

Жунь Г.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КРИОСОСУДОВ АДсорбЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Возрастающие с каждым годом масштабы применения криогенных температур и ожиженных газов, потребовали решения важных проблем, связанных с использованием, транспортированием и длительным хранением больших количеств жидкого кислорода, азота, аргона, водорода и гелия с минимальными потерями. Для этого выпускаемые криогенные емкости, сосуды, криостаты и другие криоустройства стали изолировать (как в нашей стране, так и за рубежом) слоями экранно-вакуумной теплоизоляции (ЭВТИ), которая на калориметрических образцах характеризуется самыми низкими коэффициентами теплопроводности ($\lambda_{эф}$).

Однако на криоустройствах данные теплозащитные пакеты оказались неэффективными, так как имели в 11–13 раз более высокие коэффициенты теплопроводности в сравнении с калориметрическими значениями. Причины таких расхождений специалистам были непонятными, поскольку не существовали надежные экспериментальные методики и апробированные теоретические соотношения для исследования и анализа особенностей сложных многомерных процессов тепломассопереноса в сопряженных конструктивных элементах теплозащиты из пакетов ЭВТИ с целью разработки конструкций и технологий их совершенствования.

Пришли к мнению, что одной из причин низкого качества данной теплозащиты на криоустройствах является недостижение в ее слоях оптимального вакуума ($P_0 \leq 10^{-3}$ Па) из-за неэффективности их откачки (вследствие значительной толщины) вакуумным адсорбционным насосом, смонтированным на холодной стенке внутреннего резервуара. В связи с этим предложено в пакетах ЭВТИ использовать в качестве прокладок материалы с развитой поверхностью, что превращало их в дополнительные адсорбционные вакуумные насосы в теплозащитных слоях и способствовало получению более высокого вакуума. Значительный интерес при этом также представляет выяснение состава веществ, которые покрывают поверхность исходных изоляционных материалов и, таким образом, являются продуктами газоотделения при вакуумировании.

Сделано предположение, что все материалы, в том числе изоляционные, находящиеся в условиях окружающей среды, должны быть покрытыми адсорбированными слоями молекул H_2O , поскольку из всех компонентов воздуха они имеют наибольшую теплоту адсорбции (~ 50000 Дж/моль), которая в 3–4 раза превышает данную характеристику для основных компонентов воздуха – N_2 и O_2 [1]. Для проверки этого различные изоляционные, стеклопластиковые, конструктивные и адсорбционные материалы после хранения в условиях окружающей среды вакуумировались при температуре 294 К в течение $\tau_b = 5$ суток на специальной установке [2]. Затем в течение трех суток при аналогичной температуре данные материалы насыщались парами H_2O из специальной емкости. Далее исследуемые материалы снова вакуумировались $P(\tau_b)$. Проведенные после этого сравнения показали удовлетворительное согласие (с точностью 2–3 %) между данными зависимостями $P(\tau_b)$ и полученными для исходных материалов после хранения их в условиях окружающей среды. Из этих результатов установлено, что в условиях окружающей среды поверхность всех материалов покрывается адсорбированными слоями молекул H_2O , поэтому при вакуумировании они будут являться ос-

новними продуктами газоотделения. Из данных результатов следует, что для улучшения условий вакуумирования внутренних слоев пакетов ЭВТИ на криососудах в качестве прокладок следует в них использовать материалы со значительной адсорбционной способностью к молекулам воды (α_m) и развитой удельной поверхностью S_y . Для выбора таких эффективных материалов необходимо было также разработать метод определения их удельной поверхности.

С данной целью проведен анализ существующих таких методик, широко используемых при исследовании и разработке новых катализаторов и адсорбентов для различных химико-технологических процессов [3–7]. Из него установлено, что наибольшее применение получили рентгеноструктурный способ, а также методики, основанные на определении параметра S_y по емкости молекул рабочих газов (аргона или азота) a_m в адсорбированном на поверхности материалов монослое. Они оказались сложными для применения и недостаточно обоснованными, требуют использования криогенных температур (жидкого азота), хроматографов и другой дорогостоящей аппаратуры.

