об образовании углеродных адсорбентов и кристаллохимических данных наиболее распространенных модификаций карбида кремния, были проанализированы возможные пористые структуры. Наиболее вероятным оказалось наличие в адсорбенте шелевидных микропор, в которых углерод находится в связях негексагонального типа. Оценка параметров пористой структуры на основе изотермы стандартного пара бензола по ТОЗМ показала, что наилучшее соответствие модели и эксперимента наблюдается для модификации карбида кремния  $\alpha$ -SiCIII. Поэтому в качестве основы дальнейших расчетов, были приняты параметры пористой структуры, определенные из изотермы стандартного пара бензола при 20°C с помощью ТОЗМ на основе именно этой модификации: удельный объем микропор –  $W_0 = 0.51 \text{ см}^3/\text{г}$ ; характеристическая энергия адсорбции –  $E_0 = 29.0 \text{ кДж/моль}$ ; эффективная полуширина микропор –  $x_0 = 0.41 \text{ нм}$ .

В качестве адсорбтивов были выбраны Хе, Кг,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ . Данный выбор обусловлен решением задач по адсорбционному аккумуляции газов. При этом необходимо учитывать эффекты адсорбционной деформации. Данные газы химически стабильны в выбранном для исследования интервале параметров адсорбционного равновесия, и имеют надежные  $p$ ,  $V$ ,  $T$  – данные и известные физико-химические характеристики. Кроме того, результаты исследований адсорбции ксенона, криптона, кислорода и азота имеют важное практическое значение для решения задач улавливания и аккумуляции данных газов для использования в технике и медицине.

Равновесные величины адсорбции ксенона, криптона, кислорода и азота на АУК в области давлений ниже атмосферного измеряли гравиметрическим методом, в области высоких давлений – объемным. Для измерения использовали навеску частиц адсорбента с характерными размерами около 1 мм. В области высоких давлений погрешность измерения адсорбции составляет не более 0.1 ммоль/г.

Исследование адсорбционно-стимулированной деформации проводилось на универсальной адсорбционно-дилатометрической установке. Используемый

в исследованиях образец адсорбента АУК представлял собой цилиндр диаметром 11 мм и высотой 54 мм. Для оценки линейного расширения образца адсорбента АУК использовали dilatometer индукционного типа. Калибровку dilatometer проводили с помощью пластин стандартной толщины, используемых в метрологических измерениях. Для определения поправок на зависимость сигнала прибора от давления и температуры использовали «макет» из плавленого кварца, по форме и размерам аналогичном образцу адсорбента. Подобная методика позволила измерять величины адсорбционной деформации с погрешностью измерения не превышающей  $\pm 5.2 \times 10^{-7}$  м с доверительной вероятностью 0.95.

Глава 3 посвящена исследованию абсолютной адсорбции газов на микропористом углеродном адсорбенте АУК. Адсорбцию азота, кислорода, криптона и ксенона исследовали в интервале давлений от 1 Па до 6 МПа и температур от 177.7 до 393 К (что включает в себя область ниже и выше критических температур. В качестве примера на рис. 1 и 2 представлены изотермы для азота ( $T_{кр} = 126.3$  К) и ксенона ( $T_{кр} = 289.7$  К). Аналогично выглядят изотермы адсорбции криптона и кислорода.

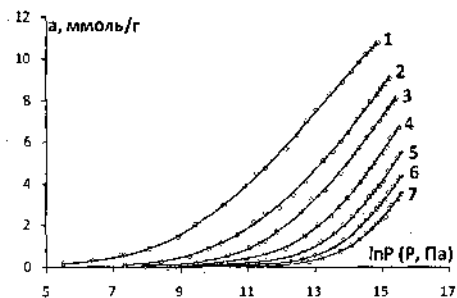


Рис. 1  
Зависимость адсорбции  $N_2$  от давления на микропористом углеродном адсорбенте АУК при температурах, К: 1-177.7; 2 - 216.2; 3 - 243.2; 4 - 273.15; 5 - 313; 6 - 353; 7- 393, (а, адсорбция; P, давление). Символы - экспериментальные данные. Сплошные линии - аппроксимационные кривые

