Глазнев Иван Сергеевич. Динамика поглощения воды в зерне и слое сорбентов CaCl2/силикагель и CaCl2/оксид алюминия : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 Новосибирск, 2006 143 с. РГБ ОД, 61:07-2/233

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Институт катализа им. Г.К. Борескова

На правах рукописи

Глазпев Иван Сергеевич

ДИНАМИКА ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ В ЗЕРНЕ И СЛОЕ СОРБЕНТОВ

СаСуСИЛИКАГЕЛЬ И СаС12/ОКСИД АЛЮМИНИЯ

02.00.04. - Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научные руководители:

Д.Х.Н.

Аристов Юрий Иванович

Д.Х.Н.

Когтог Игорь Валентинович

Новосибирск - 2006

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Список принятых в тексте обозначений 7

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9

1.1. Кинетика сорбции в пористой среде 9

1.1.1. Массо- и теплоперенос в пористой среде 10

1.1.2. Механизмы диффузии в пористой среде 14

1.1.3. Математическое моделирование кинетики сорбции 19

(а) Изотермическая сорбция в линейных системах 20

(б) Неизотермическая сорбция 26

1.2. Особенности селективных сорбентов воды (ССВ) 27

1.2.1. Свойства массивной системы «CaCh - Н2О» 29

1.2.2. Свойства системы «CaCh/силикагель - Н2О» 33

1.2.3. Свойства системы «CaCh/оксид алюминия-НгО» 36

1.2.4. Влияние соли на массоперенос в порах силикагеля и оксида алюминия 33

Заключение ...43

ГЛАВА И. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 44

2.1. Материалы и реактивы 44

2.1.1. Приготовление зерен «CaCh в мезопористойматрице» 45

2.1.2. Приготовление слоев «CaCh в мезопористой матрице» 46

2.2. Экспериментальные методики 47

2.2.1. Измерение характеристик пористой структуры 48

2.2.2. Измерение кинетики сорбции зернами 48

2.2.3. Моделирование кинетических кривых 51

2.2.4. Измерение распределения воды в слое в процессе сорбции методом !НЯМР-

томографии 52

2.2.5. Измерение температуры слоя в процессе сорбции 56

2.2.6. Измерение распределения воды в слое в процессе сорбции методом у-

просвечивания 57

2.2.7. Измерение изотерм сорбции 60

ГЛАВА HL КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ В ЗЕРНЕ 61

3.1. Сорбент «СаС^/силикагель» 61

3.1.1. Влияние размера зерна 61

3.1.2. Влияние температуры 69

3.1.3. Влияние содержания CaCh 74

3.2. Сорбент «СаСЬ/оксид алюминия» 81

3.3. Силикагель Fuji Davison RD 90

ГЛАВА IV. ДИНАМИКА СОРБЦИИ ВОДЫ В СЛОЕ 97

4.1. Сорбент «СаСЬ/силкагель» 97

4.1.1. Влияние размера мезопор исходных частиц сорбента 100

4.1.2 Влияние содержания связующего 102

4.1.3 Влияние размера зерен слоя ...106

4.2. Сорбент «СаСЪ/оксид алюминия» 108

4.2.1. Влияние содержания связующего 111

4.2.2. Влияние размера зерен слоя 117

4.2.3. Влияние содержания CaCh 119

4.2.4. Влияние давления паров воды 125

4.3. Оптимальная структура пор слоя 128

ВЫВОДЫ 132

Благодарности 133

ЛИТЕРАТУРА 134

Выводы

1. **Тер м о грав им етр иче с ким методом в диапазоне Т = ЗОч-ТО^С и РН20 = 6ч-8 0 мбар изучены изотермическая и неизотермическая кинетики сорбции паров воды единичными зернами композитных сорбентов «СаСІ; /силикагель КСК» и «СаСЬ/оксид алюминия» с содержанием соли 5ч-34 масс.%. Для сорбентов на основе силикагеля показано, что кинетику можно удовлетворительно описать диффузионной моделью, при этом основным механизмом транспорта воды является Кнудсеновская диффузия. Оказалось, что коэффициент диффузии воды в порах не зависит от температуры и содержания СаСЬ и его среднее значение равно (3.3** ± **0.8)' 10'7 м2/с. Замедление процесса сорбции в присутствии соли, по-видимому, обусловлено частичной блокировкой пор солыо. Показано, что по скорости сорбции воды композитные сорбенты не уступают силикагелю Fuji Davison RD, который в настоящее время используют в адсорбционных холодильниках и тепловых насосах.**
2. **Для композитов на основе оксида алюминия показано, что при малых временах кинетика сорбции воды определяется Кнудсеновской диффузией, а при больших может существенно замедляться протеканием реакции воды с дисперсной солью. Вклад этой реакции увеличивается с ростом содержания соли (от 7 до 29 масс.%) и уменьшением температуры (с 70 до 34°С). В диффузионном режиме рассчитан коэффициент диффузии воды в порах D=(2.0 ± 0.7) 10’7 м2/с, значения которого свидетельствуют о блокировке части пор солью. Для «СаСІ2 /оксид алюминия» исследовано сорбционное равновесие с парами воды в диапазоне 7ч-29 масс.%.**
3. **Методами \*Н ЯМР томографии и у-просвечивания изучена динамика поглощения воды в компактном слое исследованных сорбентов в широком диапазоне влагосодержаний (0-0.35 г/г). Показано, что относительный вклад диффузионных сопротивлений в макро- и мезопорах можно контролируемо изменять, варьируя на стадии синтеза размер исходных зерен сорбента, количество связующего и соли. Это позволяет целенаправленно осуществлять переход из режима сорбции, лимитируемого диффузией в межзеренном пространстве слоя, к режиму, лимитируемому диффузией в зерне.**

**Для первого режима измерен эффективный коэффициент диффузии воды в слое «СаСЬ /оксид алюминия» (содержание соли 24 масс.%, связующего - 20 масс.%), который монотонно падает с (8±3) Ю'10 м2/с до (0.55+0.05)- Ю'10 м2/с при уменьшении равновесного влагосодержания с 0.21 г/г до 0.09 г/г. На основе проведенного анализа сделаны рекомендации по синтезу слоя композитного сорбента, состав и свойства которого оптимальны для достижения в адсорбционном холодильнике удельной мощности до 1 кВт/кг.**