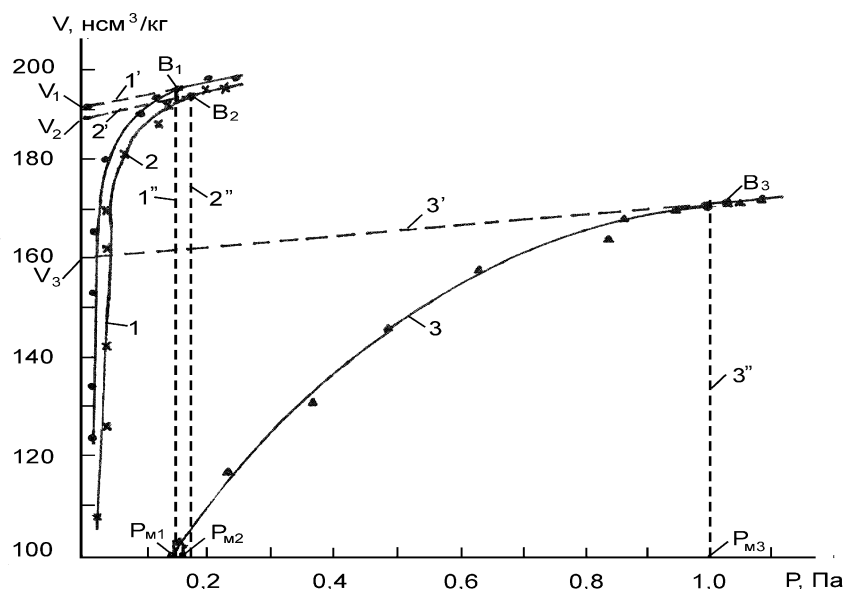


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции $V(P)$ молекул H_2O на поверхности изоляции УСНТ-10:

- 1, 2, 3 – изотермы адсорбции при температурах 278, 294 и 350 К, соответственно;
- 1', 2', 3' – продление спрямленных участков изотерм адсорбции $V(P)$, полученные после точек B_1, B_2 и B_3 , до пересечения их с осью (V) для определения емкости молекул H_2O V_1, V_2 и V_3 в адсорбированном монослое при температурах 278, 294 и 350 К, соответственно;
- 1'', 2'' и 3'' – перпендикуляры от точек B_1, B_2 и B_3 к оси давления (P) для определения давления молекул H_2O в заполненном монослое P_{m1}, P_{m2} и P_{m3} при температурах 278, 294 и 350 К, соответственно;
- точки B_1, B_2 и B_3 , соответствующие заполнению молекулами H_2O монослоя на поверхности материала при температурах 278, 294 и 350 К, соответственно

В связи с этим принято решение об определении удельной поверхности для исследуемых изоляционных материалов по более простой методике – по емкости молекул H_2O в заполненном на их поверхности монослое. При этом емкости a_m для молекул H_2O на материалах следовало находить из изотерм адсорбции. Далее на примере двух прокладочных изоляционных материалов ЭВТИ-7 и УСНТ-10 опишем выбранную методику определения их удельной поверхности.

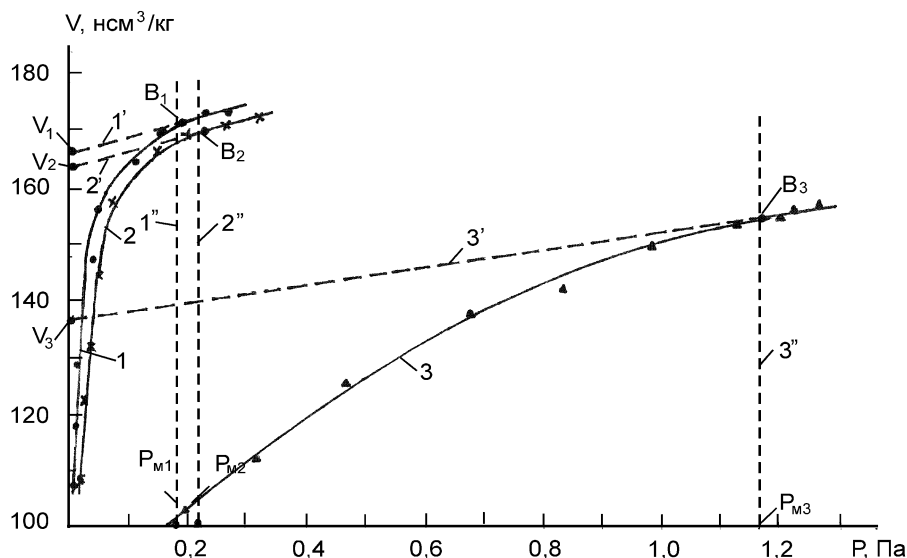


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции $V(P)$ молекул H_2O на поверхности изоляции ЭВТИ-7: 1, 2, 3 – изотермы адсорбции при температурах 278, 294 и 350 К, соответственно; остальные обозначения аналогичны представленным на рис. 1

Изотермы адсорбции для молекул H_2O на исследуемых материалах измеряли на экспериментальной установке, описанной в работе [8]. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

Анализ полученных результатов показывает, что на всех изотермах адсорбции $V(P)$ образуются изломы, обозначенные (согласно [6, 7]) точками B_1 , B_2 и B_3 . Они свидетельствуют об окончании заполнения молекулами H_2O монослоя на поверхности материалов при определенных температурах и давлениях P_{M1} , P_{M2} и P_{M3} . Продление спрямленных участков изотерм адсорбции $V(P)$, образующихся после точек B_1 , B_2 и B_3 до пересечения с осью (V) позволило определить (согласно [6, 7]) емкости молекул H_2O в заполненном на поверхности изоляций монослое V_1 , V_2 , V_3 при температурах эксперимента. Полученные таким образом объемы, а также величина давления P_1 , P_2 и P_3 для молекул H_2O в заполненном монослое представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Адсорбционная емкость (V) молекул H_2O в заполненном монослое на поверхности изоляций УСНТ-10 и ЭВТИ-7 при различных температурах и соответствующих им давлениях (P)

| Изоляция | Параметры | Температура | | | |
|----------|----------------------------|-------------|-------|-------|-------|
| | | 275 К | 278 К | 294 К | 350 К |
| УСНТ-10 | V , нсм ³ /кг | 188 | 187 | 183 | 154 |
| | P , Па | 0,15 | 0,16 | 0,17 | 0,98 |
| ЭВТИ-7 | V , нсм ³ /кг | 163 | 162 | 158 | 131 |
| | P , Па | 0,2 | 0,2 | 0,21 | 1,15 |