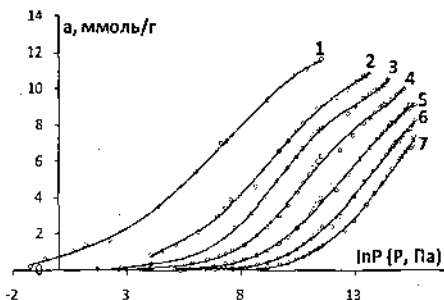


Рис. 2  
Зависимость адсорбции Xe от давления на микропористом углеродном адсорбенте АУК при температурах, К: 1-177.7; 2 - 216.2; 3 - 243.3; 4 - 273.1; 5 - 313; 6 - 353; 7- 393

В координатах  $a = f(\ln p)$  изотермы адсорбции азота, кислорода, криптона и ксенона АУК имеют s-образный вид и не изменяют своей формы при переходе через критическую температуру. Все изотермы в координатах  $a =$



$f(\ln p)$  плавно растут с увеличением давления, и изобарических условиях с ростом температуры адсорбция падает.

В области докритических температур изотермы адсорбции ксенона имеют перегиб, обусловленный ограниченностью адсорбционного пространства микропор адсорбента. С повышением температуры, в области сверхкритических температур, перегиб не наблюдается. Адсорбция всех исследованных газов обратима. С повышением температуры изотермы адсорбции практически симбатно смещаются в область высоких давлений.

На основе полученных изотерм построили изостеры адсорбции. В качестве примера на рис. 3 представлены изостеры адсорбции ксенона при адсорбции на микропористом углеродном адсорбенте АУК. Как следует из рис.3, изостеры хорошо аппроксимируются прямыми. Аналогичные зависимости получены для адсорбции азота, кислорода и криптона. Отклонения от линейности составляют не более 2 %. При переходе в область выше критических температур, изостеры имеют линейное продолжение без изменения наклона. Это указывает на то, что свойства вещества адсорбированного в микропорах существенно отличается от свойств равновесной фазы.

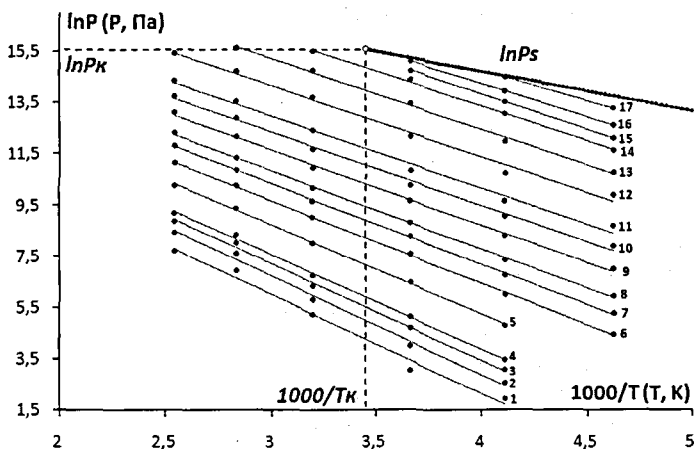


Рис. 3

Изостеры адсорбции Хе на микропористом углеродном адсорбенте АУК при адсорбции,  $a$ , ммоль/г: 1 – 0.05; 2 – 0.1; 3 – 0.15; 4 – 0.2; 5 – 0.5; 6 – 1.0; 7 – 1.5; 8 – 2.0; 9 – 3.0; 10 – 4.0; 11 – 5.0; 12 – 6.8; 13 – 8.2; 14 – 9.1; 15 – 9.5; 16 – 9.9; 17 – 10.5

Линейная аппроксимация изостер адсорбции имеет важное практическое значение, позволяя рассчитывать адсорбционные равновесия в области параметров, выходящих за рамки экспериментальных исследований.

Глава 4 посвящена исследованию адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции азота, кислорода, криптона и ксенона.

Адсорбционная деформация адсорбента АУК была исследована в интервале давлений от 1 Па до 6 МПа и температур от 177.7 до 393 К. На рис. 4,5 представлены зависимости деформации азота и ксенона от давления и от адсорбции, рис.6,7.

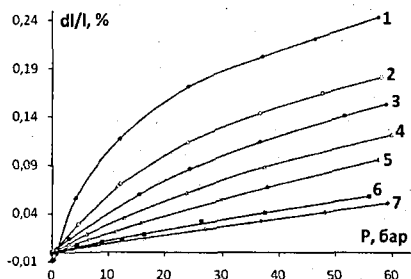


Рис. 4  
Зависимости адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции  $N_2$  при температурах, К: 1 – 177.7; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273.1; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393

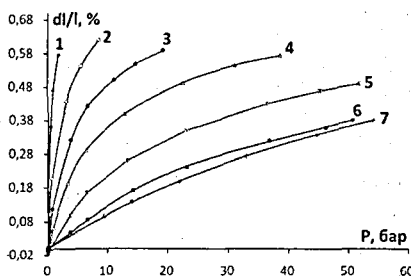


Рис. 5  
Зависимости адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции Хе, при температурах, К: 1 – 177.7; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273.1; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393

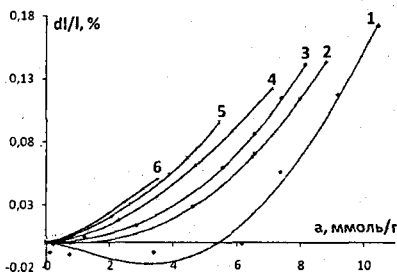


Рис. 6  
Зависимости адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции  $N_2$  при температурах, К: 1 – 177.7; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273.1; 5 – 313; 6 – 393. Сплошные линии – расчет по (4)

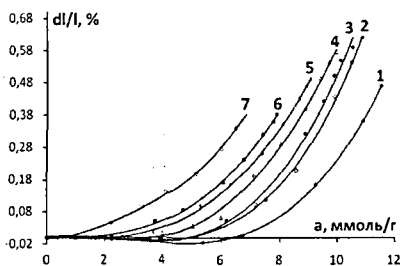


Рис. 7  
Зависимости адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК от адсорбции Хе при температурах, К: 1 – 177.7; 2 – 216.2; 3 – 243.3; 4 – 273.1; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393. Сплошные линии – расчет по (4)

Как следует из рис. 4-7, за исключением небольшой начальной области при  $p < 0.05$  МПа, адсорбционно-стимулированная деформация адсорбента АУК положительна и плавно растет с увеличением давления в исследуемом температурном интервале. При одном и том же давлении, адсорбционная деформация падает с ростом температуры. При давлениях ниже 0.05 МПа адсорбционная деформация может быть как положительной, так и отрицательной.

При низких температурах с ростом давления, а, следовательно, и адсорбции, адсорбент сначала сжимается, а затем расширяется. Стоит отметить, что для исследованных систем значения максимальных величин расширений значительно превосходят величины сжатия. Например, при 177.7 К и 6 МПа максимальное расширение при адсорбции  $N_2$  примерно в 25 раз превосходит сжатие, а при адсорбции ксенона – в 40 раз.

Сжатие твердого тела является следствием проявления сил взаимодействия адсорбированных молекул с противоположными стенками микропор. Однако с ростом заполнения объема микропор, уменьшается среднее расстояние между адсорбированными молекулами и нарастают силы отталкивания, что приводит к значительному расширению адсорбента. С ростом температуры область начального сжатия адсорбента постепенно сужается и при  $\sim 350$  К целиком переходит в область положительных деформаций, т.е. адсорбент расширяется во всей области заполнения адсорбционного пространства микропор.