Примечание к табл. 1. Представленные в табл. 1 данные для изотерм адсорбции молекул H_2O при 275 К на рис. 1 и 2 не показаны, так как они практически совпадают с результатами изотерм адсорбции для 278 К.

Из результатов табл. 1 следует, что объемы V адсорбированных молекул H_2O в заполненном монослое на поверхности изоляций при 294 К лишь на 2–3 % меньше в сравнении с аналогичными характеристиками, полученными при температурах 275 и 278 К. Емкость молекул H_2O в монослое на изоляции при 350 К оказалась значительно ниже (на 18–19 %). Из данных результатов установлено, что уже при комнатной температуре (294 К) для молекул H_2O в адсорбированном монослое достигается плотная упаковка. Это позволяет по измеренному объему V для молекул H_2O в монослое при 294 К определять удельные поверхности материалов S_y по известному соотношению [6]:

$$S_y = V \cdot \omega_o \cdot N, \quad (1)$$

где ω_o – посадочная площадка для молекул H_2O в заполненном на поверхности материалов монослое; N – число Авогадро.

Рассчитанные по уравнению (1) с использованием результатов табл. 1 удельные поверхности для исследуемых изоляций представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Удельные поверхности изоляций (S_y), определенные по емкости молекулы H_2O в заполненном при различных температурах монослое

| Изоляция | Удельная поверхность изоляций $S_y, \text{ м}^2/\text{кг}$ | | | |
|----------|--|-------|-------|-------|
| | 275 К | 278 К | 294 К | 350 К |
| УСНТ-10 | 656 | 652 | 639 | 537 |
| ЭВТИ-7 | 568 | 565 | 551 | 458 |

Сравнение удельных поверхностей S_y для исследуемых материалов, рассчитанных из объемов молекул H_2O в монослое V при 294 К показывает, что изоляция УСНТ-10 характеризуется на ~19 % большим значением данного параметра в сравнении с ЭВТИ-7. Это обуславливается использованием в структуре прокладки УСНТ-10 нитей из углеродных адсорбционных материалов. В результате в пакете ЭВТИ с данными прокладками достигается на ~30 % снижение давления газов и теплопроводности.

Таким образом показано, что одним из способов совершенствования тепловых характеристик пакетов ЭВТИ на различных криоустройствах является разработка для них композиционных материалов с повышенной удельной поверхностью S_y и адсорбционной способностью к продуктам газоотделения.

Литература

1. Справочник по физико-техническим основам криогеники. Под ред. проф. М.П. Малкова. – М.: Энергомаш. – 1985. – 432 с.
2. Жунь Г.Г. Исследование десорбционно-диффузионных процессов вакуирования и газоотделения материалов // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – Харьков: ННЦ ХФТИ. – 1998. – №1(2). – С. 22–30.
3. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. – Изд-во Моск. университета. – 1990. – 398 с.
4. Технология катализаторов. Под ред. И.П. Мухленова. – Изд-во «Химия». – 1979. – 328 с.

5. Галимов Ж.Ф., Дубинина Г.Г., Масачутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Изд-во «Химия». – 1973. – 190 с.

6. Кальцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Изд-во «Химия». – 1976. – 512 с.

7. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. – Минск: Изд-во «Наука и техника». – 1977. – 248 с.

8. Жунь Г.Г. Разработка эффективного адсорбционно-десорбционного способа разделения газовых смесей на модульном адсорбере // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2002.– №1. – С. 22–29.

УДК 536.21; 536.48

Жунь Г.Г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ КРІОПОСУДІВ АДСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ

В статті описано розроблений метод визначення питомої поверхні ізоляційних матеріалів по ємності молекул H_2O в адсорбованому на них моношару при кімнатній температурі. Встановлено, що використання в теплозахисті на різних кріопосудах та кріосистемах прокладкових ізоляційних матеріалів із розвиненою поверхнею і адсорбційними властивостями до продуктів газовідділення з них забезпечує зменшення в пакеті ЄВТІ тиску газів та коефіцієнтів теплопровідності.

Zhun G.G.

STUDY OF SURFACE OF INSULATING MATERIALS FOR CRYOVESSELS BY ADSORPTION METHOD

The paper describes developed by us technique to determine specific surface of insulating materials by accounting total volume of H_2O molecules adsorbed within monolayer on their surface at room temperature. It is shown that usage of the insulating materials with developed surface and good adsoption of gases emitted by them as separators within heat shielding in various cryovessels and cryosystems provides reduction of the gas pressure and heat conductivity factor in a thermal superinsulation packet.