При температурах около 353 К в области давлений 0...0.02 МПа наблюдается первоначальное резкое расширение адсорбента на 0.002 %. Вероятно, оно вызвано ослаблением связей между слоями углерода в шелевидных порах адсорбента при увеличении температуры. В результате, первые молекулы, попадая в пору, «стягивают» ближайшие слои, что приводит к нарушению баланса сил в твердом теле, и увеличению расстояния между последующими слоями. В макроскопическом плане это приводит к расширению твердого тела. Дальнейшее расширение АУК с ростом адсорбции метана, вероятно, связано с увеличением внутреннего давления в адсорбате с ростом адсорбции в микропорах и увеличением сжимаемости пористого твердого тела с ростом температуры.

Зависимости адсорбционной деформации АУК при адсорбции азота, кислорода, криптона и ксенона схожи между собой во всем интервале изменения параметров адсорбционного равновесия.

Согласно (1), для корректного расчета дифференциальных теплот адсорбции в области высоких давлений необходимо определить  $(\partial v(a)/\partial a)_T$ , которая учитывает деформацию адсорбента при адсорбции в изотермических условиях. Принимая деформацию адсорбента изотропной, эту производную легко вычислить, имея зависимости адсорбционной деформации от адсорбции анализируемого газа рис.6 и 7. Для этого необходимо перейти от относительной линейной деформации к объемной деформации:

$$\frac{dV}{V} = 3 \frac{dl}{l} \quad (2)$$

Как следует из рис. 6 и 7, наибольших значений искомая производная достигает в области высоких заполнений.

Для описания адсорбционной деформации АУК от адсорбции ксенона, криптона, кислорода и азота использовали обобщенный потенциал межмолекулярного взаимодействия Букингема (2):

$$\Phi(R) = -\sum_i A_{i-a} \sum_j \frac{1}{(|r_j^{(i)} - r|)^6} - \sum_i B_{i-a} \sum_j \frac{1}{(|r_j^{(i)} - r|)^8} + C e^{-\left(\sum_i D_{i-a} \sum_j |r_j^{(i)} - r|\right)} \quad (3)$$

где  $A_{i-a}$ ,  $B_{i-a}$ ,  $C$  и  $D_{i-a}$ , представляют собой константы;  $r_j^{(i)}$ ,  $r$  - радиус-векторы, определяющие положение взаимодействующих частиц.

При дифференцировании выражения (3) по среднему расстоянию между центрами адсорбированных молекул и стенками микропор, можно получить выражение для средней силы, действующей на единичную микропору. Тогда выражая силу через деформацию и переходя от среднего расстояния в микропорах соответствующего взаимодействию «адсорбент – адсорбат» к адсорбции, получим выражение для относительной линейной деформации при адсорбции (4).

$$\frac{\Delta l}{l} = -A \times (1.54a + 1)^{7/3} - B \times (1.54a + 1)^{9/3} + C \times e^{-D(1.54a + 1)} \quad (4)$$

Здесь  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  – константы, связанные с силами притяжения и отталкивания.

Ввиду сложности учета всех сил, вызывающих деформацию адсорбента, в работе, для описания изменения размеров микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции исследованных газов нами использованы экспериментальные данные. Константы  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  находили методом Ньютона как устойчивые решения (4) при аппроксимации экспериментальных данных.

Как следует из рис. 6 и 7, расчет адсорбционной деформации АУК при адсорбции ксенона, криптона, кислорода и азота показал хорошее соответствие с экспериментом во всем температурном интервале.

Исследование, проведенное в Главе 5, показало, что при использовании подхода Бакаева учет неидеальности газовой фазы, неинертности адсорбента и крутизны изотермы приводит к появлению температурной зависимости

дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции, наиболее ярко проявляющейся в области высоких заполнений микропор, рис. 8 и 9. На рис. 8 и 9 в качестве примера представлены зависимости теплоты адсорбции от величины адсорбции  $K_t$  и  $X_e$  на адсорбенте АУК при различных температурах. Аналогичные зависимости получены и для адсорбции  $N_2$  и  $O_2$  на адсорбенте АУК.

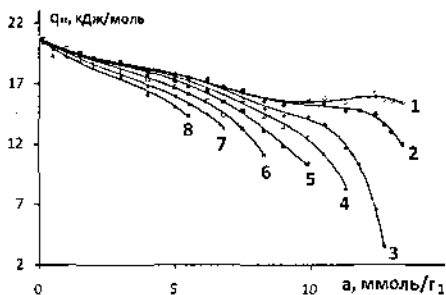


Рис. 8  
Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции  $K_t$  на микропористом адсорбенте АУК от адсорбции и температуры. Кривые: 1 – Сжимаемость  $\varepsilon(P) = 1$ ; 2 – 177.7К; 3 – 216.2К; 4 – 243.3К; 5 – 273.1К; 6 – 313К; 7 – 353К; 8 – 393К

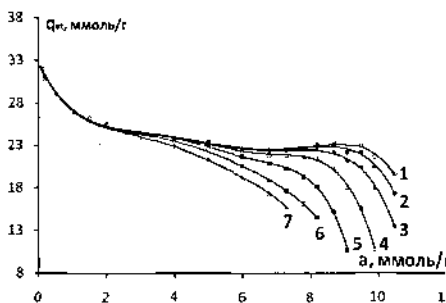


Рис. 9  
Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции  $X_e$  на микропористом адсорбенте АУК от величины адсорбции и температуры. Кривые: 1 – Сжимаемость  $\varepsilon(P) = 1$ ; 2 – 216.2К; 3 – 243.3К; 4 – 273.1К; 5 – 313К; 6 – 353К; 7 – 393К

Как показал расчет по уравнению (1), вклад каждого из факторов в температурную зависимость теплот адсорбции различен. Для данных систем наибольший вклад в температурную зависимость теплот адсорбции вносит неидеальность газовой фазы, вклад которой в области максимальных давлений составляет 20-25% для азота и кислорода и 30-35% для ксенона и криптона. Поправка на адсорбционную деформацию в исследуемом интервале изменения параметров составляет не более 2%. Суммарный учет всех факторов приводит к поправкам в теплоту адсорбции, достигающим 60% в области высоких давлений.

Для всех систем поведение кривых теплот адсорбции сходно.

Начальное падение теплоты адсорбции является следствием последовательного заполнения молекулами адсорбтива высокоэнергетических адсорбционных центров микропор активного угля.

Далее, после заполнения наиболее активных адсорбционных центров, падение теплоты в интервале средних заполнений замедляется, происходит заполнение объема микропор и нарастание энергии притяжения «адсорбат-адсорбат».

Дальнейший рост адсорбции приводит к резкому уменьшению среднего расстояния между адсорбированными молекулами в микропорах и смене сил притяжения на силы отталкивания. Нарастание энергии отталкивания, дающей отрицательный вклад в теплоту адсорбции, приводит к появлению максимума на кривой теплоты адсорбции и дальнейшему ее резкому падению. Аналогичные закономерности наблюдались также при адсорбции ксенона на микропористом углеродном адсорбенте ПАУ-10, полученном из полимера поливинилиденхлорида и обладавшем узким распределением пор по размерам, рис. 10. Подъем дифференциальной теплоты адсорбции при высоких заполнениях микропор связан с увеличением энергии притяжения «адсорбат-адсорбат» и возникновением адсорбционных ассоциатов в адсорбате.

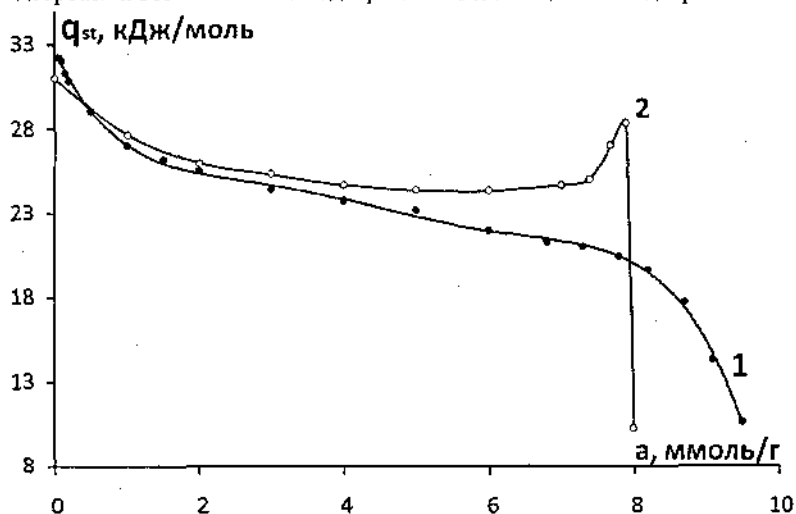


Рис.10

Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции Хе от величины адсорбции на микропористых углеродных адсорбентах АУК (кривая 1) и ПАУ-10 (2) при температуре 302 К

Как следует из рис. 10, несмотря на подобие поведения теплот адсорбции на сопоставляемых адсорбентах, начальная теплота адсорбции ксенона выше на адсорбенте АУК. Дальнейшее заполнение объема микропор происходит приблизительно при одинаковых величинах теплоты адсорбции, составляющих 23-25 кДж/моль. При высоких заполнениях микропор, адсорбция Хе в адсорбенте АУК на 20% больше, чем на адсорбенте ПАУ-10 и достигает  $\approx 10$  ммоль/г. При этом теплота адсорбции остается существенно выше, чем при адсорбции Хе на адсорбенте ПАУ-10. Такое поведение теплоты адсорбции является следствием различий структурно-энергетических характеристик адсорбентов: характеристической энергии адсорбции и удельного объема микропор адсорбентов. Как следует из рис. 10, величины теплот адсорбции Хе на адсорбентах АУК и ПАУ-10 при высоких заполнениях близки, однако

удельный объем микропор адсорбента ПАУ-10 составляет  $0.44 \text{ см}^3/\text{г}$ , что существенно меньше объема микропор адсорбента АУК –  $0.51 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Таким образом, полученные результаты указывают на существенную энергетическую неоднородность поверхности адсорбента АУК, приводящую к значительному повышению теплоты адсорбции ксенона в начальной области заполнения микропор.

В Главе 6 проведен анализ эффективности адсорбционного концентрирования азота, кислорода, криптона и ксенона на адсорбенте АУК. Показано, что кривые абсолютной эффективности ( $\Delta N$ ), являющейся разницей между абсолютным количеством газа, находящимся в единице объема баллона с адсорбентом ( $N_a$ ) и количеством газа в единице емкости того же баллона без адсорбента при тех же давлениях и температурах ( $N_g$ ), уравнение (5), для всех изученных систем имеют максимум, который с уменьшением температуры смещается в область более низких давлений. В качестве примера, значения абсолютной эффективности азота и ксенона предстали на рис. 11 и 12.

$$\Delta N = N_a - N_g \quad (5)$$

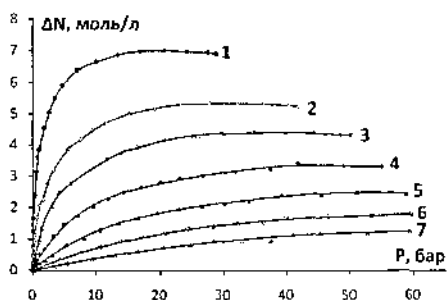


Рис. 11  
Зависимость абсолютной эффективности концентрирования  $N_2$ , на микропористом углеродном адсорбенте АУК от давления при температурах, К: 1-177.7; 2 – 216.2; 3 – 243.2; 4 – 273.1; 5 – 313; 6 – 353; 7- 393

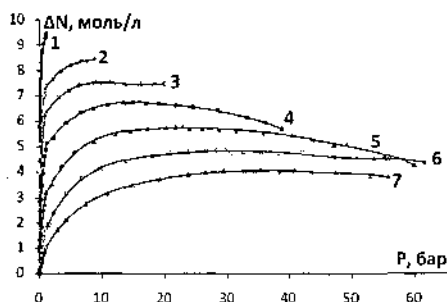


Рис. 12  
Зависимость абсолютной эффективности концентрирования Хе, на микропористом углеродном адсорбенте АУК от давления при температурах, К: 1-177.7; 2 – 216.2; 3 – 243.2; 4 – 273.1; 5 – 313; 6 – 353; 7- 393

Помимо абсолютных характеристик, эффективность адсорбционного аккумулярования можно оценить с помощью коэффициентов относительной эффективности, рассчитываемых как отношение количества вещества в

емкости с адсорбентом  $n_a$  к количеству вещества в емкости того же объема без адсорбента  $n_g$  при тех же условиях (6).

$$\eta = n_a/n_g \quad (6)$$

В качестве примера, на рис. 13 представлен график зависимости относительной эффективности для кислорода. Аналогичные зависимости получены и для других адсорбционных систем.

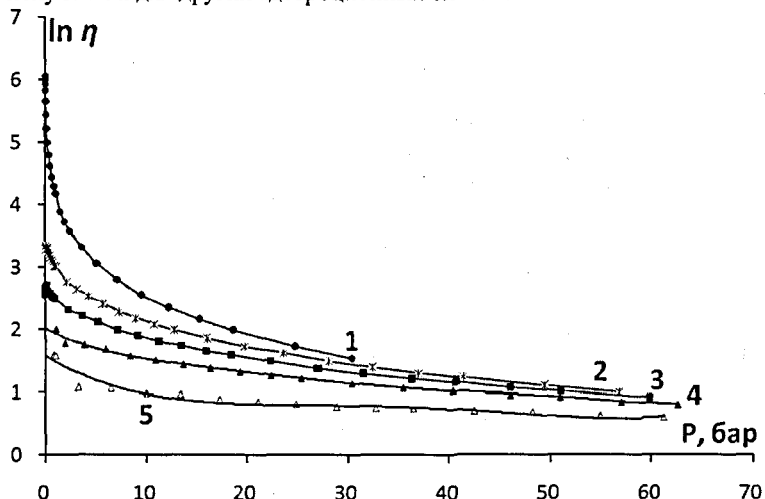


Рис. 13

Зависимость относительной эффективности аккумулярования  $O_2$ , на микропористом углеродном адсорбенте АУК от давления при температурах, К: 1- 177.7; 2 – 243.3; 3 – 273.1; 4 – 313; 5 - 393

Относительная эффективность падает с ростом давления, но повышается в изобарных условиях с понижением температуры, таблица 1.

Таблица 1.

Зависимость относительной эффективности концентрирования азота, кислорода, криптона и ксенона на микропористом углеродном адсорбенте АУК от давления при температуре 273.1 К.

Адсорбтив	1 бар	5 бар	10 бар	20 бар	50 бар
$N_2$	11	8	5.5	4.2	2.5
$O_2$	12	8	6.5	4.7	2.7
Kr	44	18	11.5	6.5	3.1
Xe	116	28	14	7	-

Из данных таблицы 1 следует, что во всем исследуемом интервале температур и давлений адсорбционное аккумулярование имеет существенное преимущество по сравнению с аккумулярованием в емкости того же объема без адсорбента при тех же условиях.



По результатам работы разработана технология системы рециклинга медицинского ксенона и созданы лабораторные образцы портативных аккумуляторов ксенона и кислорода.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование адсорбции ксенона, криптона, кислорода и азота на микропористом углеродном адсорбенте АУК, имеющем узкое распределение пор по размерам в интервале температур 177.7-393 К и давлений 1Па-6МПа и показано, что с ростом температуры изотермы адсорбции почти симбатно смещаются в область высоких давлений. Изостеры адсорбции исследованных газов остаются линейными во всех интервалах давлений и температур.

2. Проведен комплекс исследований адсорбционно-стимулированной деформации микропористого углеродного адсорбента АУК при адсорбции Хе, Kr, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в интервале температур 177.7-393 К и давлений 1Па-6МПа. Показано, что в области низких температур и величин адсорбции адсорбент ведет себя аналогичным образом - претерпевает сжатие ≈0.02%, которое сменяется расширением при адсорбции исследованных газов. Максимальные значения расширения ≈0.65% достигаются при адсорбции Хе.

3. Рассчитаны дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции Хе, Kr, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> с учетом неидеальности газовой фазы и инертности адсорбента. Показано, что в области высоких давлений учет неидеальности газовой фазы и инертности адсорбента приводит к появлению температурной зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции. Максимальные поправки достигают 50% для ксенона.

4. Из анализа абсолютной и относительной эффективности адсорбционного аккумуляирования ксенона, криптона, кислорода и азота на микропористом углеродном адсорбенте АУК, имеющем узкое распределение пор по размерам в интервале температур 177.7-393К и давлений 1Па- 6МПа выявлено, что наиболее предпочтительная область работы адсорбционных аккумуляторов приходится на область давлений до 50 бар. При этих давлениях, с одной стороны, наиболее существенно проявляются адсорбционные эффекты, а с другой, не требуется применения емкостей и арматуры высокого давления, что существенно упрощает и удешевляет конструкцию. По результатам работы разработана технология системы рециклинга медицинского ксенона и созданы лабораторные образцы портативных аккумуляторов ксенона и кислорода.

**Основные положения диссертационной работы изложены в работах:**

### Статьи:

1. Технические, экономические и анестезиологические основы рециклинга медицинского ксенона/ Н.Е.Буров [и др.]// Клиническая анестезиология и реаниматология. 2008. Т.5, № 3. С. 32-39.

2. Потапов С. В., Фомкин А. А., Сеницын В. А. Адсорбция диоксида углерода на микропористых углеродных адсорбентах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2009. № 4. С.1-4.

3. Адсорбция кислорода на микропористом углеродном адсорбенте АУК / С.В. Потапов [и др.]// Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2010. С. 178-184.

4. Адсорбция азота на микропористых адсорбентах в области повышенных давлений и сверхкритических температур/ С.В. Потапов [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Том 46, №5. С.519-523.

5. Адсорбция криптона на микропористых адсорбентах в области повышенных давлений/ С.В. Потапов [и др.]// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Том 46, № 6. С. 569–573.

6. Адсорбция ксенона на микропористых адсорбентах в области повышенных давлений/ С.В. Потапов [и др.]// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Том 46, № 6. С. 574–577.

#### **Тезисы:**

1. Исследование адсорбции кислорода и ксенона на цеолитах типа Е и Х / Ю.В. Никифоров [и др.]// Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции. Труды Всероссийского семинара. Иваново, Плес, 2006. С.8.

2. Потапов С.В., Никифоров Ю.В. Адсорбция бинарной смеси ксенон-кислород на активированных углях при анестезии // 13-я Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов. Тезисы докладов. Том 3. Издательский дом МЭИ. Москва. 2007. С. 155.

3. Потапов С.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. Адсорбция диоксида углерода на микропористых углеродных адсорбентах // Конференция молодых ученых «Физикохимия-2008». Тезисы докладов. Москва, 2008. С. 63.

4. Адсорбция азота на микропористом углеродном адсорбенте АУК/ С.В. Потапов [и др.]// XIII всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Тезисы докладов. Москва-Клязьма, 2009. С. 14.

5. Адсорбция кислорода на микропористом углеродном адсорбенте АУК / С.В. Потапов [и др.]// XIII всероссийский симпозиум «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». Тезисы докладов. Москва-Клязьма, 2009. С. 77.

6. Теплоты адсорбции азота и кислорода на микропористом углеродном адсорбенте АУК/ С.В. Потапов [и др.]// II международный симпозиум по сорбции и экстракции. Тезисы докладов. Владивосток. 2009. С. 112.

7. Адсорбция азота, кислорода, криптона и ксенона на микропористом углеродном адсорбенте в докритической и сверхкритической областях/ С.В. Потапов [и др.]// Конференция молодых ученых «Физикохимия-2009». Тезисы докладов. Москва, 2009. С. 11.

Подписано в печать: 09.04.11  
Объем: 1,5 усл.п.л.  
Тираж: 100 экз. Заказ № 787  
Отпечатано в типографии «Реглет»  
119526, г. Москва, пр-т Вернадского,39  
(495) 363-78-90; [www.reglet.ru](http://www.reglet.ru)